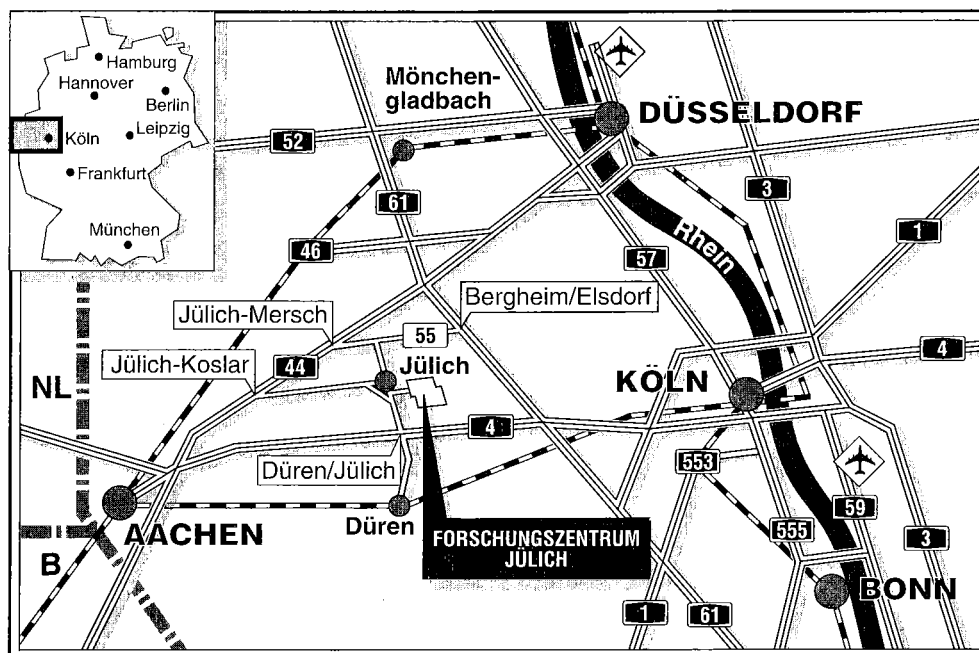


Institut für Energieverfahrenstechnik

**Die Temperaturabhängigkeit elektrischer
Eigenschaften von Festelektrolyten und
elektrochemischer Reaktionen**

Simin Krause



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3128

ISSN 0944-2952

Institut für Energieverfahrenstechnik Jül-3128

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Die Temperaturabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Festelektrolyten und elektrochemischer Reaktionen

Simin Krause

Abstract

The electrical properties of electrolytes and the electrochemical behavior of the electrode - electrolyte interface were investigated experimentally and theoretically using liquid and solid electrolytes of identical composition. The polyhydrates $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ and $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ are acid components which solidify in a type I clathrate structure consisting of a host lattice formed by the water molecules and anionic guest species. (NMR measurements showed that the protons are the mobile species in the clathrate system.) Using the FREECE-(Frozen Electrolyte Electrochemistry)-technique, it is possible to investigate experimentally the electrical and electrochemical behavior of such systems in a wide range of temperatures.

Impedance measurements using a two electrode system $\text{Au} / \text{electrolyte} / \text{Au}$ were performed to determine the conductivity and dielectric constant of the electrolyte and the interfacial double layer capacity. The double layer capacity of the electrode - electrolyte interface decreases with temperature and shows no discontinuity at the melting point, indicating that the structure of the interface is the same in the liquid and in the solid state. The conductivity of the clathrate hydrates shows an Arrhenius type behavior while the activation energies vary between 0.5 eV and 0.7 eV in the solid state, depending on the electrolyte used. Between 80 K and 120 K , a deviation from the Arrhenius law is observed and the deuterated perchloric acid exhibits a lower conductivity than the protonated. The isotope effect increases with decreasing temperature and shows a tendency towards saturation at very low temperatures. The static dielectric constant of the clathrate hydrates $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ and $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ decreases with temperature. The limiting value at very low temperatures is $\epsilon_H = 10$ in the protonated and $\epsilon_D = 5.3$ in the deuterated hydrate.

The hydrogen evolution reaction was investigated at the interface $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ in the temperature range between 133 K and 300 K . Semilogarithmic current potential curves show a linear behavior at all temperatures. For a fixed temperature and overpotential, the isotope effect shows that the current density in the protonated case is more than a factor of 10 higher than in the deuterated case.

The charge transfer coefficient α decreases with temperature. α is smaller for D_2 evolution than for H_2 evolution at any temperature. The activation energies $E_a(\text{H}_2)$ and $E_a(\text{D}_2)$ increase slightly with increasing overpotential. The logarithm of the

preexponential factors shows a linear dependence on the overpotential with positive slopes.

Due to the preexponential factor and the values of the slopes of the current potential curves, the hydrogen evolution reaction at the Ag - electrolyte interface is considered to follow the Volmer - Heyrovsky mechanism.

The conductivity behavior and the behavior of the current density at the electrode - electrolyte interface are determined by the proton transfer from a donator (H_3O^+ in both cases) to an acceptor (H_2O in the bulk electrolyte, adsorbed H at the interface electrode - electrolyte). The proton transfer is theoretically described with an expression for the transition probability between donator and acceptor containing an activation and a tunneling mechanism. Local modes of the water molecules nearest to the donator and acceptor lead to a favorable position for the proton transfer. Symmetric modes between the donator and acceptor reduce the transfer distance and lead to a change in the potential barrier, resulting in tunneling of the proton.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Clathratsysteme	6
2.1. Clathrat I-Struktur	7
2.2. Clathrat II-Struktur	13
2.3. Semi-Clathrate	14
3. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von elektrischen Eigenschaften des Festelektrolyten	15
3.1. Impedanzmessungen	17
3.2. Die Zelle Au/Elektrolyt/Au	21
3.2.1. Zelltyp A	21
3.2.2. Zelltyp B	22
3.3. Experimenteller Aufbau	24
3.4. Bestimmung der Zellkonstante	27
3.5. Experimentelle Ergebnisse	29
3.6. Auswertung der Impedanzmessungen	34
3.7. Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten	37
3.8. Diskussion der experimentellen Ergebnisse: Elektrische Eigenschaften von Festelektrolyten	45
4. Theoretische Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus	47
4.1. Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Übergangswahrscheinlichkeit	49
4.2. Diabatische Übergänge	52
4.2.1. Dielektrische Kontinuumsschwingungen	56
4.2.2. Lokale Schwingungen	59
4.2.3. Tunnelfaktor	61
4.3. Adiabatische Übergänge	66
4.4. Diskussion der theoretischen Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens	67

5. Die Temperaturabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Festelektrolyten.....	70
6. Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen.....	72
6.1. Untersuchungsmethoden	76
6.2. Die Zelle Ag / Elektrolyt.....	78
6.3. Die Referenzelektrode Au / AuOx	80
6.4. Experimenteller Aufbau	83
6.5. Experimentelle Ergebnisse	85
6.6. Auswertung der Strom / Spannungskurven.....	91
6.7. Diskussion der experimentellen Ergebnisse: Isotopeneffekt im Fall der Wasserstoffentwicklung bei tiefen Temperaturen.....	102
7. Theoretische Untersuchung der Wasserstoffentwicklung bei tiefen Temperaturen	109
7.1. Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Übergangswahrscheinlichkeit	112
7.2. Diabatische Übergänge.....	113
7.2.1. Lokale Schwingungen	116
7.2.2. Tunnelfaktor	117
7.2.3. Mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven.....	120
7.3. Diskussion: Theoretische Beschreibung der Kinetik für die Wasserstoffentwicklung.....	129
8. Die Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen.....	131
9. Gesamtmodell.....	133
Literatur	137
Symbolliste	143

1. Einleitung

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Die erzeugte Gleichspannung liegt i.a. bei Werten $\leq 1V$ pro Zelle. Der Brennstoff, der Träger der chemisch gespeicherten Energie ist, wird der Zelle kontinuierlich zugeführt. Als Brennstoffe dienen zum einen wasserstoffhaltige Gasgemische, die auf der Anodenseite zugeführt werden, und andererseits sauerstoffhaltige Gasgemische, die auf der Kathodenseite zugeführt werden. Die Reaktionsprodukte müssen aus der Zelle abgeführt werden. Die wesentlichen Bestandteile einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle sind die Anode (Minus-Pol), an der Wasserstoff oxidiert wird, die Kathode (Plus-Pol), an der Sauerstoff reduziert wird und der sie voneinander trennende Elektrolyt. Die Elektroden müssen eine gute elektronische Leitfähigkeit besitzen, gasdurchlässig sein und undurchlässig für den Elektrolyten. Der Elektrolyt muß ionenleitend und gasdicht sein.

An der Grenzschicht treffen drei Phasen aufeinander: die elektronenleitende Elektrode, der ionenleitende Elektrolyt und das zugeführte Gas. An der anodenseitigen Grenzschicht wird der Wasserstoff elektrochemisch zu Protonen oxidiert. Die dabei frei werdenden Elektronen fließen von der Anode über die externe Last zur Kathode. In der Zelle fließt z.B. bei einem protonenleitenden Elektrolyten der Ionenstrom von der Anode zur Kathode. Dort wird der Sauerstoff reduziert und reagiert mit den Protonen des Elektrolyten zu Wasser. Die im Brenngas gespeicherte chemische Energie der Gesamtreaktion $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ wird direkt in elektrische Arbeit und Reaktionswärme überführt.

Um die elektrischen Eigenschaften des Elektrolyten und das elektrochemische Verhalten an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt besser zu verstehen, werden in dieser Arbeit experimentelle und theoretische Untersuchungen an Modellsystemen für die in Brennstoffzellen zum Einsatz kommenden Festelektrolyten durchgeführt. Wenig beachtete, aber trotzdem sehr wichtige Parameter bei der Untersuchung elektrochemischer Reaktionen sind die Temperatur und der Phasenzustand (flüssig oder fest) des Elektrolyten.

Als Modellsysteme für Festelektrolyte sind die Säuren $HClO_4 \cdot 5.5 H_2O$, $DClO_4 \cdot 5.5 D_2O$ und $HBF_4 \cdot 5.75 H_2O$ besonders geeignet. Sie bilden im festen Zustand Clathrathydrate (Kapitel 2) aus und weisen eine hohe Leitfähigkeit auf. Magnetische Kernresonanzspektroskopie an $HClO_4 \cdot 5.5 H_2O$ zeigt, daß die Protonen beweglich in dem Clathratsystem sind [1].

Die FREECE (Frozen Electrolyte Electrochemistry)-Technik [2] ermöglicht es, elektrochemische Untersuchungen sowohl am flüssigen als auch am festen Elektrolyten durchzuführen. Mit der elektrochemischen Zelle in einem Kryostaten werden dabei mit erstarrtem Elektrolyten Messungen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Diese Technik bietet den Vorteil, daß man sowohl spezielle Tieftemperatureffekte wie quantenmechanisches Tunneln als auch den Einfluß der Verfestigung des Elektrolyten auf das elektrochemische Verhalten untersuchen kann.

In einer früheren Arbeit [3] wurden mit Hilfe von elektrischen Impedanzmessungen die elektrischen Eigenschaften im Zwei-Elektrodensystem $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ im Frequenzbereich von 1 bis 10^5 Hz und im Temperaturbereich 4.2 K bis 300 K untersucht. Die Analyse der Impedanzdaten mittels des äquivalenten elektrischen Kreises zeigte, daß man die Impedanz der Zelle je nach Frequenzbereich durch einen rein ohmschen oder einen rein kapazitiven Bereich beschreiben kann. Die Analyse dieser Daten lieferte das temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten. Für sehr niedrige Temperaturen verschob sich die ohmsche Komponente im Widerstandsspektrum zu Frequenzen kleiner als 1 Hz , d.h. außerhalb des bis jetzt untersuchten Bereichs.

In dieser Arbeit wird eine neue Zelle vorgestellt und Impedanzmessungen an dem Zwei-Elektrodensystem $\text{Au} / \text{Elektrolyt} / \text{Au}$ mit den Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich 300 K bis 10 K und im Frequenzintervall $f = 10^{-4} \text{ Hz}$ bis 10^5 Hz durchgeführt (Kapitel 3) [4].

Experimentell ergaben sich Hinweise darauf, daß die Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen konstant und temperaturunabhängig wird. Um diesen Effekt hinsichtlich eines möglichen Protonentunnelmechanismus zu untersuchen, werden analoge Messungen an $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O} / \text{Au}$ durchgeführt (Kapitel 3).

In dieser Arbeit werden auch theoretische Untersuchungen zu den experimentellen Resultaten durchgeführt. Die Analyse der experimentellen Leitfähigkeitsdaten erfolgt im Rahmen der Theorie für Protonentransferreaktionen in kondensierter Materie [5, 6]. Die Leitfähigkeit wird mit Hilfe einer Übergangswahrscheinlichkeit für homogene Protonentransferreaktionen zwischen lokalisierten Zuständen in der Clathratstruktur berechnet, dabei stellt das H_3O^+ -Ion den Protonendonator und H_2O den Akzeptor dar. Die Leitfähigkeit wird als Funktion der Temperatur für verschiedene Aktivierungs- und Tunnelmechanismen untersucht und mit den experimentellen Daten im Hinblick auf den Isotopeneffekt verglichen (Kapitel 4) [7].

In Kapitel 5 werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Festelektrolyten und den homogenen Ladungstransfer zusammengefaßt.

Anhand der Redoxreaktion $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ und der Anwendung der FREECE-Technik konnte gezeigt werden, daß die Untersuchung elektrochemischen Verhaltens auch im festen Elektrolyten möglich ist [2]. Dies ermöglichte die Erweiterung des Temperaturbereichs für die Untersuchung elektrochemischer Kinetik an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt. Experimentelle Arbeiten, die die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung z.B. an Kupfer-, Gold- und Silberelektroden untersuchten, folgten [8].

In dieser Arbeit wird die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in den Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven im Bereich von Raumtemperatur bis 133 K gemessen (Kapitel 6) und auf das Auftreten eines Isotopeneffektes hin untersucht.

Die experimentellen Strom / Spannungsdaten der Wasserstoffentwicklung in der Halbzelle Ag / Elektrolyt werden halblogarithmisch für konstante Temperaturen aufgetragen. Aus den Steigungen der Kurven lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik ziehen. Eine zweite Möglichkeit der Auswertung beschreibt den Einfluß der Temperatur auf den Strom bei konstanten Spannungen und liefert Aussagen über den Aktivierungsmechanismus der Reaktion (Kapitel 6).

Die theoretische Beschreibung der experimentellen Strom / Spannungsdaten (Kapitel 7) erfolgt ebenfalls im Rahmen der Theorie für Protonentransferreaktionen in kondensierter Materie [5, 6].

In Analogie zur theoretischen Berechnung der Leitfähigkeit (Kapitel 4) kann die Stromdichte mit einer Übergangswahrscheinlichkeit für eine heterogene Protonentransferreaktion zwischen einem Donator (H_3O^+) und einem Akzeptor (adsorbiertes Wasserstoffatom auf der Metallelektrode) berechnet werden.

In Kapitel 8 werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen und den heterogenen Ladungstransferprozeß zusammengefaßt.

In Kapitel 9 erfolgt eine abschließende Diskussion der experimentellen und theoretischen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Festelektrolyten und elektrochemischer Reaktionen in Bezug auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede.

2. Clathratsysteme

Die Definition der Clathratsysteme geht auf Powell [9] zurück. Clathrate bestehen aus der strukturellen Kombination zweier Substanzen, wobei eine Molekülsorte ein Wirtsgitter mit einer Käfigstruktur ausbildet und die zweite Substanz von ihnen umschlossen wird.

Neben den Gashydraten, die dieser Definition der Clathrate entsprechen, unterscheidet man noch die Alkylammoniumsalzhydrate und die Alkylaminhydrate. Der folgende Überblick über die Clathrathydrate und dazu verwandte Strukturen lehnt sich an die Arbeiten von Davidson [10] und Jeffrey [11] an.

Die gemeinsame Grundlage aller Clathrathydrate ist die tetraedrische Struktur der Wassermoleküle, die zu einem Wirtsgitter auskristallisieren, das im atomaren Bereich Gastmoleküle umschließt. Dabei dürfen diese Gastmoleküle keine starke Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung besitzen, und ihr Van der Waals-Durchmesser muß kleiner sein als der Van der Waals-Durchmesser der leeren Käfige.

In der Natur können sich Gashydrate z.B. in Erdgaspipelines bei niedrigen Temperaturen ausbilden. Es gibt verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für Clathrathydrate. Sie können zur Entsalzung von Wasser, zur Fraktionierung von Gasen und Flüssigkeiten, zur Konzentrierung wäßriger Lösungen, zur Lagerung und zum Transport explosiver oder leicht flüchtiger Gase benutzt werden. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der dielektrischen Eigenschaften polarer Moleküle können Clathratsysteme auch zur Temperaturmessung benutzt werden.

Kohlendioxid bildet bei der Reaktion mit Wasser die Clathratstruktur aus. Dieser Effekt kann zur Reduzierung des CO_2 -Gehalts in der Atmosphäre ausgenutzt werden. Es besteht die Möglichkeit, das CO_2 in Form von Clathraten auf dem Meeresboden zu lagern, da dort die notwendigen Bedingungen wie hoher Druck, niedrige Temperaturen und eine im Vergleich zu den CO_2 -Clathraten niedrigere Dichte des Meerwassers vorhanden sind [12].

Die Struktur der Clathrathydrate weist Analogien zu Eis, Zeoliten und Silikaten auf, da sowohl H_2O als auch SiO_2 dreidimensionale Gitter auf der Grundlage einer tetraedrischen Struktur aufbauen können. Die Vierfachkoordinierung der Sauerstoffatome über Wasserstoffbindungen ist in den Clathrathydraten nicht so regelmäßig wie in hexagonalem und kubischem Eis.

Die zwei grundlegenden Kristallstrukturen I und II der Clathrathydrate wurden 1951 / 1952 von Von Stackelberg und Müller [13], von Claussen [14] und von Pauling und Marsh [15] bestimmt.

2.1. Clathrat I-Struktur

Die Clathrat I-Struktur besteht aus einer kubischen Elementarzelle (Abb. 2.1.1) mit der Gitterkonstanten $a \approx 12 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$. Das Wirtsgitter der Clathrat I-Struktur (Abb. 2.1.2) setzt sich aus Käfigen mit den mittleren Radien $\bar{r} = 3.91 \text{ \AA}$ und $\bar{r} = 4.33 \text{ \AA}$ zusammen, die von Wassermolekülen gebildet werden. An den Eckpositionen und im Zentrum (zweifache Position a der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$) der kubischen Elementarzelle (Abb. 2.1.1) befinden sich die Zentren der kleineren Käfige ($\bar{r} = 3.91 \text{ \AA}$), die aus zwölf fünfeckigen Flächen (Notation: $[5^{12}]$) (Abb. 2.1.3) gebildet werden, wobei die Eckpunkte der Flächen durch die Sauerstoffatome bestimmt sind. Auf den Seitenflächen der kubischen Elementarzelle (sechsfache Position d der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$) befinden sich die Zentren der Käfige mit dem mittleren Radius $\bar{r} = 4.33 \text{ \AA}$, die aus zwölf pentagonalen und zwei hexagonalen Flächen (Notation: $[5^{12}6^2]$) (Abb. 2.1.4) gebildet werden, wobei die Eckpunkte der Flächen durch die Sauerstoffatome bestimmt sind. Die durch die großen Käfige verlaufenden Symmetrieachsen stehen dabei jeweils im 90° -Winkel zueinander.

Die Tetrakaidekaheder $[5^{12}6^2]$ teilen die zwei hexagonalen und acht ihrer zwölf pentagonalen Flächen mit anderen großen Käfigen (Abb. 2.1.2). Die verbleibenden vier pentagonalen Flächen teilen sie mit den pentagonalen Dodekahedern $[5^{12}]$, wobei diese kleineren Käfige $[5^{12}]$ nicht in direktem Kontakt zueinander stehen.

In den pentagonalen Dodekahedern $[5^{12}]$ können sich Gastmoleküle oder Anionen mit einem Durchmesser bis zu $5 \text{ \AA}$ aufhalten. In den Tetrakaidekahedern $[5^{12}6^2]$ kann der Durchmesser der Gastmoleküle bis zu $5.9 \text{ \AA}$ betragen. Die Zusammensetzung der idealen

Einheitszelle lautet $6X \cdot 2Y \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$, wobei X die Gastmoleküle in den $[5^{12}6^2]$ -Käfigen und Y die Gastmoleküle in den $[5^{12}]$ -Käfigen bezeichnet.

Die Clathrat I-Struktur wird beispielsweise von Ar, K, Xe, O_2 , N_2 , Cl_2 , BrCl , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 gebildet. Die größten Moleküle, die diese Struktur ausbilden können, sind CHF_3 oder CH_3CHF_2 mit der Strukturformel $6X \cdot 46\text{H}_2\text{O}$.

Die Gruppe um Mootz [16] zeigte mit Hilfe von Röntgenbeugung, daß die Säurehydrate $\text{HPF}_6 \cdot 7.67 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ unterhalb des Schmelzpunktes die Clathrat I-Struktur ausbilden.

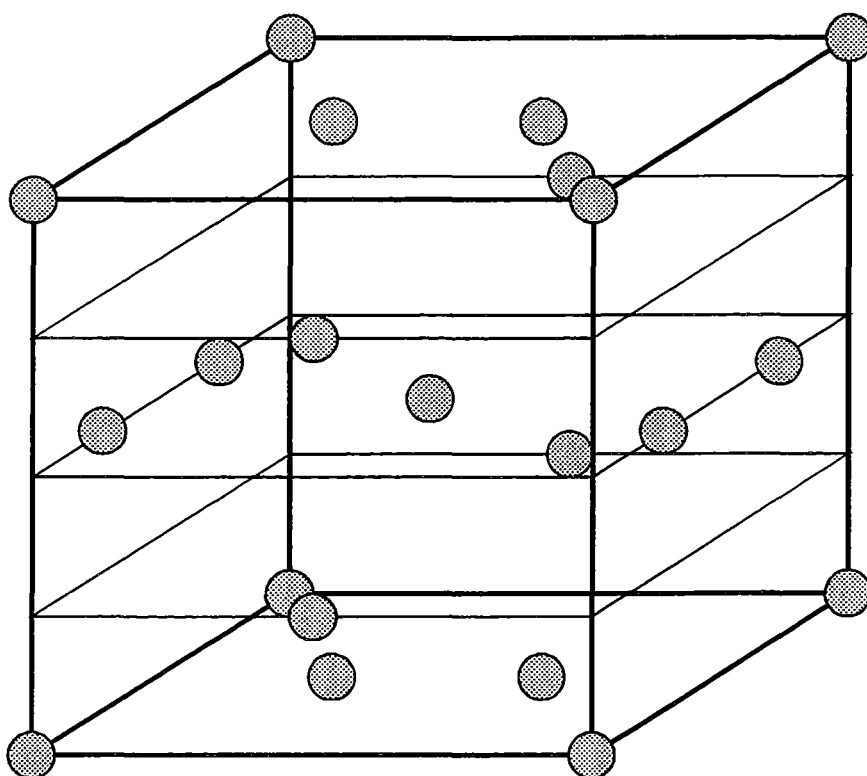


Abb. 2.1.1.
Die kubische Elementarzelle $Pm\bar{3}n$ mit der Gitterkonstanten 12 Å. (Die Kugeln geben die Positionen der Anionen bzw. Gastmoleküle an.)

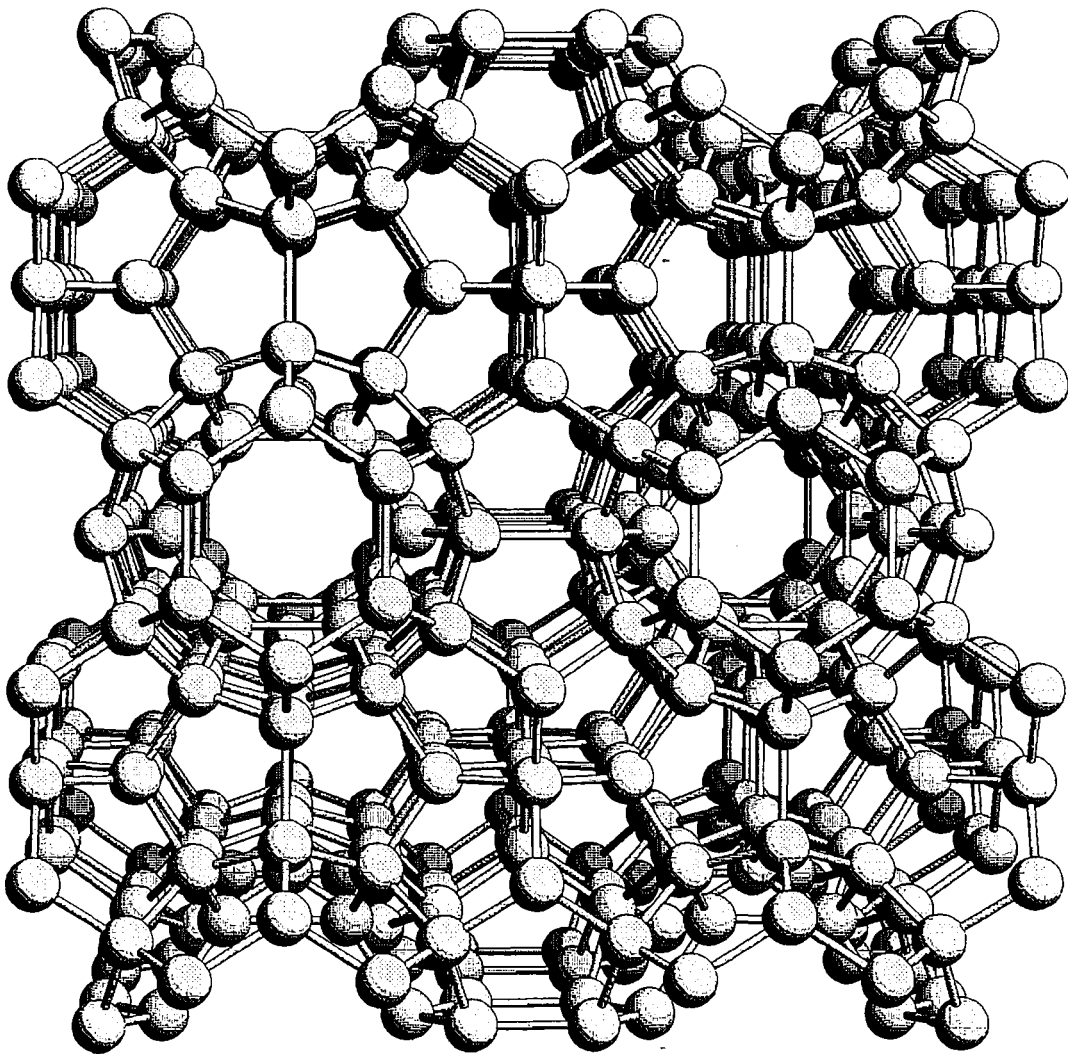


Abb. 2.1.2.

Die Clathrat-I-Struktur setzt sich zusammen aus Tetrakaidekahedern $[5^{12}6^2]$ und pentagonalen Dodekahedern $[5^{12}]$.

Abb. 2.1.3.
Pentagonaler
Dodekaheder
[5¹²].

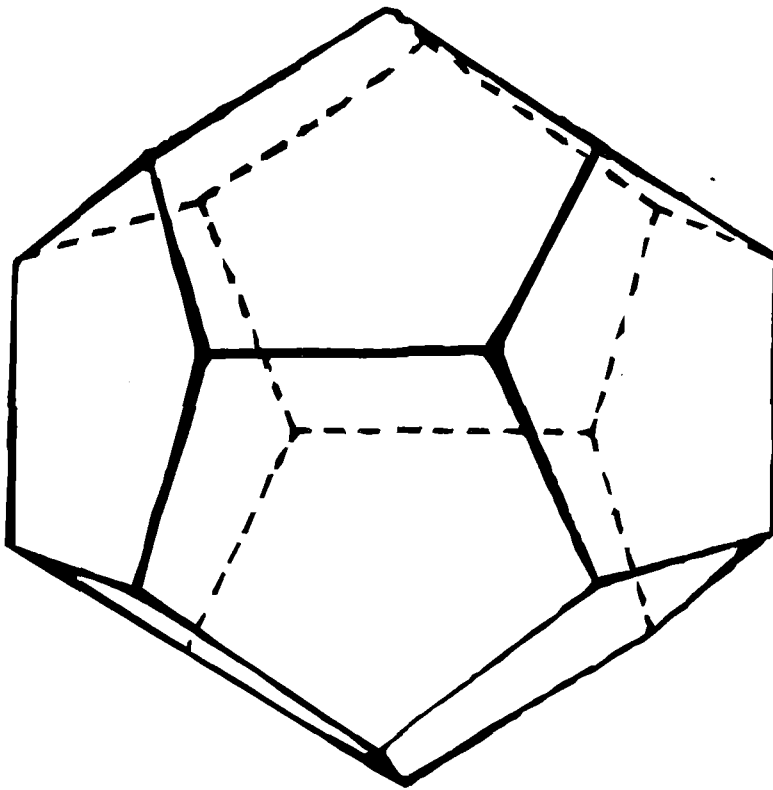
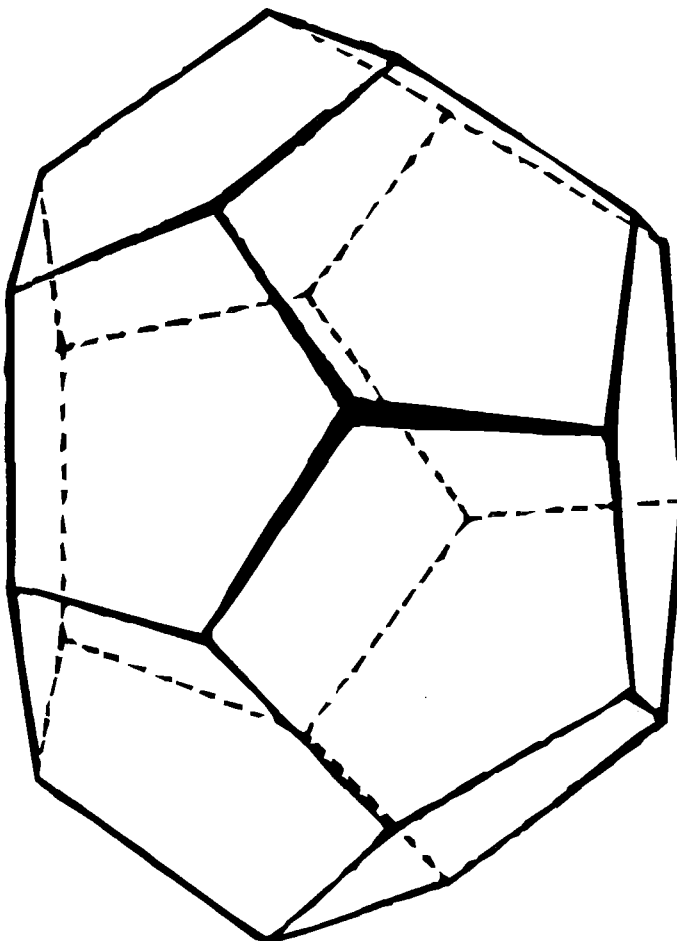


Abb. 2.1.4.
Tetrakaideka-
heder [5¹²6²].



Die wässrige Tetrafluorborsäure $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ bildet eine ideale Einheitszelle aus. Die kubische Elementarzelle enthält im Mittel acht BF_4^- -Anionen, die alle großen $[5^{12}6^2]$ und kleinen $[5^{12}]$ Käfige besetzen. Die Clathrat I-Struktur der Säuren $\text{HPF}_6 \cdot 7.67 \text{ H}_2\text{O}$ besteht pro Einheitszelle aus 46 Wassermolekülen, wobei nur die sechs Tetrakaidekaheder mit Anionen besetzt sind.

Die Clathrat I-Struktur der wässrigen Perchlorsäure $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ weist Defekte in der protonierten Wasserstruktur auf. Die Elementarzelle setzt sich aus 38.5 Wassermolekülen zusammen. Die möglichen Ortssymmetrien für die ClO_4^- -Anionen [11] zeigen, daß sie in dem Wirtsgitter sowohl die pentagonalen Dodekaheder $[5^{12}]$ als auch die Tetrakaidekaheder $[5^{12}6^2]$ besetzen können. Mootz et al. [16] führten Röntgenstrukturanalysen durch und erklärten die Defektstruktur in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ mit Unregelmäßigkeiten bei der Orientierung der ClO_4^- -Anionen, der Verteilung der Anionen zwischen $[5^{12}]$ - und $[5^{12}6^2]$ -Käfigen und der Abhängigkeit der Rotationsfreiheitsgrade von der Größe des besetzten Käfigs. Karelin [17] untersuchte die Struktur von $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ mit Infrarot- (Wellenlängenbereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) und Ramanspektren (Frequenzbreite $50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Für die Symmetrien des ClO_4^- -Anions fand er 7 Bänder, deren Anzahl sich verdoppeln sollte, falls beide Arten von Käfigen $[5^{12}]$ - und $[5^{12}6^2]$ besetzt sind. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Karelin ging daher davon aus, daß die ClO_4^- -Anionen nur die Tetrakaidekaheder besetzen.

Die Säuren $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{HPF}_6 \cdot 7.67 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ besitzen unterschiedliche Schmelzpunkte. Die wässrige Perchlorsäure $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ weist einen enantiotropen Phasenübergang bei $T = 165 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ [17] auf.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der Clathratsysteme wird in der folgenden Tabelle gegeben [16, 17].

	HClO₄·5.5 H₂O	HBF₄·5.75 H₂O	HPF₆·7.67 H₂O
Gitterkonstante	11.861 Å bei T = 193 K	11.744 Å bei T = 108 K	11.774 Å bei T = 111 K
Gitterstruktur	$Pm\bar{3}n$ [5 ¹²][5 ¹² 6 ²]		
Zusammensetzung der Einheitszelle	6X.1Y.38.5 H ₂ O	6X.2Y.46H ₂ O	6X.0Y.46H ₂ O
Anzahl der Anionen pro Elementarzelle	7 ClO ₄ ⁻	8 BF ₄ ⁻	6 PF ₆ ⁻
Größe der Anionen (Durchmesser Φ)	5.2 Å < Φ < 5.9 Å	Φ < 5.2 Å	Φ ≥ 5.9 Å
Schmelzpunkt	T = 228 K	T = 207 K	unterhalb Raumtemp
Phasenübergang hö- herer Ordnung	T = 165 K		
O-O Länge	2.48-2.49 Å		2.68 Å

Dabei bezeichnet X die Anionen in den Tetrakaidekahedern und Y die Anionen in den pentagonalen Dodekahedern.

Die deuterierte Perchlorsäure DClO₄·5.5 D₂O wurde bisher nicht direkt mit Röntgenbeugung untersucht. Sie weist jedoch die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung und den gleichen Schmelzpunkt auf wie HClO₄·5.5 H₂O. Die Käfige in der Clathrat I-Struktur werden von den Positionen der Sauerstoffatome bestimmt, so daß man davon ausgehen kann, daß auch die deuterierte Perchlorsäure DClO₄·5.5 D₂O die Clathrat I-Struktur ausbildet.

Mit Hilfe Magnetischer Kernresonanzspektroskopie konnte gezeigt werden, daß die Protonen in dem HClO₄·5.5 H₂O Gitter beweglich sind [1].

2.2. Clathrat II-Struktur

Die Clathrat II-Struktur der Gashydrate besteht aus einer kubischen Elementarzelle der Gitterkonstanten $a \approx 17 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $Fd3m$. Das Wirtsgitter der H_2O -Moleküle setzt sich aus pentagonalen Dodekahedern $[5^{12}]$, deren Zentren die Positionen c der Raumgruppe $Fd3m$ sind, und 16-flächigen Käfigen $[5^{12}6^4]$, deren Zentren die Positionen b der Raumgruppe $Fd3m$ sind, zusammen. Die Symmetrieachsen dieser Struktur werden durch die pentagonalen Dodekaheder $[5^{12}]$ bestimmt, wobei es zwei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten gibt: ABAB oder ABCABC. Explizite Erläuterungen zu dieser Struktur können [10, 11] entnommen werden.

Die Zusammensetzung der idealen Einheitszelle lautet $8X.16Y.136\text{H}_2\text{O}$, wobei X die Gastmoleküle in den $[5^{12}6^4]$ -Käfigen und Y die Gastmoleküle in den $[5^{12}]$ -Käfigen bezeichnet.

Die Clathrat II-Struktur wird z.B. von SF_6 und CBr_2F_2 gebildet. Die kleinsten Moleküle, die nur die Clathrat II-Struktur ausbilden können sind, CH_3I , C_3H_8 und CH_2Cl_2 . Diese Moleküle haben die stöchiometrische Zusammensetzung $8X.136\text{H}_2\text{O}$ und können die $[5^{12}]$ -Käfige nicht besetzen. Die größten Moleküle, die die Clathrat II-Struktur ausbilden können, sind die Zyklobutane, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ und CBr_2F_2 .

Dielektrische Untersuchungen und die Aufnahme Magnetischer Kernresonanzspektren zeigen eine hohe Rotationsbeweglichkeit der Gastmoleküle in den Clathrat I- und Clathrat II-Systemen [10].

Es gibt noch weitere Gruppen der Gashydrate, wobei hier jedoch nur die Clathrat III-Struktur und die Clathrat VII-Struktur erwähnt werden sollen [11]. Ein Beispiel für die Clathrat III-Struktur mit einer tetragonalen Elementarzelle und der stöchiometrischen Zusammensetzung $20X.10Y.172 \text{H}_2\text{O}$ ist Br_2 . Ein Beispiel für die Clathrat VII-Struktur ist das Hexahydrat der Hexafluorphosphorsäure $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das sich aus einem Wassergitter bestehend aus 14-flächigen Käfigen mit 6 quadratischen und 8 hexagonalen Seitenflächen zusammensetzt [4668]. Durch Magnetische Kernresonanzspektroskopie wurde gezeigt, daß sich die anionischen Gastmoleküle PF_6^- in einem kationischen Wirtsgitter $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ befinden. $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist die einzige Hydratstruktur, in der alle Sauerstoffplätze symmetrisch äquivalent sind.

2.3. Semi-Clathrate

Peralkyl-Ammonium und andere Salze bilden sogenannte Semi-Clathrate aus. Es handelt sich dabei um ionische Komplexe, wobei die Anionen durch Wasserstoffbindungen in das Wirtsgitter der Wassermoleküle eingebaut sind. Die grundlegende strukturelle Komponente dieser Clathrate ist das pentagonale Dodekahedron $\text{H}_{40}\text{O}_{20}$. Die vierfache Koordination der Sauerstoffatome bleibt erhalten, weist aber größere Abweichungen auf als in den Gashydraten.

3. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von elektrischen Eigenschaften des Festelektrolyten

Das Perchlorsäurehydrat $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ kann sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand bezüglich seiner elektrischen Eigenschaften untersucht werden [2]. Untersuchungen der Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit von der Temperatur zeigten, daß die Doppelschichtkapazität am Gefrierpunkt keine Diskontinuität aufweist. Dies deutet darauf hin, daß sich die Struktur des Elektrolyten an der Grenzfläche Elektrode / $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand nicht ändert [18]. Die Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{HPF}_6 \cdot 7.67 \text{H}_2\text{O}$ weisen eine zueinander ähnlich hohe Leitfähigkeit auf, die auf die Clathratstruktur zurückgeführt werden kann [3], [19]. Sie sind daher als Modellsysteme für Festelektrolyte geeignet. Aus dem Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und der Aufnahme von Magnetischen Kernresonanzspektren (NMR) im Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (Gefrierpunkt bei $T = 228 \text{ K}$) im Temperaturbereich von 140 K bis 300 K folgte, daß Protonen die beweglichen Ladungsträger in dem Clathratsystem sind [1].

Die elektrischen Eigenschaften: Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit Hilfe von Impedanzmessungen im Frequenzbereich von 1 bis 10^5 Hz an dem Zwei-Elektrodensystem $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ für Temperaturen zwischen 4.2 K und 300 K untersucht [3]. Für die Dielektrizitätskonstante wurde bei Temperaturen kleiner als 80 K ein Grenzwert von $\varepsilon \cong 11$ gefunden. Die Leitfähigkeit konnte im Bereich von Raumtemperatur bis 130 K experimentell bestimmt werden und zeigte drei Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Bei Temperaturen kleiner als 130 K konnten die Leitfähigkeitsdaten nur aus Simulationen der Impedanzspektren für den ohmschen Widerstand bestimmt werden. Aus den simulierten Ergebnissen wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen sehr klein wird.

Um die Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen direkt bestimmen zu können, wurde in dieser Arbeit eine neue Zelle mit sehr kleiner Zellkonstante entwickelt und die Impedanzspektren bis zu einer Frequenz von 0.1 mHz aufgenommen. Es wurden die Systeme $\text{Au} / \text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ und $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Unterhalb von 120 K zeigte sich eine deutliche

Abweichung vom Arrheniusverhalten, was durch einen Protonentunnelmechanismus erklärt werden kann.

Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Messungen mit $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O} / \text{Au}$ durchgeführt. Der Einfluß des Isotopeneffektes wurde bezüglich der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten untersucht [4].

3.1. Impedanzmessungen

Die Impedanzspektroskopie ist als dynamische Methode zur Untersuchung elektrochemischer und elektrischer Größen geeignet. Sie hat gegenüber Pulsmethoden den Vorteil, daß die Frequenzabhängigkeit bestimmter Zellenkomponenten mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes analytisch dargestellt werden kann. In diesem Kapitel werden die Definition der Impedanz und grundlegende Eigenschaften erläutert [20,21], die bei den Messungen in Kapitel 3.5 und 3.6 benutzt werden.

In Wechselstromkreisen können der Strom i und die Spannung ΔU jeweils über ein Produkt aus einer Amplitude und einer sinusförmigen Phasenfunktion beschrieben werden (Abb. 3.1.1.).

$$\Delta U = \Delta U_{\max} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.1)$$

$$i = i_{\max} \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) \quad (3.2)$$

Zwischen dem Strom i und der Spannung ΔU besteht eine Phasenverschiebung mit dem Winkel ϕ .

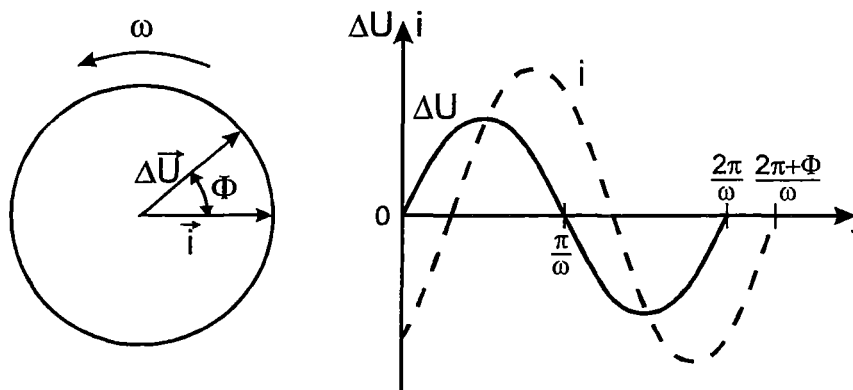


Abb. 3.1.1.
Phasendiagramm für Wechselspannung und Wechselstrom bei einer Frequenz ω .

Legt man das Wechselspannungssignal $\Delta \vec{U}$ an einen Widerstand R an, so erhält man zwischen Wechselspannung $\Delta \vec{U}$ und Wechselstrom $\vec{i}$ den Phasenwinkel $\phi = 0$. Es gilt das Ohmsche Gesetz:

$$\vec{i} = \frac{\Delta \vec{U}}{R} \quad (3.3)$$

Ersetzt man den Widerstand durch einen Kondensator der Kapazität C , so gilt für die Ladung auf dem Kondensator

$$Q = C \cdot \Delta U \quad (3.4)$$

Den Strom i erhält man durch Differenzieren der Ladung nach der Zeit t :

$$i = \frac{dQ}{dt} = C \cdot \frac{d\Delta U}{dt} \quad (3.5)$$

Mit Gleichung (3.1) ergibt sich zwischen dem Wechselnungssignal ΔU und dem Wechselstrom i ein Phasenwinkel $\phi = \pi/2$.

$$i = \frac{\Delta U_{\max}}{1/\omega \cdot C} \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.6)$$

Zur Vereinfachung können das Wechselnungssignal und das Wechselstromsignal in komplexer Schreibweise dargestellt werden.

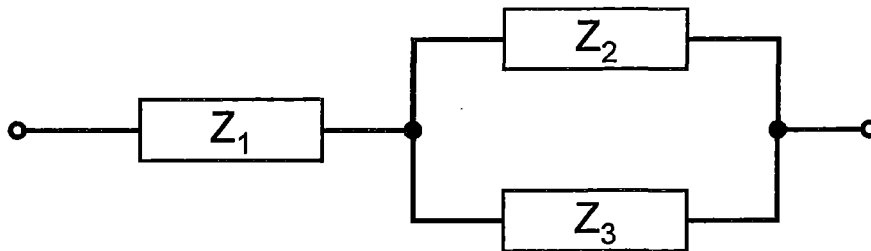
$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_{\max} \cdot \exp(j\phi) \\ i &= i_{\max} \cdot \exp(j\phi) \end{aligned} \quad \text{mit } j = \sqrt{-1} \quad (3.7)$$

Die Impedanz Z wird über das Verhältnis

$$Z = \frac{\Delta U}{i} \quad (3.8)$$

definiert.

Die Gesamtimpedanz Z eines Systems aus drei verschiedenen Impedanzen



ergibt sich zu

$$Z = Z_1 + \left(\frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

Für eine Serienschaltung aus einem Widerstand R und einem Kondensator mit der Kapazität C ergibt sich z.B.

$$Z = R - j \frac{1}{\omega \cdot C} \quad (3.10)$$

mit dem Phasenwinkel ϕ

$$\tan \phi = \frac{1}{\omega \cdot R \cdot C} \quad (3.11)$$

Legt man an eine elektrochemische Zelle ein sinusförmiges Spannungssignal an, so kann man eine frequenzabhängige Impedanz messen. Dabei ist zu beachten, daß der untersuchte Frequenzbereich möglichst groß gewählt wird, d.h. sechs oder sieben Frequenzdekaden überschreitet (z.B. von 10^{-2} Hz bis 10^5 Hz). Außerdem ist zu berücksichtigen, daß es im experimentellen Aufbau zu Störungen der Impedanzmessungen, z.B. durch Streukapazitäten der Kabelzuleitungen, besonders bei hohen Frequenzen kommen kann.

In den Kapiteln 3.5 und 3.6 werden die Impedanzmessungen zur Bestimmung elektrischer Eigenschaften des Systems Elektrode/Elektrolyt/Elektrode benutzt. Die Auftragung des gemessenen Impedanzspektrums kann z.B. in Nyquistplots ($-\text{Im } Z$ in Abhängigkeit von $\text{Re } Z$, Abb. 3.1.2) oder in Bodeplots (Abb. 3.1.3) erfolgen. In Bodeplots werden halblogarithmisch der Betrag der Impedanz $|Z|$ und der Phasenwinkel ϕ in Abhängigkeit von der Frequenz f aufgetragen.

Das Impedanzverhalten der untersuchten Zelle (Elektrode/Elektrolyt/Elektrode) kann über ein Ersatzschaltbild, bestehend aus Kondensatoren und Widerständen, simuliert werden. Das Ersatzschaltbild liefert ein Stromsignal mit gleicher Amplitude und Phase wie die reale Zelle. Die Auswertung der in Kap. 3.5 vorgestellten gemessenen Impedanzspektren erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms EQUIVALENT CIRCUIT 4.51 von B. Boukamp [22].

Als Beispiel wurde das Impedanzspektrum für eine Parallelschaltung aus einem Widerstand $R = 10^9 \Omega$ und einer Kapazität $C = 10^{-10} F$ (Abb. 3.1.2) im Frequenzbereich von $5 \cdot 10^{-2}$ Hz bis $5 \cdot 10^3$ Hz mit diesem Programm simuliert. In Abb. 3.1.3 ist das Impedanzspektrum im Nyquistplot und in Abb. 3.1.4 im Bodeplot dargestellt.

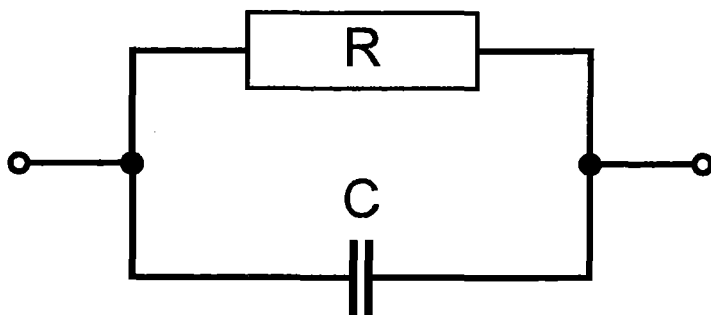


Abb. 3.1.2.
Ersatzschaltbild für die
Parallelschaltung von
 $R = 10^9 \Omega$ und
 $C = 10^{-10} F$.

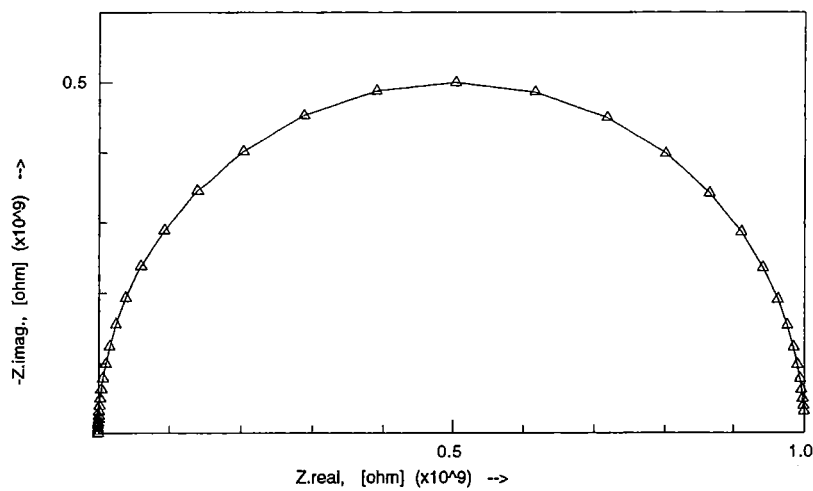


Abb. 3.1.3.
Nyquistplot ($-\text{Im } Z$
in Abhängigkeit
von $\text{Re } Z$) für die
Parallelschaltung
von $R = 10^9 \Omega$ und
 $C = 10^{-10} F$.

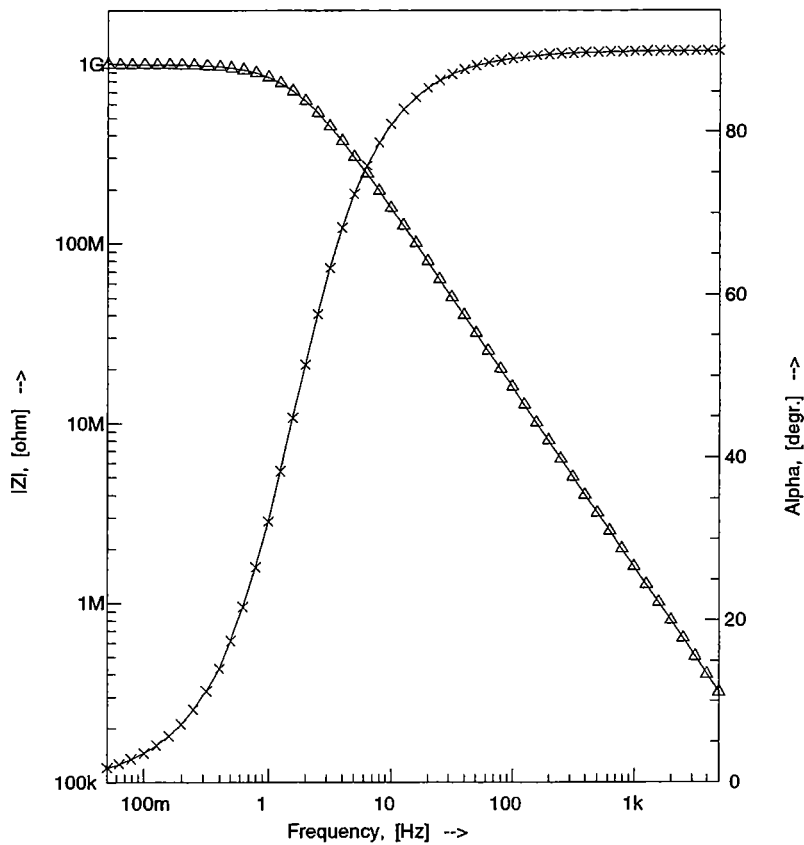


Abb. 3.1.4.
Bodeplot für die
Parallelschaltung
von $R = 10^9 \Omega$ und
 $C = 10^{-10} F$. Die
Dreieckssymbole
bezeichnen den
Betrag der Impe-
danz (linke Ach-
se), die Kreuze
den Phasenwinkel
(rechte Achse).

3.2. Die Zelle Au/Elektrolyt/Au

Es wurden verschiedene Zwei-Elektrodenanordnungen mit unterschiedlichen Zellkonstanten hergestellt und Impedanzmessungen an den Zellen $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O} / \text{Au}$, $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O} / \text{Au}$ und $\text{Au} / \text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O} / \text{Au}$ durchgeführt. Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurden folgende Chemikalien benutzt: HClO_4 (suprapurum Merck), HBF_4 (purum Fluka), D_2O (99,8% D Alfa Products) und DClO_4 (99% D-Sigma-Aldrich).

3.2.1. Zelltyp A

Die Elektroden bestanden aus Quarzplättchen der Dicke 0.1 cm, Breite 0.8 cm und Höhe 3.7 cm. Auf die Quarzplättchen wurde eine Goldschicht der Dicke 1000 Å gesputtert (Abb. 3.2.1 a).

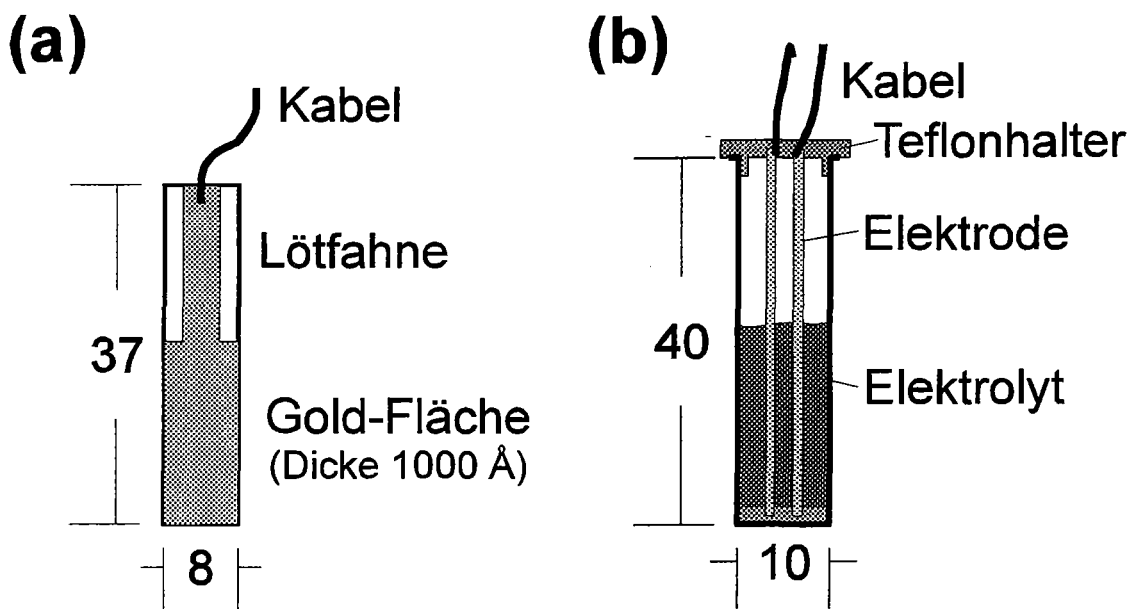


Abb. 3.2.1. Zelltyp A: Zelle mit Elektrodenabstand in der Größenordnung von mm. (a) Quarzelektrode, (b) Zelle

Zwei dieser Elektroden wurden gegenüber voneinander in Teflonhaltern montiert. Dort konnten Abstände von 0.5 mm , 1 mm und 1.5 mm eingestellt werden (Abb. 3.2.1 b). Die mit Gold besputterten Elektroden wurden vor den Messungen in kochendem Reinstwasser (SG Reinstwassersystem RS 40 EZ) von organischen Verunreinigungen gesäubert und anschließend mit den benutzten Säuren gespült. Die Teflonhalterung mit den Elektroden wurde in eine Quarzküvette gebracht, in denen sich die zu untersuchenden Säuren $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{ H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{ D}_2\text{O}$ befanden.

3.2.2. Zelltyp B

Um die Impedanzmessungen an der Zelle Au / Elektrolyt / Au auch in einem Temperaturbereich unterhalb 130 K durchführen zu können, wurde ein neues Zelldesign mit einem deutlich verringerten Abstand zwischen den Goldelektroden entwickelt.

Die Elektroden (Abb. 3.2.2 a) bestanden aus Quarzplättchen der Höhe 3.7 cm , Breite 0.8 cm und Dicke 0.1 cm . Auf beiden Seiten der Quarzplättchen befand sich ein 0.1 cm breiter Streifen, auf den ein Abstandshalter aufgebracht wurde, der folgende Eigenschaften besitzen sollte: die Dicke der Schicht soll in der Größenordnung von μm liegen, die Schicht soll gut auf Quarz haften und säurebeständig sowie nicht elektrisch leitend sein. Es wurden zwei verschiedene Abstandshalter benutzt. Siliziumdioxidpulver (SiO_2) mit Korngrößen kleiner als $50\text{ }\mu\text{m}$ wurde im Naßpulverspritzverfahren [23] aufgetragen und anschließend gesintert. Bei einem anderen Elektrodensatz wurde auf die beiden Randstreifen Aluminiumoxid (Al_2O_3) mit der Schichtdicke $4.5\text{ }\mu\text{m}$ aufgesputtert. Anschließend wurden die Elektroden mit einer Goldoberfläche der Höhe 2.5 cm , Breite 0.6 cm und Dicke 1000 Å besputtert. An die Goldoberfläche schloß sich eine Lötfläche (Breite 0.2 cm , Höhe 1.2 cm) an.

Alternativ dazu wurde eine weitere Elektrodenart aus einer Keramik (MACOR, eine Mischung aus SiO_2 , MgO , Al_2O_3) mit den gleichen Maßen wie bei den Quarzplättchen hergestellt. Der mittlere 0.6 cm breite Streifen wurde ausgeschliffen, so daß zu beiden Seiten ein 0.1 cm breiter und $50\text{ }\mu\text{m}$ hoher Rand übrig blieb. Die Plättchen wurden wiederum mit Gold der Dicke 1000 Å besputtert.

Für die Impedanzmessungen wurde jeweils ein Elektrodenpaar benutzt, wobei die Elektroden an ihrer unteren Kante (1 mm breiter, goldfreier Streifen) durch einen Teflonring zusammengehalten wurden (Abb. 3.2.2 b). Nach dem unter 3.2.1 für den Zelltyp A beschriebenen Reinigungsverfahren wurde die Anordnung (zwei Elektroden

und Teflonring) in eine Quarzküvette mit dem zu untersuchenden Elektrolyt gebracht, so daß sich zwischen die Elektroden ein Säurefilm schob.

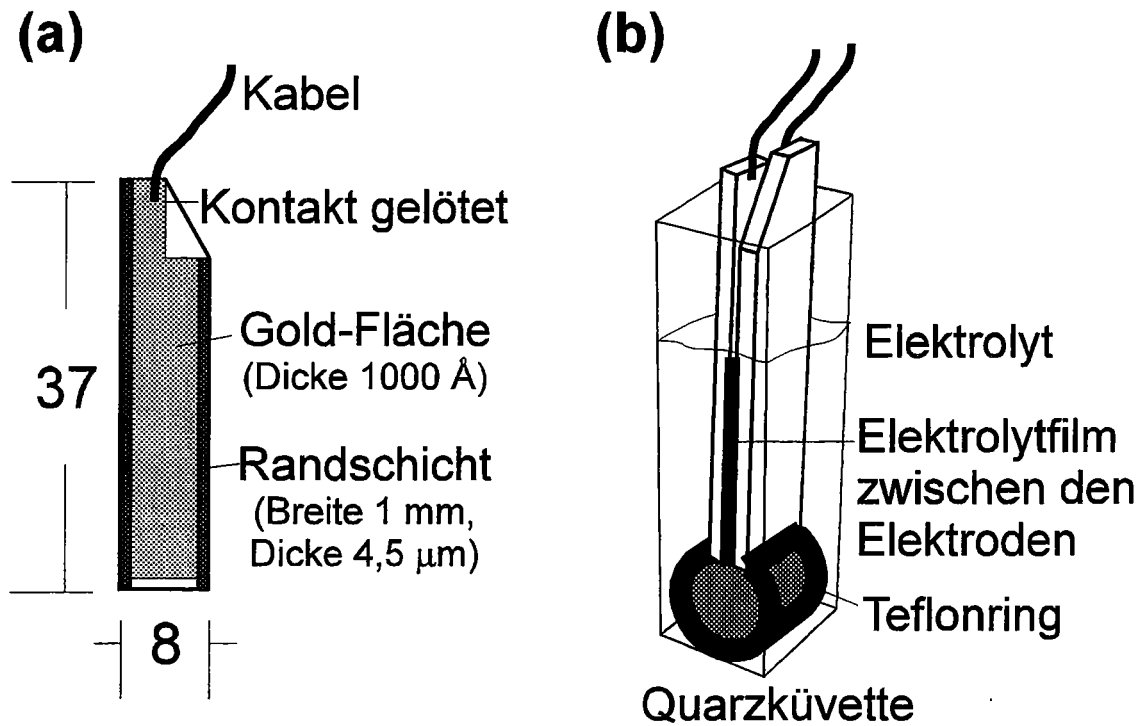


Abb. 3.2.2. Zelltyp B: Zelle mit Elektrodenabstand in der Größenordnung von μm . (a) Quarzelektrode, (b) Zelle

3.3. Experimenteller Aufbau

Die elektrischen Eigenschaften der Zelle Au / Elektrolyt / Au wurden über die Aufnahme von Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 3.3.1 schematisch dargestellt.

Die Impedanzspektren wurden mit Hilfe eines Hochfrequenzanalysators 1255 der Firma Schlumberger und eines Potentiostaten EG&G 273A PAR gemessen, wobei die Steuerung über einen Computer mit zwei verschiedenen Programmen erfolgte: "DODO" (Diplomarbeit: Michael Ebert, Universität Karlsruhe) und "z-plot electrochemical impedance software" (Scribner Associates Inc., Charlottesville Virginia 1992).

Die Eingabeparameter bestimmen das Frequenzintervall (10^{-4} Hz bis 10^5 Hz) und die angelegte Amplitude (0.05 V bis 2.7 V). Von dem Hochfrequenzanalysator wurde das Wechselspannungssignal über den Potentiostaten und das elektrochemische Interface, bei dem Referenz- und Zählelektrode zusammengeschaltet wurden, auf die Zelle übertragen. Über den Potentiostaten wurde die Meßempfindlichkeit bestimmt und das von der Zelle kommende Stromsignal wieder zum Hochfrequenzanalysator geliefert. Aus dem Verhältnis des angelegten Signals zum Antwortsignal ließ sich der Betrag und die Phase der Impedanz ermitteln. Die Empfindlichkeit der Apparatur wurde durch Messungen an Vergleichswiderständen $10^{11} \Omega$ (Firma Victoreen) bestimmt. Die maximal meßbare Impedanz betrug $2 \cdot 10^{11} \Omega$. Auf elektronischem Wege war es nicht möglich, eine Verbesserung der Empfindlichkeit der Meßapparatur zu erzielen.

Die Zelle Au / Elektrolyt / Au befand sich für die Messungen zwischen 77 K und 300 K in einem Flüssig-Stickstoff-Kryostaten (Oxford Instruments DN1704). Die Temperatur der Probe wurde mit einem Pt-100 Element (Juchheim), das an der Außenseite der Zelle angebracht wurde, gemessen. Die Temperatureinstellung erfolgte durch gleichzeitiges Kühlen und Gegenheizen, wobei der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit mit einem x-t-Rekorder (Kipp & Zonen) aufgenommen wurde.

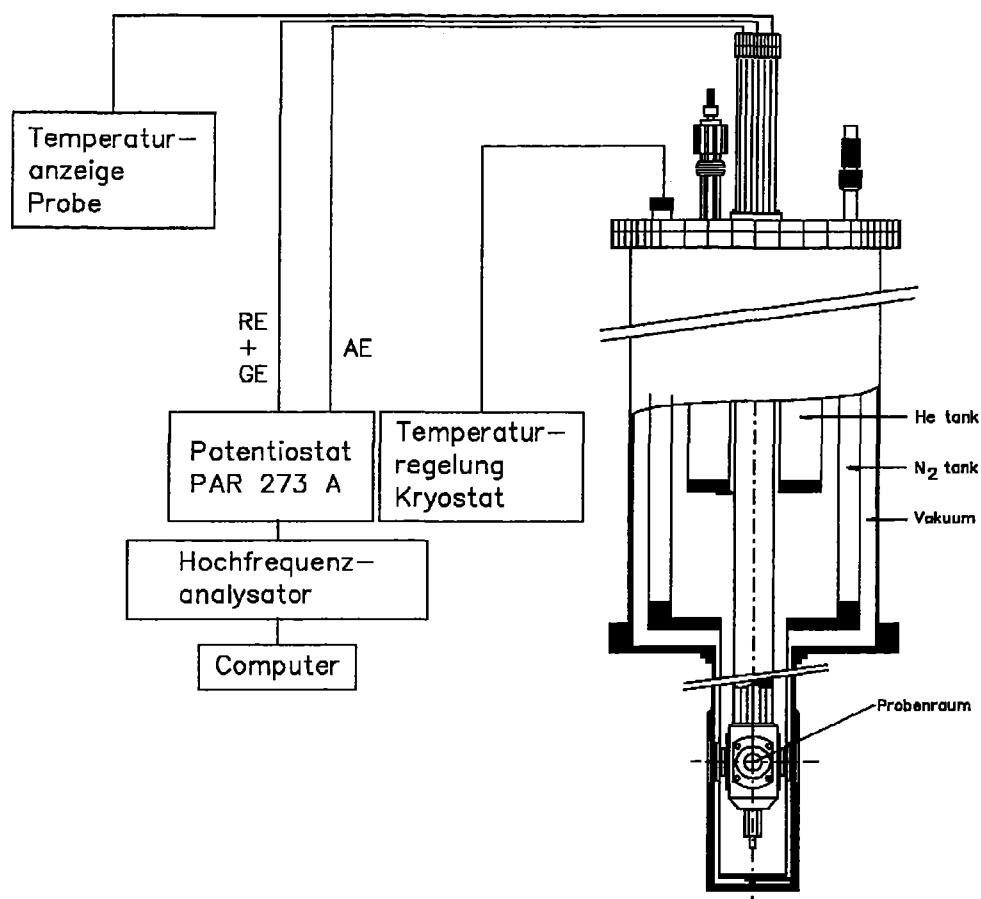


Abb. 3.3.1.

Versuchsaufbau zur Aufnahme von Impedanzspektren an dem System Au / Elektrolyt / Au bei verschiedenen Temperaturen; RE Referenzelektrode, GE Gegenelektrode, AE Arbeitselektrode.

Für Messungen bei Temperaturen kleiner als 77 K wurde ein Heliumkryostat (Oxford Instruments Variox) benutzt. Die Einstellung der Temperatur erfolgte mit Hilfe einer Regeleinheit (ITC4 Oxford Instruments). Der äußere Mantel des Heliumkryostaten wurde mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und zugehöriger Vorpumpe auf einen Druck kleiner als 10^{-5} mbar gebracht. Das innere Gehäuse besteht aus zwei Tanks: einem äußeren Tank, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird, was eine gute Isolation bewirkt, und einem inneren Tank, der mit flüssigem Helium gefüllt wird. Durch die Kühlwirkung wird der Druck im äußeren Mantel des Kryostaten auf 10^{-6} mbar verringert. Der Probenraum ist über eine Kapillare, deren Öffnung durch ein elektronisch steuerbares Nadelventil reguliert wird, mit dem Heliumtank verbunden. Durch die teilweise geöffnete Kapillare tritt Heliumgas in den Probenraum ein, das am anderen Ende des Probenraumes über eine Gasmembranpumpe abgepumpt wird. Der Kühlvorgang kann durch gleichzeitiges Gegenheizen mit Hilfe der Temperatursteuereinheit ITC4 (Oxford Instruments) reguliert werden. Die Temperaturmessung erfolgt über einen Rh/Fe

Widerstand (Oxford Instruments), der an der Außenwand der Küvette, in der sich die Zelle befindet, montiert wird.

Nach dem Reinigen der Teflonhalterung und der Elektroden wurde die Anordnung in die Quarzküvette mit dem zu untersuchenden Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ oder $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ gebracht. Nach Montieren der Zelle im Probenstab und Einbringen des Probenstabs in den Kryostaten wurde die Zelle abgekühlt. Der Gefrierpunkt für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ liegt bei $T = 228 \text{ K}$, für $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ bei $T = 207 \text{ K}$. Die Kühlrate im flüssigen Zustand der Elektrolyten lag bei 0.5 K/min . Im Bereich $\pm 10 \text{ K}$ um den Gefrierpunkt wurde sie auf Werte kleiner als 0.2 K/min verringert. Im gefrorenen Zustand lag die Kühlrate bei 0.4 K/min . Die Impedanzspektren wurden beim Abkühlen und Erwärmen der Zelle aufgenommen. Es zeigten sich keine Hystereseeffekte.

3.4. Bestimmung der Zellkonstante

Als charakteristischer Wert für das elektrische Verhalten von Elektrolytlösungen bekannter Zusammensetzung wird die Leitfähigkeit σ benutzt. Sie wird definiert über das Produkt aus reziprokem Widerstand $1/R_{\Omega}$ der Zelle Elektrode / Elektrolyt / Elektrode multipliziert mit der Zellkonstanten d/A , die das Verhältnis des Abstands d der Elektroden zur Elektrodenoberfläche A beschreibt:

$$\sigma = \frac{1}{R_{\Omega}} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.12)$$

Die Zellkonstante d/A wurde für den unter Kap. 3.2.1 beschriebenen Zelltyp A mit Hilfe einer NaCl-Lösung (NaCl z. A., Merck) bekannter Leitfähigkeit ($\sigma = 6.0325 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [24] bestimmt. Es wurde dabei der in Abb. 3.3.1 gezeigte Aufbau benutzt. Eine Quarzküvette mit der Teflonhalterung und den beiden Elektroden wurde mit der NaCl-Lösung gefüllt und im Probenstab des Kryostaten montiert. Danach wurde der Probenstab in den Kryostaten geschoben. So sind gleiche Bedingungen bezüglich Kabellänge, Metallabschirmung usw. wie später bei den Messungen mit den Säurehydraten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ und $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ gewährleistet.

Bei Raumtemperatur wurden Impedanzspektren im Frequenzintervall zwischen 0.1 Hz und 10000 Hz aufgenommen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Elektrodenabständen wiederholt. Bei Auftragen des Produktes $\sigma \cdot R_{\Omega}$ in Abhängigkeit von d erhält man eine Gerade mit der Steigung $1/A$ (Abb. 3.4.1). Auf diese Weise konnte für die Zelle mit Elektrodenabstand $d \approx 1.5 \text{ mm}$ eine Zellkonstante von $d/A = 0.1162 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

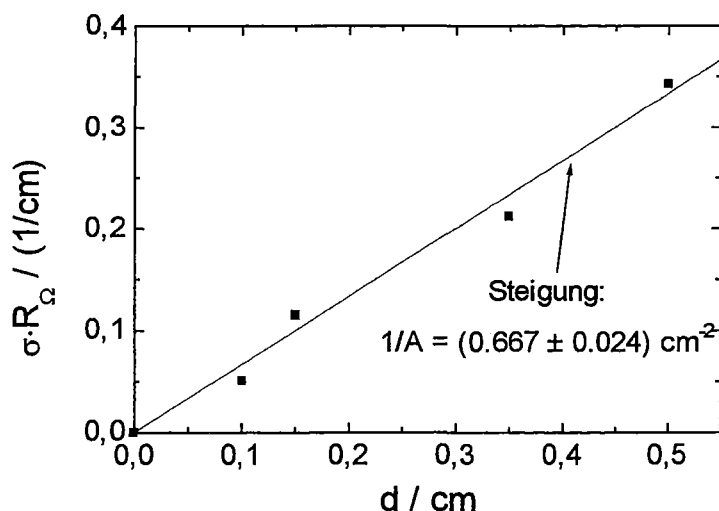


Abb. 3.4.1.
Bestimmung der
Zellkonstanten

Die Zellkonstante des unter Kap. 3.2.2 beschriebenen Zelltyps B mit einem Elektrodenabstand in der Größenordnung von μm wurde durch Vergleich mit den Leitfähigkeitsdaten, die mit der Zelle Au / Elektrolyt / Au ($d/A = 0.1162 \text{ cm}^{-1}$) ermittelt worden waren, bestimmt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten bei einer bestimmten Temperatur ist unabhängig von der benutzten Zellgeometrie. Es ändert sich jeweils der gemessene ohmsche Anteil der Zelle Elektrode / Elektrolyt / Elektrode.

$$\begin{array}{ll} \text{Messung 1 mit Zelltyp A} & \sigma = \frac{1}{R_1} \cdot \left(\frac{d}{A} \right)_1 \end{array} \quad (3.13)$$

$$\text{Messung 2 mit Zelltyp B} \quad \sigma = \frac{1}{R_2} \cdot \left(\frac{d}{A} \right)_2$$

Daraus ergibt sich für die zu bestimmende Zellkonstante

$$\left(\frac{d}{A} \right)_2 = \frac{R_2}{R_1} \cdot \left(\frac{d}{A} \right)_1 \quad (3.14)$$

mit der Zellkonstanten $(d/A)_1 = 0.1162 \text{ cm}^{-1}$ für den Zelltyp A und den gemessenen Widerständen R_1 und R_2 . Für den unter Kap. 3.2.2 beschriebenen Zelltyp B ergaben sich je nach benutztem Elektrodensatz Zellkonstanten, die Werte zwischen $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ erreichten.

3.5. Experimentelle Ergebnisse

Die Impedanzspektren der Zwei-Elektrodenanordnung Au/Elektrolyt/Au wurden bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Es zeigte sich dabei eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen, außerdem wurden keine Hystereseeffekte für die Aufnahme der Spektren beim Aufheizen bzw. beim Abkühlen der Probe beobachtet.

Die Impedanzspektren wurden im Bodeplot (Betrag der Impedanz $|Z|$ und Phasenwinkel α in Abhängigkeit von der Frequenz) für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

Die Impedanz des Systems Au / $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ / Au (Abb. 3.5.1) zeigt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 160 K bei hohen Frequenzen einen ohmschen Anteil, an den sich im Bereich niedriger Frequenzen eine Kapazität anschließt. Beim Übergang über den Gefrierpunkt bei $T = 207\text{ K}$ ist im Verlauf des Spektrums keine Änderung zu sehen. Bei Temperaturen kleiner als 160 K schließt sich an den ohmschen Anteil bei hohen Frequenzen eine weitere Kapazität an. Bei weiterer Abnahme der Temperatur verschwindet die Kapazität bei niedrigen Frequenzen, und es sind nur noch der ohmsche Widerstand und die Kapazität bei hohen Frequenzen sichtbar. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich wurde eine Verschiebung zu höheren Impedanzen und niedrigeren Frequenzen bei abnehmender Temperatur beobachtet.

Die Impedanzspektren der Zelle Au / $\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ / Au wurden bei einer Zellkonstanten von $d/A = 0.1162\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, was zu einer höheren Streuung der Meßwerte bei niedrigen Temperaturen führte.

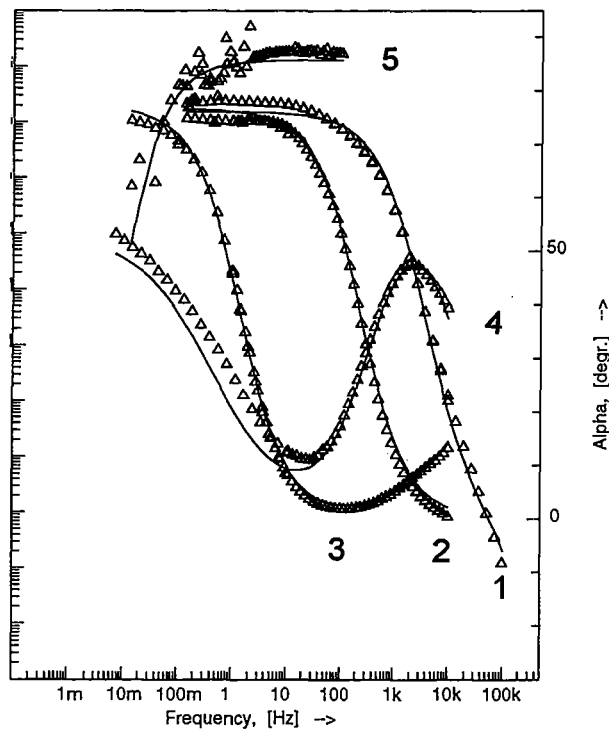
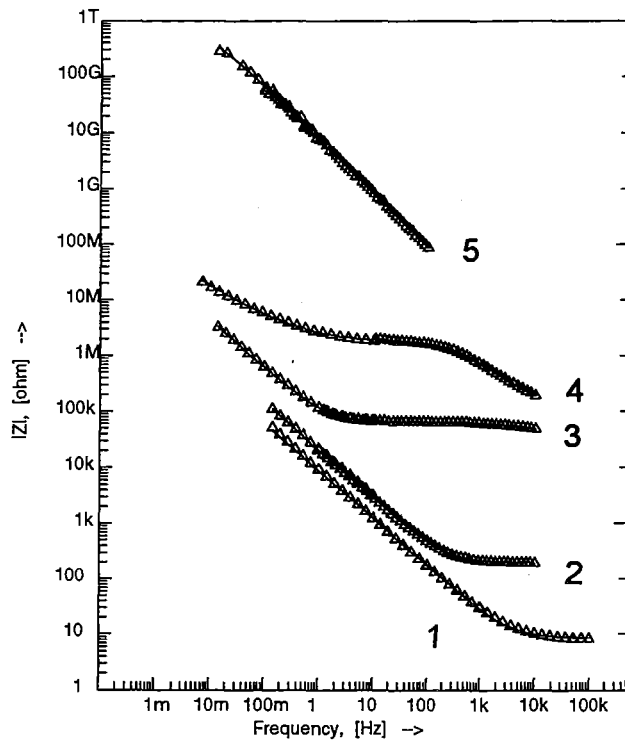


Abb. 3.5.1.

Bodeplot des Impedanzspektrums für das System $\text{Au}/\text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}/\text{Au}$, $d/A=0.1162 \text{ cm}^{-1}$ für die Temperaturen

- 1: $T = 241 \text{ K}$
- 2: $T = 185.5 \text{ K}$
- 3: $T = 160 \text{ K}$
- 4: $T = 148.5 \text{ K}$
- 5: $T = 101.6 \text{ K}$

(Oben: Betrag der Impedanz $|Z|$,

Unten: Phasenwinkel α)

Die durchgezogenen Linien entsprechen den mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes simulierten Impedanzwerten (Kapitel 3.6).

Die Impedanz der Systeme $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ (Abb. 3.5.2) und $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O} / \text{Au}$ (Abb.3.5.3.) (Gefrierpunkt bei $T = 228\text{ K}$) weisen einen zum Impedanzspektrum von $\text{Au} / \text{HBF}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O} / \text{Au}$ ähnlichen Verlauf auf.

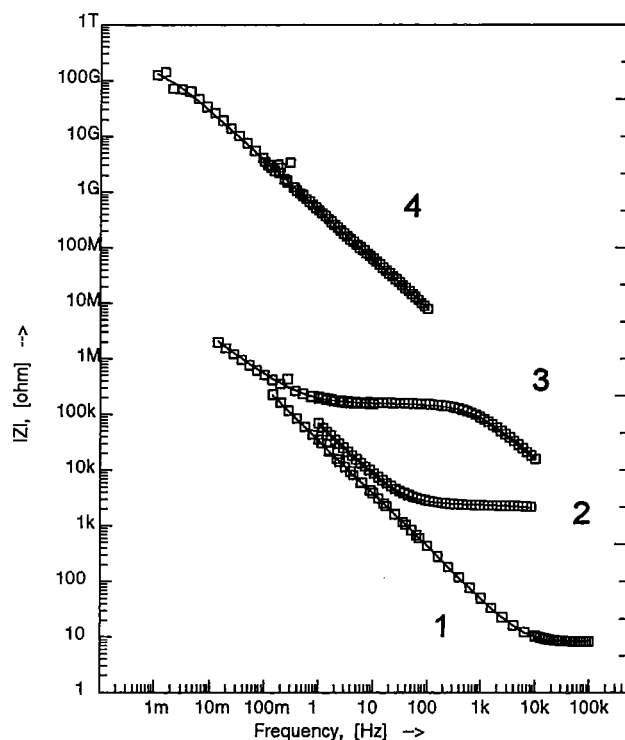


Abb. 3.5.2.

Bodeplot des Impedanzspektrums für das System $\text{Au}/\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}/\text{Au}$
 $d/A = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

für die Temperaturen

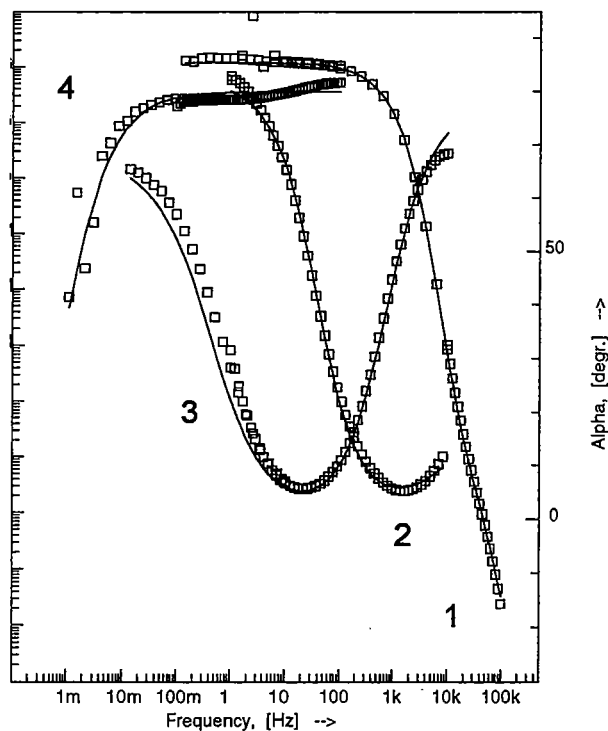
1: $T = 192\text{ K}$

2: $T = 155.2\text{ K}$

3: $T = 138.1\text{ K}$

4: $T = 93\text{ K}$

Die durchgezogenen Linien entsprechen den mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes simulierten Impedanzwerten (Kapitel 3.6).



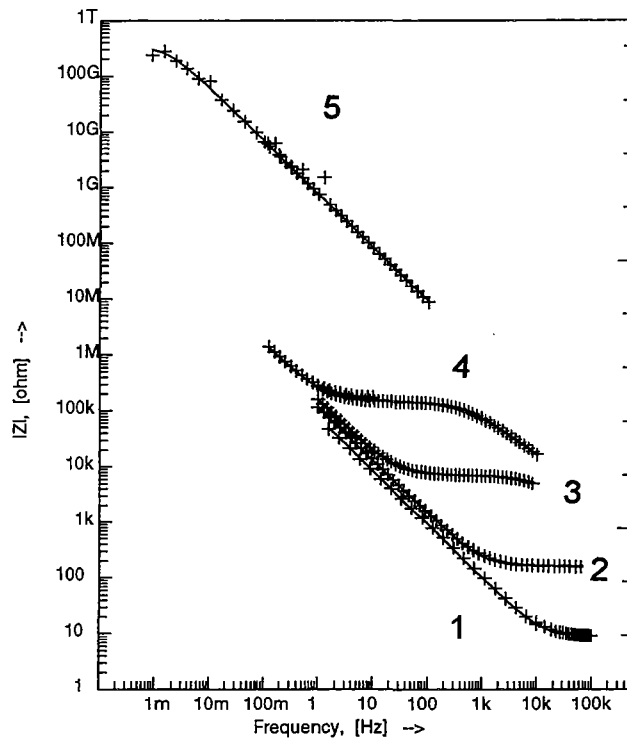
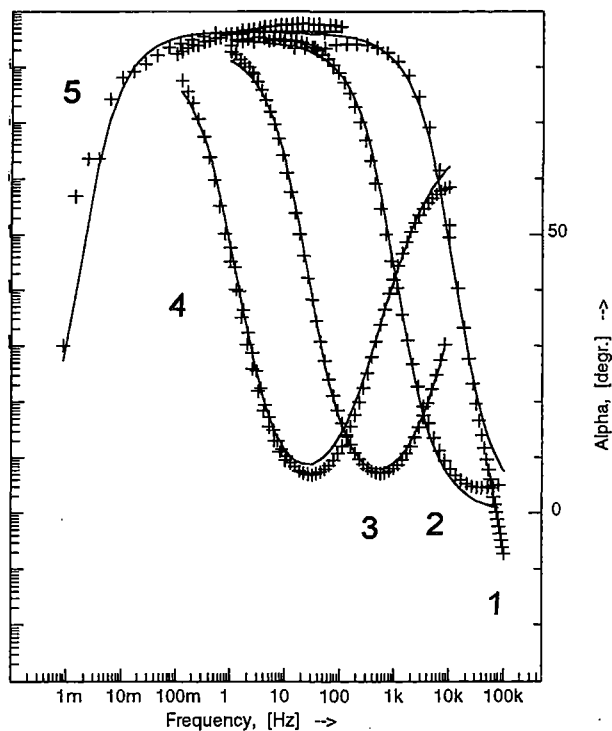


Abb. 3.5.3.
Bodeplot des Impedanzspektrums für das System $\text{Au}/\text{DCIO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}/\text{Au}$, $d/A = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, für die Temperaturen
1: $T = 191.8 \text{ K}$
2: $T = 166.9 \text{ K}$
3: $T = 151 \text{ K}$
4: $T = 140.7 \text{ K}$
5: $T = 91.4 \text{ K}$

Die durchgezogenen Linien entsprechen den mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes simulierten Impedanzwerten (Kapitel 3.6).



Im Temperaturbereich bis circa 163 K sind ein ohmscher Anteil und bei niedrigen Frequenzen ein kapazitiver Anteil sichtbar. Zwischen 163 K und 133 K treten zwei

kapazitive und ein ohmscher Anteil auf. Bei Temperaturen kleiner als 133 K sind nur noch der ohmsche Anteil und eine Kapazität bei hohen Frequenzen meßbar.

Der experimentelle Meßfehler der Impedanzspektren liegt für Temperaturen größer als 130 K unter ± 10 % des gemessenen Wertes. Bei Temperaturen unterhalb 130 K kann er bis zu ± 25 % des gemessenen Impedanzwertes betragen.

3.6. Auswertung der Impedanzmessungen

Die Auswertung, der an dem System Au / Elektrolyt / Au bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Impedanzspektren (Abb. 3.5.1, Abb. 3.5.2 und Abb. 3.5.3) erfolgte mit Hilfe des Computerprogramms EQUIVALENT CIRCUIT 4.51 von B. Boukamp [22]. Das Ersatzschaltbild, das den Verlauf des Impedanzspektrums der realen Zelle simuliert, besteht aus einer Parallelschaltung einer Kapazität C_2 und eines Widerstandes R , in Serie geschaltet zu einer weiteren Kapazität C_1 (Abb. 3.6.1).

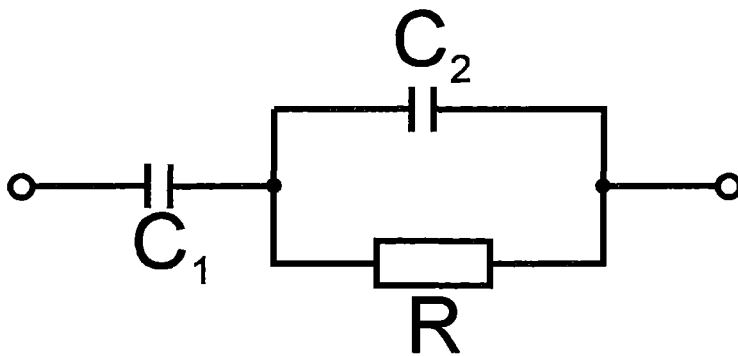


Abb. 3.6.1. Ersatzschaltbild 1 für die Zelle Au/Elektrolyt/Au

Faradaysche Reaktionen können in dem System Au / Elektrolyt / Au ausgeschlossen werden. Der Aufbau der Zelle Au / Elektrolyt / Au ist in Abb. 3.6.2 schematisch dargestellt:

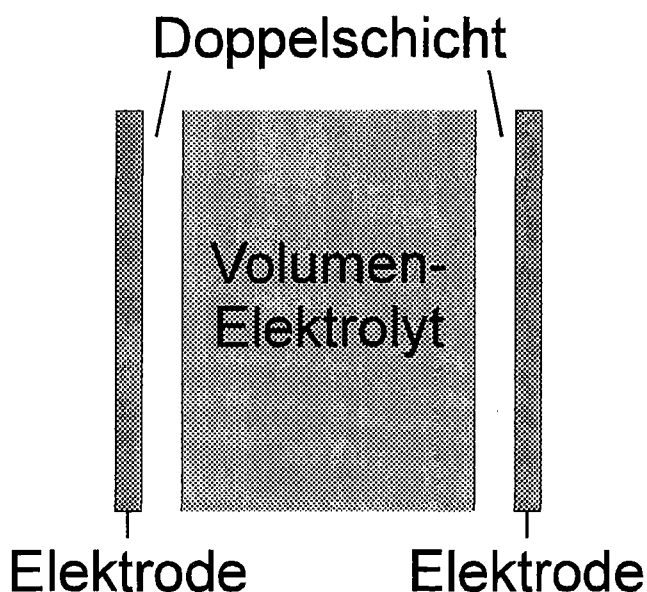


Abb. 3.6.2. Schema des Aufbaus der Zelle Au/Elektrolyt/Au

Die Zuordnung, der in dem Ersatzschaltbild (Abb. 3.6.1) ermittelten Kapazitäten C_1 , C_2 und des Widerstandes R an die realen Zellenkomponenten (Abb. 3.6.2) erfolgte mit Hilfe der Zeitkonstanten τ , die über das Produkt aus Widerstand R und Kapazität C definiert ist:

$$\tau = R \cdot C$$

Bei sehr hohen Frequenzen ω wird der durch die Parallelschaltung aus C_2 und R fließende Strom wegen $R_{C_2} = 1/\omega \cdot C_2$ allein durch den ohmschen Widerstand R_Ω des Elektrolyten bestimmt. Die für die Kapazität C_1 ermittelten Werte liegen in der Größenordnung von μF , die zugehörigen Zeitkonstanten τ betragen circa 10^{-5} s und nehmen mit abnehmender Temperatur zu. Die Kapazität C_1 in dem Ersatzschaltbild Abb. 3.6.1 wird daher der Doppelschicht (D) zugeordnet. Es gilt $C_1 = C_D / 2$, da die Zelle Au / Elektrolyt / Au symmetrisch aufgebaut ist (Abb. 3.6.2).

Bei niedrigen Frequenzen ω wird der Stromfluß durch die Zelle allein durch die Parallelschaltung aus der Kapazität C_2 und dem Widerstand R_Ω bestimmt, da der Widerstand $R_{C_1} = 1/\omega \cdot C_1$ zu groß wird. Die für die Kapazität C_2 ermittelten Werte liegen in der Größenordnung von 10^{-10} F und liefern für die zugehörige Zeitkonstante $\tau = R \cdot C_2$ Werte in der Größenordnung von Sekunden. Die Kapazität C_2 der Zelle Au / Elektrolyt / Au wird daher der geometrischen Kapazität C_g des Systems zugeordnet.

Damit ergibt sich für das Impedanzspektrum der Systeme Au / $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ / Au (Abb. 3.5.2) und Au / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ / Au (Abb. 3.5.3) bei Raumtemperatur und beim Abkühlen über den Gefrierpunkt bei $T = 228 \text{ K}$ bis zu einer Temperatur von circa 163 K eine Serienschaltung aus dem ohmschen Widerstand des Elektrolyten und der Doppelschichtkapazität (Abb. 3.6.3).

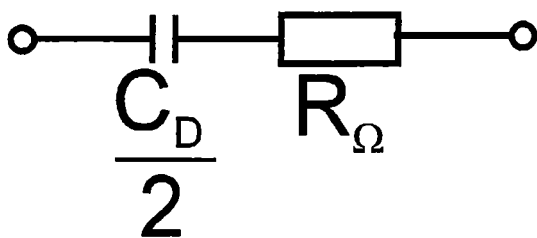


Abb. 3.6.3. Ersatzschaltbild 2 im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis circa 163 K (C_D Doppelschichtkapazität, R_Ω ohmscher Widerstand)

Im Temperaturintervall von $T \cong 163 \text{ K}$ bis $T \cong 133 \text{ K}$ schließt sich bei hohen Frequenzen die geometrische Kapazität an den ohmschen Widerstand an (Abb. 3.6.4).

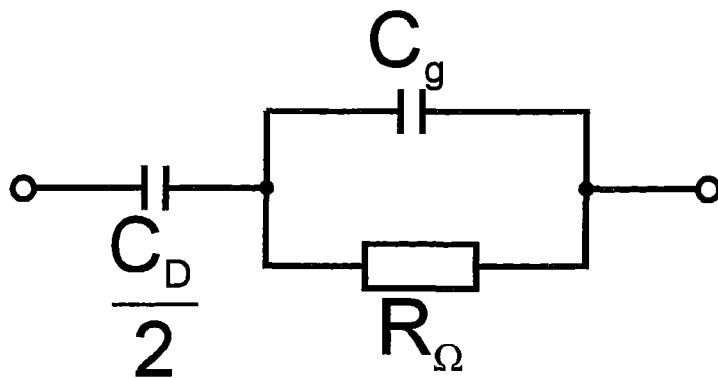


Abb. 3.6.4. Ersatzschaltbild 3 im Temperaturbereich $T = 163\text{ K}$ bis $T = 133\text{ K}$ (C_D Doppelschichtkapazität, R_Ω ohmscher Widerstand, C_g geometrische Kapazität)

Bei Temperaturen kleiner als circa 133 K sind der ohmsche Widerstand und die geometrische Kapazität sichtbar (Abb. 3.6.5).

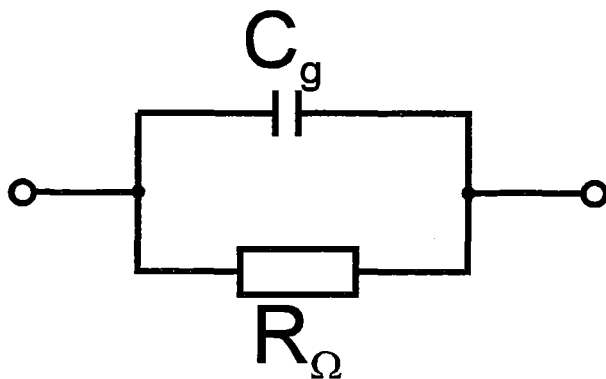


Abb. 3.6.5. Ersatzschaltbild 4 für Temperaturen kleiner als 133 K (C_g geometrische Kapazität, R_Ω ohmscher Widerstand)

Bei sehr niedrigen Temperaturen dagegen ist nur noch die geometrische Kapazität meßbar.

Für das temperaturabhängige Impedanzspektrum des Systems $\text{Au} / \text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O} / \text{Au}$ (Abb. 3.5.1), mit dem Gefrierpunkt des Elektrolyten bei $T = 207\text{ K}$, findet man dieselben Ersatzschaltbilder. Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu circa 168 K erhält man eine Serienschaltung aus Doppelschichtkapazität C_D und ohmschem Widerstand R_Ω (Abb. 3.6.3). Unterhalb von 168 K bis zu einer Temperatur von circa 130 K kann das Impedanzverhalten der Zelle mit Hilfe des Ersatzschaltbildes 3 (Abb. 3.6.4) simuliert werden, unterhalb von circa 130 K mit dem Ersatzschaltbild 4 (Abb. 3.6.5), bestehend aus einer Parallelschaltung aus ohmschem Widerstand R_Ω und geometrischer Kapazität C_g .

3.7. Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten

Die Auswertung der Impedanzmessungen (Kap. 3.6) der Zelle Au / Elektrolyt / Au liefert die Temperaturabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, des ohmschen Widerstandes und der geometrischen Kapazität. Die Doppelschichtkapazität beschreibt das Verhalten an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt. Der ohmsche Widerstand und die geometrische Kapazität liefern die Leitfähigkeit bzw. die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten.

Die Doppelschichtkapazität für die Grenzfläche Au / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ ist im Temperaturbereich von 160 K bis 260 K in Abb. 3.7.1 aufgetragen. In Übereinstimmung mit früheren Messungen [2] der Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche Au / $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ zeigt sich am Schmelzpunkt bei 228 K keine Diskontinuität, d.h. die Wasser-Anionenstruktur an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt bleibt im flüssigen Zustand erhalten.

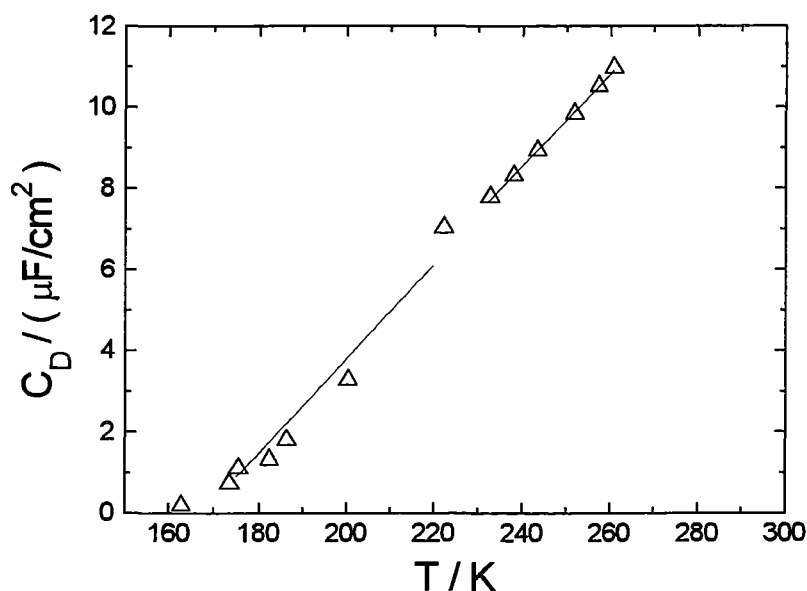


Abb. 3.7.1.
Doppelschichtkapazität C_D versus T für die Grenzfläche Au / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$.

Die Leitfähigkeit σ ist das Produkt aus dem reziproken Widerstand $1 / R_{\Omega}$ multipliziert mit der Zellkonstanten d / A (Kapitel 3.4., Gl. 3.12):

$$\sigma = \frac{1}{R_{\Omega}} \cdot \frac{d}{A}$$

Die Leitfähigkeitsdaten der Elektrolyte $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ wurden mit Hilfe des ohmschen Widerstandes R_{Ω} (Kapitel 3.6), der an den Systemen Au / Elektrolyt / Au gemessenen Impedanzspektren (Kapitel 3.5), berechnet. Die Leitfähigkeitsdaten wurden nach dem Arrheniusgesetz ausgewertet [20]:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A , der Aktivierungsenergie E_a und der allgemeinen Gaskonstanten R . In einem sogenannten Arrheniusplot, in dem halblogarithmisch das Produkt aus Leitfähigkeit σ und Temperatur T in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen wird,

$$\log(\sigma \cdot T) = \log(A \cdot T) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3.16)$$

läßt sich aus der Steigung der einzelnen Geradenabschnitte die Aktivierungsenergie E_a berechnen. Von einer Abweichung vom Arrheniusverhalten spricht man, wenn obiger linearer Zusammenhang (Gl. 3.16) nicht mehr gültig ist.

Der Elektrolyt $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ (Abb. 3.7.2) weist zwei Aktivierungsenergien auf. Im flüssigen Zustand von $T = 300 \text{ K}$ bis zu $T = 207 \text{ K}$ ergibt sich ein Wert von 0.04 eV und im Bereich von 207 K bis circa 120 K von 0.75 eV . Bei Temperaturen kleiner als 120 K erhält man eine Abweichung vom Arrheniusverhalten.

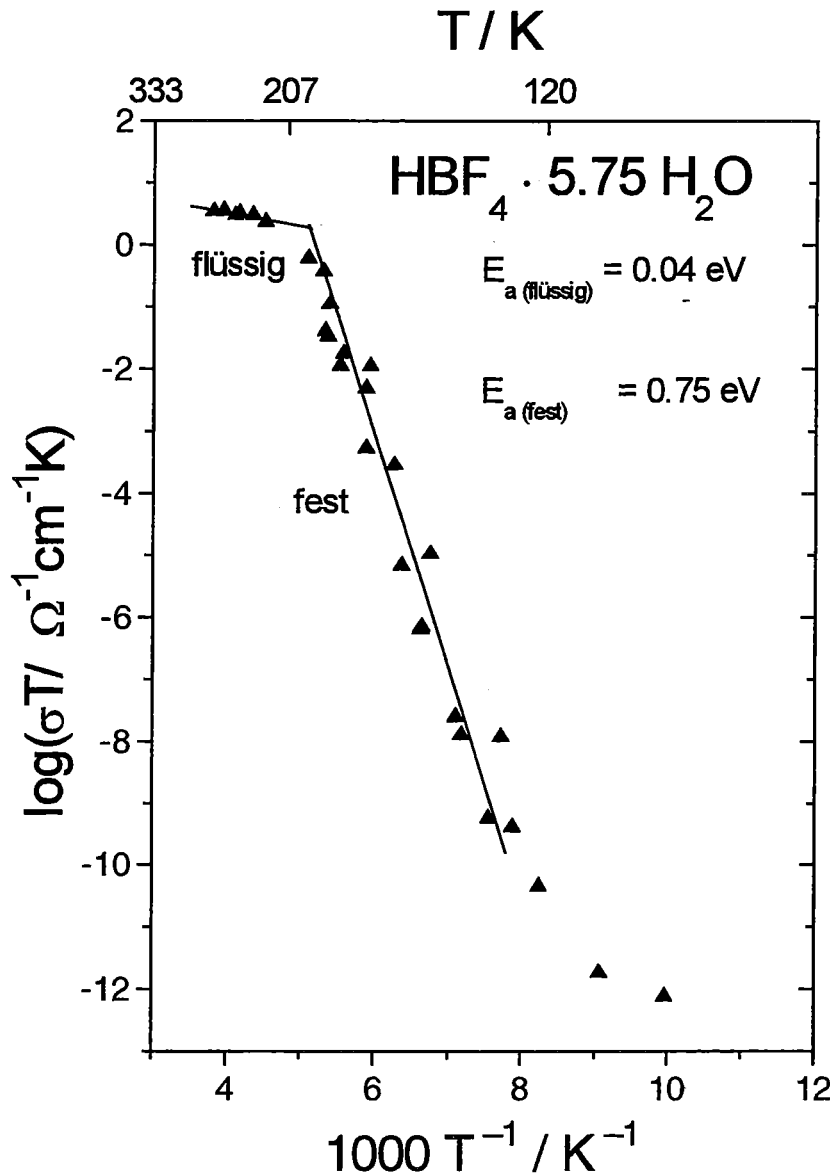


Abb. 3.7.2.
Arrheniusplot
 $\log(\sigma T)$ versus
 $1/T$ für die
elektrische
Leitfähigkeit
von
 $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$
(E_a Aktivierungsenergie)

Im Vergleich dazu weist das Perchlorsäurehydrat $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 3.7.3) im Bereich von $T = 300 \text{ K}$ bis zum Gefrierpunkt bei $T = 228 \text{ K}$ eine Aktivierungsenergie von 0.05 eV auf. Bei einer Temperatur von circa 165 K wird in dem Clathratsystem $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ ein enantiotroper Phasenübergang beobachtet [16, 17]. Für die erste feste Phase zwischen 228 K und 165 K ergibt sich für die Aktivierungsenergie ein Wert von circa 0.35 eV . Zwischen 160 K und 120 K beträgt sie 0.48 eV und bei Temperaturen kleiner als 120 K nimmt die Aktivierungsenergie ab auf einen Wert von 0.25 eV .

Im Temperaturbereich unterhalb von circa 80 K war der ohmsche Widerstand des Elektrolyten nicht mehr meßbar, da die Empfindlichkeitsgrenze des Impedanzmeßsystems erreicht wurde ($R_\Omega \geq 2 \cdot 10^{11} \Omega$).

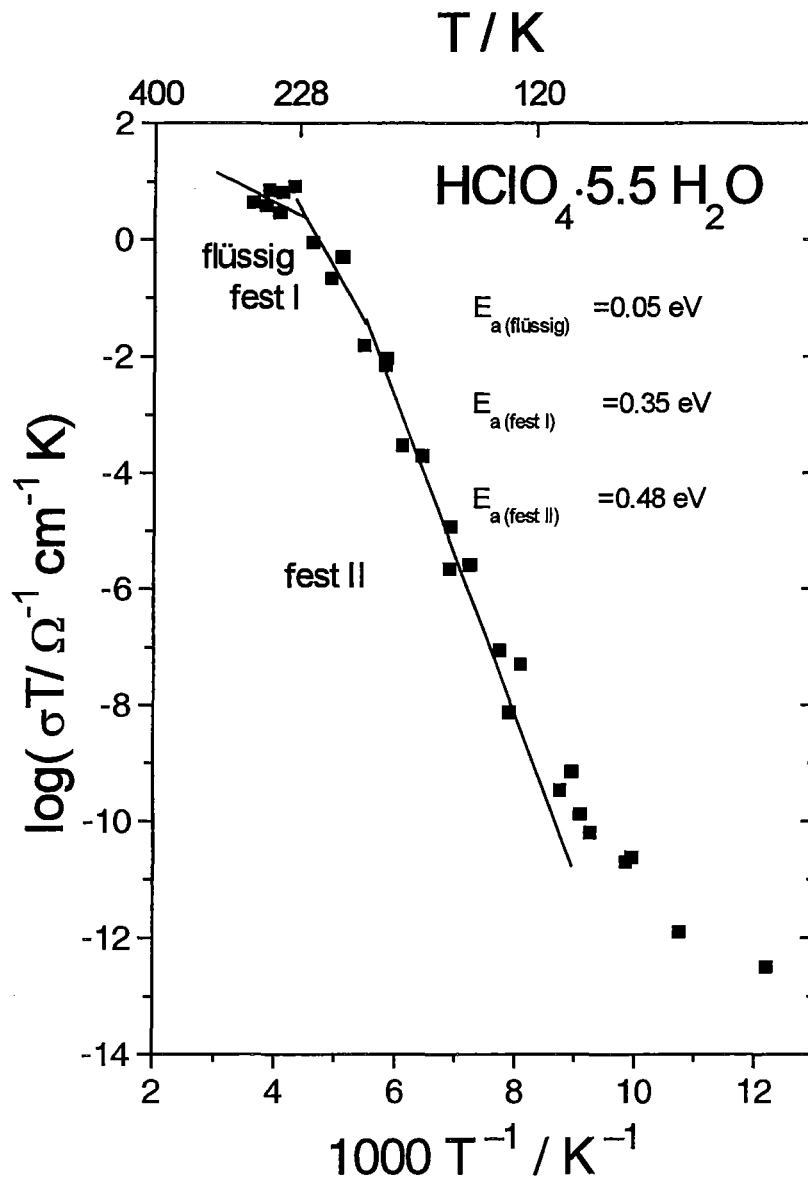


Abb. 3.7.3.
Arrheniusplot
 $\log(\sigma \cdot T)$ versus
 $1/T$ für die
elektrische
Leitfähigkeit
von
 $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$
(E_a Aktivierungsenergie)

Ein Vergleich der Leitfähigkeitsdaten für das protonierte Säuresystem $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und das deuterierte System $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ (Abb. 3.7.4) zeigt, daß ein identisches Verhalten bis zu Temperaturen von 120 K vorliegt. Bei Temperaturen kleiner als 120 K weist das deuterierte Perchlorsäurehydrat eine höhere Impedanz bei allen Frequenzen auf, die in niedrigeren Leitfähigkeitsdaten resultiert. Die Aktivierungsenergie für $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ im Temperaturbereich kleiner als 160 K liegt bei 0.5 eV.

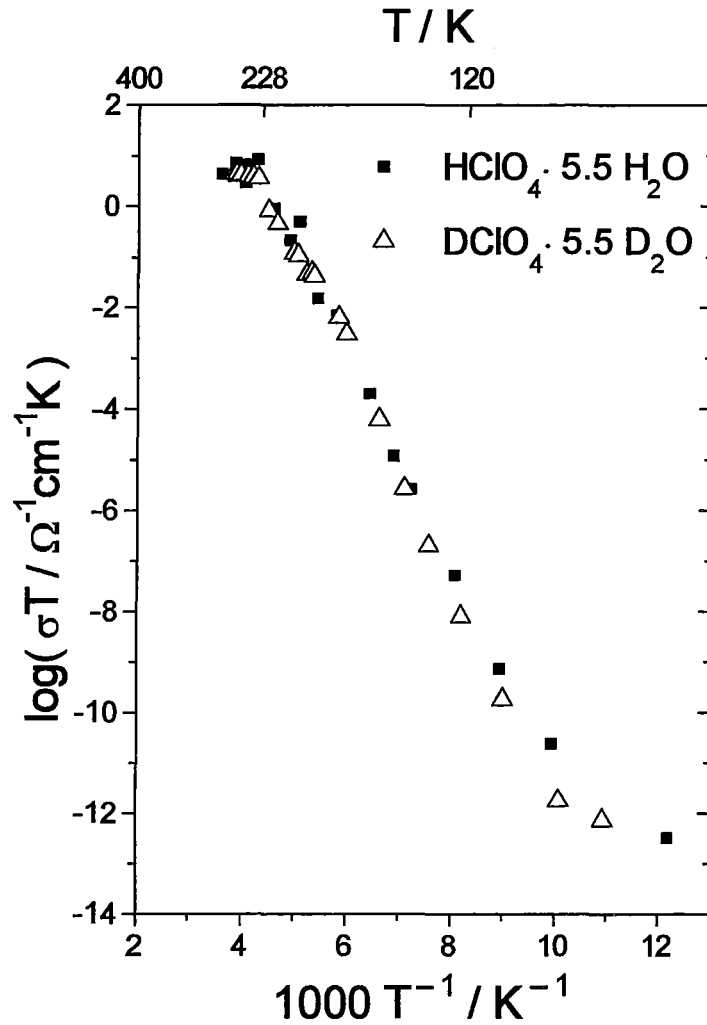


Abb. 3.7.4.

Arrheniusplot $\log(\sigma T)$ versus $1/T$ für die elektrische Leitfähigkeit von $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$

Der Isotopeneffekt wird durch den Separationsfaktor gekennzeichnet, der über das Verhältnis der Stromdichte im protonierten zur Stromdichte im deuterierten Zustand definiert ist [25, S. 139].

$$S = \frac{j_H}{j_D} \quad (3.17)$$

Ersetzt man die Stromdichte durch das Produkt aus Leitfähigkeit σ und elektrischem Feld $|\vec{E}|$, so ergibt sich

$$S = \frac{\sigma_H}{\sigma_D} \quad (3.18)$$

In Abb. 3.7.5 ist das Verhältnis der Leitfähigkeiten für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ gegenüber $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Isotopeneffekt

nimmt mit abnehmender Temperatur zu und zeigt eine leichte Tendenz zur Sättigung bei niedrigen Temperaturen.

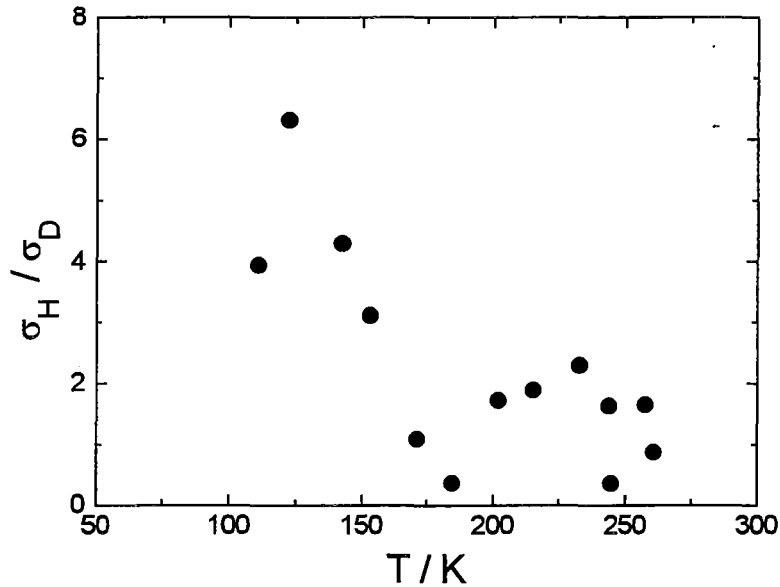


Abb. 3.7.5.
Isotopeneffekt
 σ_H/σ_D (H:
 $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$, D:
 $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$)
versus T.

Aus der geometrischen Kapazität der Impedanzspektren, die bei Temperaturen kleiner als 140 K auftritt, kann die statische Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden.

$$C_g(T) = \epsilon_0 \cdot \epsilon_s(T) \cdot \frac{A}{d} \quad (3.19)$$

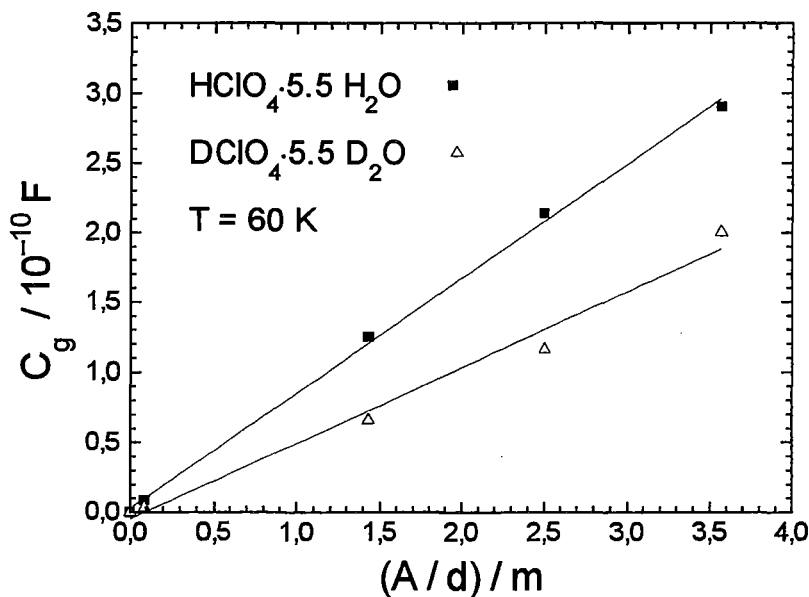


Abb. 3.7.6.
Geometrische
Kapazität C_g in
Abhängigkeit von
der reziproken
Zellkonstanten
 A/d für
 $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$
und
 $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$.
Die Steigung der
linearen Regres-
sion liefert $\epsilon_H = 10$
und $\epsilon_D = 5.3$.

Ein Vergleich der Dielektrizitätskonstanten (Abb. 3.7.7) für die Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ (Abb. 3.7.4) zeigt in beiden Fällen ein Absinken des Wertes für $\epsilon_s(T)$ mit abnehmender Temperatur bis hin zu einem Grenzwert, der für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen unterhalb 80 K erreicht wird und bei $\epsilon_H = 10$ liegt. Bei dem deuterierten Perchlorsäurehydrat $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ wird der Grenzwert bei Temperaturen kleiner als 100 K erreicht und liegt bei $\epsilon_D = 5.3$, d.h. man erhält nur die Hälfte des Wertes des protonierten Perchlorsäurehydrates (Abb. 3.7.8).

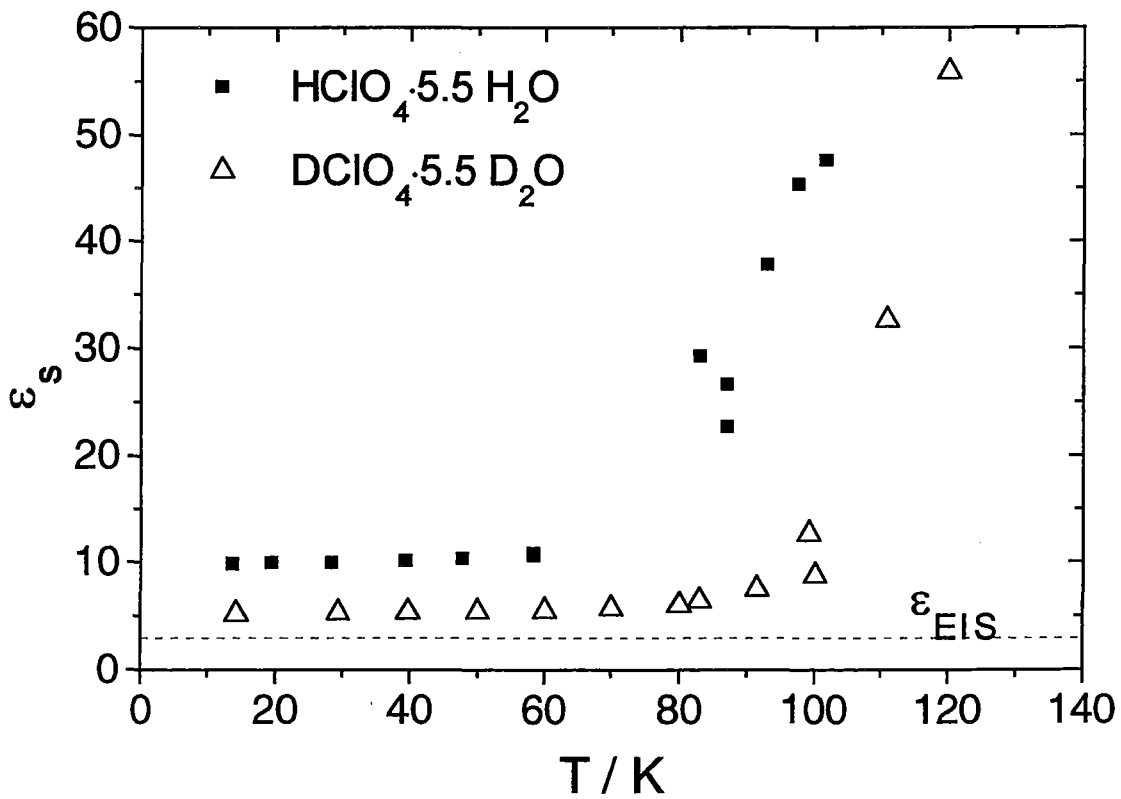


Abb. 3.7.7. Temperaturvergleich der statischen Dielektrizitätskonstanten von $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$, Vergleich mit der statischen Dielektrizitätskonstanten von Wasser $\epsilon_{\text{EIS}} \approx 3$ für $T \leq 160 \text{K}$ [26]

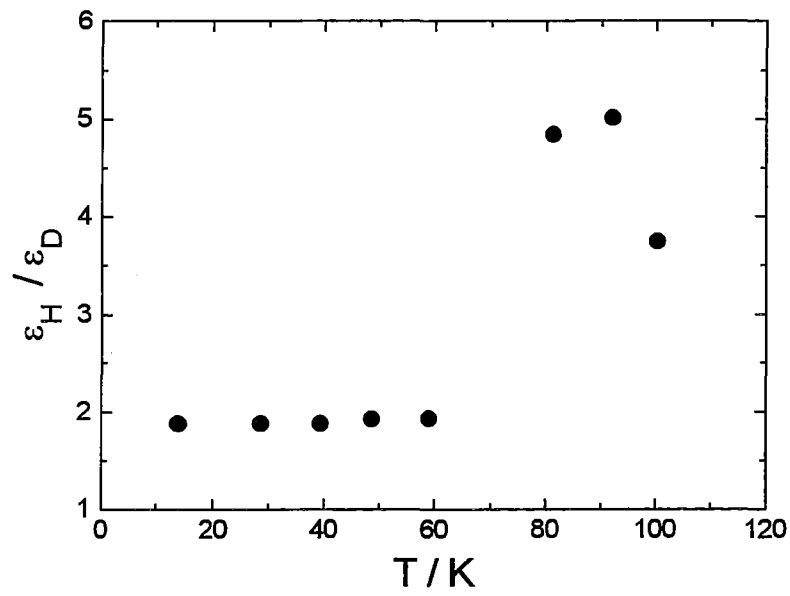


Abb. 3.7.8.
Verhältnis der
Dielektrizitäts-
konstanten ϵ_H/ϵ_D
versus T .

3.8. Diskussion der experimentellen Ergebnisse: Elektrische Eigenschaften von Festelektrolyten

Als Modellsystem für Festelektrolyte wurden die Säuren $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ und $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ untersucht. Sie bilden im festen Zustand eine Clathrat I-Struktur aus, wobei die beweglichen Ladungsträger die Protonen sind. Im Gegensatz zu Eis besitzen die Clathratsysteme im festen Zustand eine höhere ionische Leitfähigkeit und eine höhere statische Dielektrizitätskonstante [26].

Die Untersuchung elektrischer Eigenschaften erfolgte mit Hilfe von Impedanzmessungen an dem Zwei-Elektrodensystem $\text{Au} / \text{Elektrolyt} / \text{Au}$ im Frequenzintervall $f = 10^{-4} \text{ Hz}$ bis 10^5 Hz und im Temperaturbereich von 10 K bis 300 K .

Die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche $\text{Au} / \text{Elektrolyt}$ nimmt mit abnehmender Temperatur ab und zeigt keine Diskontinuität am Schmelzpunkt. Daraus läßt sich folgern, daß die Struktur der Grenzschicht beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand erhalten bleibt.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyten wurde aus dem ohmschen Anteil der Impedanzspektren bestimmt und im Arrheniusplot aufgetragen. Die wässrige Tetrafluorborsäure $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ weist zwei Aktivierungsenergien auf. Im flüssigen Bereich von 300 K bis zu 207 K ergibt sich ein Wert von 0.04 eV und im Bereich von 207 K bis circa 120 K ein Wert von 0.75 eV . Bei Temperaturen kleiner als 120 K zeigt sich eine Abweichung von dem Arrheniusverhalten. Unterhalb von 80 K konnten, bedingt durch die Empfindlichkeitsgrenze des Impedanzmeßsystems, keine Leitfähigkeitsdaten mehr ermittelt werden.

Die wässrige Perchlorsäure $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ weist im flüssigen Bereich von 300 K bis 228 K eine Aktivierungsenergie von 0.05 eV auf. Im festen Zustand von 228 K bis 163 K ergibt sich ein Wert von 0.35 eV . Bei $165 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ findet ein enantiotroper Phasenübergang statt. Zwischen 160 K und 120 K beträgt die Aktivierungsenergie 0.48 eV und bei Temperaturen kleiner als 120 K nimmt sie ab auf einen Wert von 0.25 eV .

Vergleicht man die unterschiedlichen Säurehydrate miteinander, so zeigen sie bezüglich ihrer Leitfähigkeit ein ähnliches Verhalten. Die Ergebnisse zeigen, daß die Leitfähigkeit im wesentlichen durch das Clathratsystem beeinflusst wird, und daß die Art der Anionen, die sich in den Käfigen befinden, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch die bei $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ auftretende Defektstruktur im Clathratgitter, im Gegensatz zum idealen Gitter bei $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$, scheint keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit zu haben.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der Arbeit von Iwasita et al. [27], in der die Annahme gemacht wurde, daß die hohe Leitfähigkeit auf die Defektstruktur in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ zurückgeführt werden kann.

Der Isotopeneffekt zeigt sich bei einem Vergleich der Impedanzmessungen an den Systemen $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O} / \text{Au}$ und $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O} / \text{Au}$. Im Vergleich zu $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ zeigt das deuterierte Perchlorsäurehydrat $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ ein fast identisches Leitfähigkeitsverhalten bis zu Temperaturen von 120 K. Die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich kleiner als 160 K liegt bei 0.5 eV. Bei Temperaturen kleiner als 120 K weist das deuterierte Perchlorsäurehydrat eine höhere Impedanz bei allen Frequenzen auf, die in niedrigeren Leitfähigkeitsdaten resultiert. Der Isotopeneffekt nimmt mit abnehmender Temperatur zu und zeigt eine Tendenz zur Sättigung bei sehr niedrigen Temperaturen.

Aus der geometrischen Kapazität der Zelle, die in den Impedanzspektren bei Temperaturen kleiner als 140 K beobachtbar war, wurde die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Dielektrizitätskonstanten der Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ nehmen mit abnehmender Temperatur bis zu einem Grenzwert hin ab, der im protonierten Fall bei $\epsilon_H = 10$ und im deuterierten Fall bei $\epsilon_D = 5.3$ liegt.

Um den Transportmechanismus für Protonen in den Clathratsystemen zu verstehen, ist eine quantenmechanische Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens erforderlich, die im nächsten Kapitel durchgeführt wird. Eine Anpassung der experimentellen Leitfähigkeitsdaten durch verschiedene Arrheniussteigungen ist in diesem Fall nicht ausreichend. Es wurde daher eine Theorie entwickelt, die die kontinuierliche Variation der Steigung berücksichtigt. Für den festen Zustand wird dabei der Grotthusmechanismus angenommen, d.h. der Protonentransfer erfolgt zwischen Protonendonator (H_3O^+ -Ion) und einem Akzeptor (H_2O -Molekül).

4. Theoretische Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus

In einer Vielzahl von theoretischen Arbeiten wurde der Leitfähigkeitsmechanismus von Protonen in Wasser und Eis unter jeweils anderem Gesichtspunkt untersucht, wobei sich die ersten Arbeiten mit der Protonenleitfähigkeit in Eiskristallen beschäftigten. Die grundlegenden Ansätze gehen auf Bjerrum zurück [28], (Review in [29]) und wurden von Onsager, Gränicher, Eigen und Jaccard weiterentwickelt [30, 31, 32, 33, 34]. Sie stellten ein Modell auf, wonach der Protonentransport im Eisgitter an die kollektive Bewegung von Ionen- und Umorientierungsdefekten gekoppelt war, die wiederum die Leitfähigkeit bestimmten. Es wurde nicht die Bewegung eines einzelnen Teilchens betrachtet, sondern der Masse- und Ladungstransport erfolgte aufgrund lokaler Verschiebungen des Protons innerhalb von Wasserstoffbindungen.

Gosar [35] erklärte die hohe Protonenbeweglichkeit in Eis mit Sprüngen des Protons durch das Kristallgitter, wobei die Bewegung innerhalb einer Wasserstoffbindung durch Tunneln erfolgte. In der Arbeit von Gosar und Pintar [36] wurde die Beweglichkeit der Protonen und die Energiebänder der H_3O^+ Ionen im Eisgitter mit Proton-Phonon-Wechselwirkungen erklärt. Kubarev und Shedrin [37] untersuchten die Leitfähigkeit in Eiskristallen mit einem Bändermodell und starker Kopplung zwischen Elektronen und Phononen. Fischer und Hofacker [38] betrachteten die Proton-Phonon-Wechselwirkung im Eisgitter und die kollektive Bewegung der Protonen in einem effektiven Hartree-potential. Die Rolle der Proton-Proton-Wechselwirkung in Protonentransferprozessen in Eis und Wasser wurde von Fang, Godzik und Hofacker [39] untersucht. Gegenstand dieser Arbeit war die Dynamik des Hydroniumkomplexes im Rahmen eines semiempirischen Modells mit effektiven Ein-Proton-Potentialen und Zweikörperabstoßung zwischen den Protonen benachbarter Wasserstoffbrücken. Die Proton-Proton-Korrelation wurde im Hinblick auf niedrig liegende Protonen-Übergangszustände als Grundlage des Protonentransfermechanismus diskutiert. Die Kopplung der kollektiven Protonenzustände an lokale Schwingungen wurde untersucht.

Wang et. al. [40] stellten ein Modell für die Protonenleitfähigkeit in einem System mit Wasserstoffbrückenbindungen auf, die von einer Kopplung zwischen der Bewegung schwerer Ionen und Protonen ausging.

Eine prinzipielle Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus verschiedener Protonenleiter wie z.B. Hydrate und Ionenleiter wurde von Colombari [41] gegeben. Die Untersuchung der Protonenleiter hinsichtlich ihrer Zusammensetzung erfolgte mit optischer und Neutronenspektroskopie. Die Dynamik der Protonen wurde mit Impedanzspektroskopie, quasielastischer Neutronenstreuung und Magnetischer Resonanz untersucht. Es wurden drei verschiedene Mechanismen vorgestellt: Protonentransport durch Ionensprünge, durch Umorientierungen im Kristallgitter und durch die Bewegung in einem quasiflüssigen Zustand.

Kreuer [42] gab einen Überblick über prinzipielle Protonentransportmechanismen in fester Materie. Für die Leitfähigkeit in festen Hydratsystemen stehen zwei Mechanismen zur Verfügung: der Vehikelmehanismus mit der kollektiven Diffusion von H_3O^+ -Ionen und H_2O -Molekülen und der Grotthusmechanismus, der den Transfer des Protons mit anschließender Umorientierung der Wassermoleküle beschreibt [43].

Da zur Erstellung eines mikroskopischen Bildes für den Protonentransport in Clathrathsystemen nicht genügend experimentelle Informationen existieren, erfolgt die Analyse der experimentellen Daten phänomenologisch auf der Grundlage von Protonentransferreaktionen in kondensierten Medien [5, 6]. Den Ausgangspunkt für die theoretischen Untersuchungen bildet der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Übergangswahrscheinlichkeit für ein Proton zwischen lokalisierten Zuständen in der Clathratstruktur. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird als Funktion der Temperatur für verschiedene Aktivierungs- und Tunnelmechanismen untersucht und mit den experimentellen Daten im Hinblick auf den Isotopeneffekt verglichen [7].

4.1. Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Übergangswahrscheinlichkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist durch eine lineare Beziehung zwischen der Stromdichte $\vec{j}$ und dem elektrischen Feld $\vec{E}$, das auf die Ladungsträger wirkt, definiert.

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (4.1)$$

Für ein isotropes Medium sind $\vec{j}$ und $\vec{E}$ Projektionen des korrespondierenden Vektors in derselben Richtung.

Die Stromdichte wird berechnet über

$$j = c \cdot e \cdot \langle \dot{r} \rangle \quad (4.2)$$

wobei c die Konzentration der Ladungsträger (hier Protonen), e die Elementarladung, $\vec{r}$ die Position der Ladungsträger und $\langle \dot{r} \rangle = \left\langle \frac{d\vec{r}}{dt} \right\rangle$ die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger ist.

Für die Beschreibung des Protonentransports wird angenommen, daß der Transport im stationären Zustand erfolgt. Für den elementaren Prozeßschritt, den Transfer eines Protons von einem Donator (H_3O^+) zu einem Akzeptor (H_2O), kann dann die mittlere Geschwindigkeit der Ladungsträger mit Hilfe einer Übergangswahrscheinlichkeit $W(\vec{r})$ pro Zeiteinheit beschrieben werden:

$$\langle \dot{r} \rangle = \int d\vec{r} \frac{(\vec{r} \cdot \vec{E})}{|\vec{E}|} \cdot W(\vec{r}) \cdot f(\vec{r}) \quad (4.3)$$

wobei $f(\vec{r})$ die Verteilungsfunktion für Akzeptorplätze um einen Donatorplatz ist.

Um die Leitfähigkeit zu bestimmen, wird der Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit für kleine elektrische Felder entwickelt.

$$W \cong W_0 + W' e(\vec{r} \cdot \vec{E})$$

$$W' = \left. \frac{dW}{de(\vec{r} \cdot \vec{E})} \right|_{|\vec{E}| \Rightarrow 0} \quad (4.4)$$

Da es sich bei den Clathratsystemen um ein isotropes Medium handelt, sind die Verteilungsfunktion f , die Wahrscheinlichkeit W und die Ableitung der Übergangswahrscheinlichkeit W' eine Funktion von $|\vec{r}|$.

Unter der Annahme, daß der Protonentransfer nur zwischen nächsten Nachbarplätzen stattfindet, erhält man durch Einsetzen von Gl. (4.4) in Gl. (4.3) einen Ausdruck für die mittlere Geschwindigkeit der Protonen

$$\langle \dot{r} \rangle \cong k \cdot \nu \cdot e \cdot a^2 \cdot W'(a) \cdot |\vec{E}| \quad (4.5)$$

mit der Anzahl der nächsten Nachbarn ν , dem effektiven Ladungstransferabstand a und dem Faktor $k \cong 1$.

Für die Leitfähigkeit ergibt sich damit

$$\sigma = k \cdot \nu \cdot e^2 \cdot c \cdot a^2 \cdot W'(a) \quad (4.6)$$

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit kann man diabatische und adiabatische Übergänge unterscheiden [44, S. 450-451].

Diabatische Übergänge

Ist die Wechselwirkung des Protons am Donatorplatz (H_3O^+) mit dem Akzeptor (H_2O) bzw. die Wechselwirkung des Protons am Akzeptorplatz mit dem Donator klein, so kann für die Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor die Störungstheorie erster Ordnung angewendet werden. Das reagierende System geht dabei von einer Energieoberfläche E_1 zu einer Energieoberfläche E_2 über, die einem Zustand mit höherer Elektronenenergie entspricht.

Es wird die Wahrscheinlichkeit für den Übergang des Protons von der Energieoberfläche des Anfangszustands E_1 zur Energieoberfläche des Endzustands E_2 berechnet (Pfeil a, Abb. 4.1.1).

Adiabatische Übergänge

Bei starker Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor kann die Störungstheorie erster Ordnung nicht mehr angewendet werden. Der Übergang erfolgt in diesem Fall entlang einer adiabatischen Energieoberfläche, deren Form durch die Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor beeinflusst wird (Pfeil b, Abb. 4.1.1).

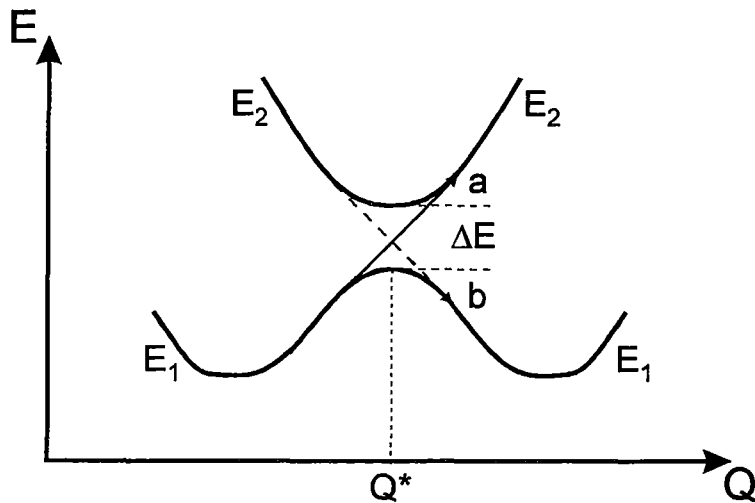


Abb. 4.1.1. Energieverlauf E_1 , E_2 in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate Q , ΔE Energieaufspaltung, Pfeil a diabatischer Übergang, Pfeil b adiabatischer Übergang [44, S.451]

In beiden Bereichen sind die Reaktionskoordinaten die Freiheitsgrade der Umgebung, die an das übertragene Proton gekoppelt sind. Der Übergang findet nach dem Franck-Condon-Prinzip, das eine Angleichung der Energieniveaus fordert, statt. Durch die umgebenden Freiheitsgrade, z.B. Umorientierungen der Donator- und Akzeptormoleküle, wird die fehlende (überschüssige) Energie, die den Übergang ermöglicht, geliefert (absorbiert).

4.2. Diabatische Übergänge

Aus der Theorie des elementaren Schritts für Ladungstransferprozesse [5, 6] erhält man den Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W = \beta \cdot \hbar^{-1} \cdot V^2 \cdot \Delta\theta \cdot \exp\{-\beta \cdot \theta^* \cdot \Delta G - \Phi(\theta^*)\} \quad (4.7)$$

mit $\beta = 1/k_B T$, dem Übergangsmatrixelement V , dem Symmetriefaktor θ^* , der die Position des Sattelpunktes beim Schnittpunkt diabatischer Energieoberflächen beschreibt, der effektiven Breite $\Delta\theta$ des Bereichs um den Sattelpunkt, der freien Reaktionsenthalpie ΔG für den Übergang und dem Franck-Condon Faktor $\Phi(\theta^*)$.

Für symmetrische Übergänge, d.h. gleiche Anfangs- und Endzustände, gilt:

$$\begin{aligned} \theta^* &= \frac{1}{2} \\ \Delta G &= 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Im Grenzfall kleiner elektrischer Felder $eEa/k_B T \ll 1$ ergibt sich für die Leitfähigkeit σ der Ausdruck

$$\sigma = \frac{v \cdot e^2 \cdot c \cdot a^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot W_0 \quad (4.9)$$

mit der Übergangswahrscheinlichkeit W_0

$$W_0 = A \cdot \exp\left(-\Phi\left(\frac{1}{2}\right)\right) \quad (4.10)$$

die durch den präexponentiellen Faktor A und den Franck-Condon Term $\Phi(1/2)$ bestimmt wird.

Der Franck-Condon Faktor setzt sich aus additiv aus zwei Beiträgen zusammen:

$$\Phi\left(\frac{1}{2}\right) = \Phi_P\left(\frac{1}{2}\right) + \Phi_L\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4.11)$$

Dielektrische Kontinuumschwingungen $\Phi_P(1/2)$

Der Protonenübergang findet durch Änderungen in der Polarisierung des Clathrat I-Systems, das sich aus H_2O -Molekülen zusammensetzt, statt.

Lokale Schwingungen $\Phi_L(1/2)$

Die nächsten Nachbarn zu dem Donator- (H_3O^+ -Ion) und dem Akzeptorplatz (H_2O -Molekül) besitzen Umorientierungs- und Schwingungsfreiheitsgrade.

Präexponentieller Faktor A

Bei dem hier betrachteten Aktivierungsmechanismus für den Protonentransfer zwischen Donator und Akzeptor gilt für den präexponentiellen Faktor A (Gl. 4.10) [5, 6]:

$$A = \left(\frac{\pi}{k_B \cdot T \cdot E_r \cdot \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot |V|^2 \quad (4.12)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , dem Planckschen Wirkungsquantum $\hbar$, der Temperatur T , der Umorientierungsenergie E_r und dem Übergangsmatrixelement V .

Das Übergangsmatrixelement wird durch das Überlappungsintegral

$$V = \left\langle \Phi_e^i \chi_p^i \left| \hat{V} \right| \Phi_e^f \chi_p^f \right\rangle \quad (4.13)$$

mit den elektronischen Wellenfunktionen Φ_e und den Wellenfunktionen des Protons χ_p des Donators (Anfangszustand i) und des Akzeptors (Endzustand f) gegeben. Der Operator $\hat{V}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor. Liefern die Grundzustände des Protons den Hauptbeitrag zur Übergangswahrscheinlichkeit, so wird der Betrag des Übergangsmatrixelements $|V|$ durch die Aufspaltung ΔE der Energieniveaus zwischen Donator und Akzeptor (Abb. 4.1.1) bestimmt:

$$|V|^2 = \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 \quad (4.14)$$

und kann angenähert werden durch

$$|V|^2 = \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot \exp(-\phi_t) \quad (4.15)$$

mit der Frequenz ω_p und dem Tunnelfaktor ϕ_t des Protons.

Die Tunnelbarriere zwischen Donator und Akzeptor wird beeinflusst durch den Transferabstand a_t für das Proton. Durch Umorientierungs- und Translationsbewegungen der Wassermoleküle kann dieser Transferabstand verringert werden (Abb. 4.2.1).

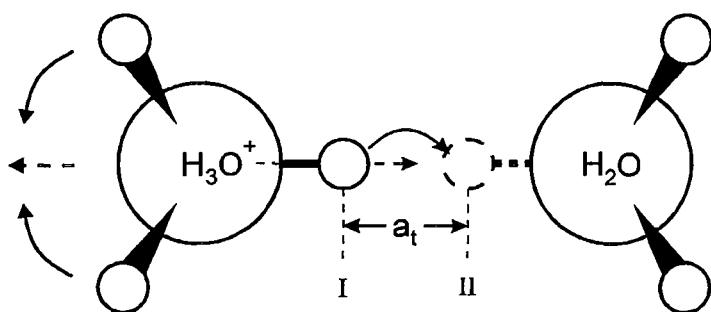


Abb. 4.2.1.
Protonentransfer zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen mit Transferabstand a_t . Die Wassermoleküle besitzen Rotations- und Translationsfreiheitsgrade. (Abbildung aus J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan: Quantum Electrochemistry S.293)

Das Ergebnis für die Leitfähigkeit σ lautet somit

$$\sigma = \frac{v \cdot e^2 \cdot c \cdot a^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot W_0$$

$$W_0 = \left(\frac{\pi}{k_B \cdot T \cdot E_r \cdot \hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar \omega_p}{2\pi} \right)^2 \exp(-\varphi_t) \cdot \exp\left(-\left(\Phi_P\left(\frac{1}{2}\right) + \Phi_L\left(\frac{1}{2}\right)\right)\right) \quad (4.16)$$

mit der Anzahl der nächsten Nachbarn v , der Elementarladung e , der Konzentration der Ladungsträger c , dem Elektronentransferabstand a , der Temperatur T , der Boltzmannkonstanten k_B , der Umorientierungsenergie E_r , dem Planckschen Wirkungsquantum $\hbar$, der Protonenfrequenz ω_p , dem Tunnelfaktor φ_t , dem Beitrag der dielektrischen Kontinuumschwingungen $\Phi_P(1/2)$ und dem Beitrag der lokalen Schwingungen $\Phi_L(1/2)$.

In dem Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit W_0 (Gl. 4.16) wird der Einfluß des Isotopeneffektes untersucht. Charakteristische Größe ist der Separationsfaktor S , der über das Verhältnis der Stromdichte im protonierten zu der Stromdichte im deuterierten Zustand definiert ist [25, S. 139]. Mit (Gl. 4.1.) und (Gl. 4.16) ergibt sich für den Separationsfaktor

$$S \equiv \frac{\sigma_H}{\sigma_D} \quad (4.17)$$

$$S = S_P \cdot S_L \cdot S_t$$

Die einzelnen Beiträge für die dielektrischen Kontinuumschwingungen S_P , die lokalen Schwingungen S_L und den Tunnelbeitrag S_t werden getrennt untersucht.

Die Anpassung des theoretischen Ausdrucks für die Leitfähigkeit an die experimentellen Daten erfolgt über

$$\sigma \cdot T = A_1 \exp(-\Phi) \quad (4.18)$$

wobei A_1 eine schwach temperaturabhängige Funktion ist.

In Arrheniusschreibweise liefert dies

$$\log(\sigma \cdot T) = C - B(x) \cdot x \quad (4.19)$$

mit den Parametern

$$\begin{aligned} x &\equiv \frac{1000}{T} \\ C &\equiv \log A_1 \\ B(x) &\equiv 0.434 \frac{\Phi}{x} \end{aligned} \quad (4.20)$$

4.2.1. Dielektrische Kontinuumsschwingungen

Die Clathrat-I Struktur der Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ wird durch Wassermoleküle gebildet, deren Dipole in dem Clathratgitter Schwingungen ausführen können, die hier als dielektrische Kontinuumsschwingungen bezeichnet werden. In der dielektrischen Kontinuumsnäherung erhält man für den Beitrag $\Phi_P(1/2)$ des Franck-Condon Faktors [6]

$$\Phi_P\left(\frac{1}{2}\right) = E_P \cdot \frac{2}{\pi \cdot \hbar} \int_0^{\omega} d\omega \frac{\text{Im}(\varepsilon(\omega))}{\omega^2 \cdot |\varepsilon(\omega)|^2} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4.21)$$

$$E_P = \frac{1}{8 \cdot \pi} \cdot \int d\vec{r} \cdot |\Delta D(\vec{r})|^2$$

Die Polarisationsenergie E_P enthält den Beitrag $\Delta D(\vec{r})$ der Änderung der elektrostatischen Induktion aufgrund des Protonenübergangs zwischen Donator und Akzeptor und entspricht in diesem Fall der Umorientierungsenergie E_r ; $\varepsilon(\omega)$ ist die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante. Das Frequenzintervall $0 \leq \omega \leq \omega$ bezeichnet den Bereich, in dem sich die Polarisation des Mediums langsam der Veränderung durch den Protonenübergang zwischen benachbarten Wassermolekülen anpasst.

Das dielektrische Verlustspektrum kann mit einer Debye-Näherung beschrieben werden:

$$\frac{\text{Im} \varepsilon(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (4.22)$$

wobei der Parameter τ der longitudinalen Relaxationszeit

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\tau}{k_B T}\right) \quad (4.23)$$

entspricht und die Grenzwerte ε_∞ und ε_s gegeben werden durch

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty(T) \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_s(T) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_s(T)$ wurde in den Clathratsystemen $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ über Impedanzmessungen bestimmt (Abb. 3.7.7).

Zur Bestimmung von $\varepsilon_\infty(T)$ sind spektroskopische Daten im Infrarotbereich für $\omega \rightarrow \infty$ erforderlich, die für die betrachteten Clathratsysteme nur im Wellenlängenbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung stehen [17]. Der Wert für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_\infty(T)$ wurde daher größenordnungsmäßig abgeschätzt: $2 \leq \varepsilon_\infty \leq 6$. Für Eis in

der Clathrat I-Struktur wurde bei 243 K der hochfrequente Grenzwert für die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_\infty = 2.9$ gefunden [10].

Setzt man Gl. (4.22) in Gl. (4.21) ein und integriert über die Frequenz ω , so lautet das Ergebnis für den Beitrag der dielektrischen Kontinuumschwingungen $\Phi_P(1/2)$

$$\Phi_P\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right) \cdot E_P \cdot \frac{2}{\pi \cdot \hbar} \cdot \tau \cdot \left\{ \left(\frac{\hbar}{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \tau} \right) \cdot \arctan\left(\frac{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \tau}{\hbar}\right) + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(1 + \left(\frac{\hbar}{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \tau}\right)^2\right) \right\} \quad (4.25)$$

Die Relaxationszeit $\tau(T)$ wächst exponentiell mit inverser Temperatur an. Liegt bei Raumtemperatur ein klassischer Relaxationsprozeß vor, so kann man für alle Temperaturen den Grenzwert

$$\frac{\hbar}{4 \cdot k_B \cdot T \cdot \tau} \ll 1 \quad (4.26)$$

ansetzen. Der Beitrag für die dielektrischen Kontinuumschwingungen (Gl. 4.25) reduziert sich damit zu

$$\Phi_P\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty(T)} - \frac{1}{\varepsilon_s(T)}\right) \cdot \frac{E_P}{4 \cdot k_B \cdot T} \quad (4.27)$$

Ersetzt man den protonierten Elektrolyten ($\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$) durch den deuterierten Elektrolyten ($\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$), so ändern sich die Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_\infty(T)$ und $\varepsilon_s(T)$.

Bei der Anpassung an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten wurde die Funktion (siehe Gl. (4.19) und Gl. (4.20))

$$\log(\sigma \cdot T) = C - B(x) \cdot x \quad (4.19)$$

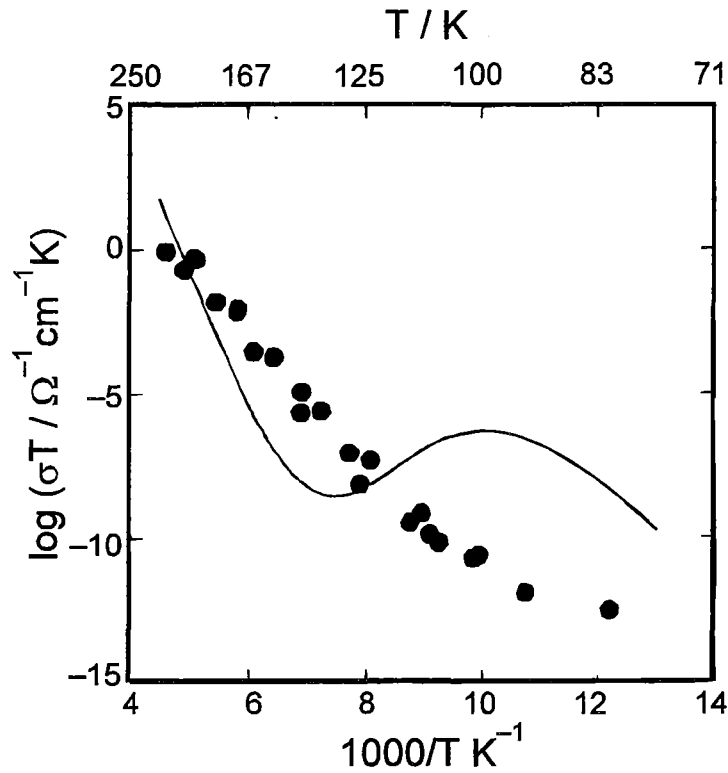
$$x = \frac{1000}{T}$$

mit

$$B(x) = 10^{-4} \cdot \frac{E_P}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty(x)} - \frac{1}{\varepsilon_s(x)} \right) \quad (4.28)$$

untersucht.

Für die statische Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_s(x)$ wurden die über Impedanzmessungen ermittelten experimentellen Werte (Abb. 3.7.7) benutzt. Bei der mathematischen Anpassung der theoretischen Funktion Gl. (4.19) und Gl. (4.28) an die experimentellen Daten wurden die Konstante C und die Polarisationsenergie E_P variiert (Abb. 4.2.2).

**Abb. 4.2.2.**

Anpassung des dielektrischen Kontinuumsmodells an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten. Die durchgezogene Linie entspricht der Theorie mit $\epsilon_\infty=6$; Ergebnis: $C=25$ und $E_p=10$ eV

Aus Abb. 4.2.2 ist ersichtlich, daß man mit diesem Modell das Verhalten der experimentellen Leitfähigkeitsdaten nicht beschreiben kann. Es zeigte sich, daß der Wert für die Polarisationsenergie $E_p = 10 \text{ eV}$ circa viermal größer wurde als eine Abschätzung über die Marcus-Theorie [45] lieferte. Marcus beschrieb Oxidations- und Reduktionsprozesse über den Elektronentransfer zwischen sphärischen Reaktanden. Die Polarisationsenergie E_p wurde im Rahmen dieser Theorie berechnet über

$$E_p = \frac{(n \cdot e)^2}{8\pi} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot a_1} + \frac{1}{2 \cdot a_2} - \frac{1}{a} \right) \quad (4.29)$$

mit den Radien a_1 , a_2 der Reaktanden, der Anzahl der Ladungsträger n , der Elementarladung e und dem effektiven Ladungstransferabstand a .

4.2.2. Lokale Schwingungen

Die Freiheitsgrade der Wassermoleküle, Schwingungen des Sauerstoffs im Clathratgitter und bei höheren Frequenzen die Oszillation der Cl-O- Bänder in den Perchloratanionen können Beiträge zu den lokalen Schwingungen liefern. Betrachtet man die Wechselwirkung des Protons mit den Schwingungen und Umorientierungen der nächsten Nachbarn von Donator und Akzeptor, so erhält man in harmonischer Näherung [5, 6]

$$\Phi_L\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_L}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4.30)$$

mit der Umorientierungsenergie E_{rL} aufgrund des Protonenübergangs, die in diesem Fall mit der Umorientierungsenergie E_r in Gl. (4.16) übereinstimmt und der Frequenz ω_L der lokalen Schwingungen.

Da das Proton an verschiedene Schwingungsformen gekoppelt sein kann, werden die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Energie der lokalen Schwingungen abgeschätzt mit

$$\begin{aligned} E_{rL} &\cong 0.5eV \\ \hbar \cdot \omega_L &\cong 0.05eV \end{aligned} \quad (4.31)$$

Die Umorientierungsenergie E_{rL} sollte größenordnungsmäßig mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie E_a (Abb. 3.7.3) übereinstimmen. Für die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L existieren experimentelle Daten aus Infrarotspektren [17], z.B. für O-H-Bindungen $\hbar\omega_{O-H} = 0.047eV$ und Cl-O-Bänder $\hbar\omega_{Cl-O} = 0.018eV$.

Im Vergleich zu dem protonierten System ändert sich im deuterierten System die lokale Frequenz ω_L . Für den Separationsfaktor S_L gilt somit

$$\begin{aligned} S_L &= \exp\left(-\Phi_L^H\left(\frac{1}{2}\right) + \Phi_L^D\left(\frac{1}{2}\right)\right) \\ \Phi_L^H &= \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L^H} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_L^H}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \\ \Phi_L^D &= \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L^D} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_L^D}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die mathematische Anpassung an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten des Elektrolyten $HClO_4 \cdot 5.5 H_2O$ (Abb. 3.7.3) erfolgte über die Funktion $\log(\sigma \cdot T)$, Gl. (4.19), Gl. (4.20), mit

$$B(x) = 0.434 \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_L \cdot x}{4000 \cdot k_B}\right) \quad (4.33)$$

wobei die Konstante C , die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L als freie Variablen gewählt wurden (Abb. 4.2.3).

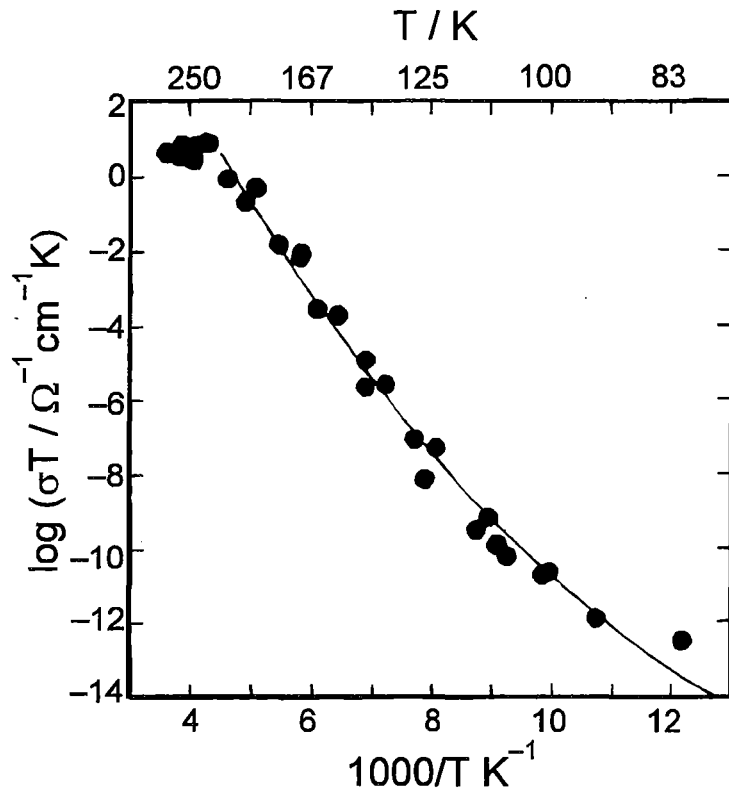


Abb. 4.2.3.

Anpassung des lokalen Schwingungsmodells (Theorie durchgezogene Linie) an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten bei Variation in der Konstanten C , der Umorientierungsenergie E_{rL} und der Frequenz der lokalen Schwingungen

ω_L

Ergebnis: $C=17.25$,

$\omega_L=5.85 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$,

$E_{rL}=3.1 \text{ eV}$

Für die Umorientierungsenergie E_{rL} (Abb. 4.2.3) ergibt sich ein viel höherer Wert als erwartet (3.1 eV statt 0.5 eV). Es wird daher zusätzlich noch der Beitrag des präexponentiellen Faktors untersucht.

4.2.3. Tunnelfaktor

Der präexponentielle Faktor A

$$A = |V|^2 \cdot \left(\frac{\pi}{\hbar^2 \cdot k_B \cdot T \cdot E_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

enthält das Übergangsmatrixelement $|V|^2$, das durch den Protonentunnelfaktor φ_t bestimmt wird.

$$|V|^2 = \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2\pi} \right)^2 \cdot \exp(-\varphi_t) \quad (4.15)$$

Für den Protonentunnelfaktor φ_t gilt in harmonischer Näherung [5, 6] :

$$\varphi_t = \left(\frac{m_p \cdot \omega_p}{2\hbar} \right) \cdot \alpha_t^2 \quad (4.34)$$

mit der Masse m_p , der Frequenz ω_p und dem Transferabstand α_t des Protons.

Der Tunnelfaktor φ_t ist temperaturunabhängig, falls man keine zusätzliche Temperaturabhängigkeit des Transferabstandes α_t aufgrund struktureller Änderungen des Mediums betrachtet.

Die Tunnelbarriere wird durch Änderungen des Transferabstands beeinflusst.

$$\alpha_t = \left(\frac{\hbar}{m_p \cdot \omega_p} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (r_0 - 2 \cdot \gamma \cdot q) \quad (4.35)$$

Dabei ist q die dimensionslose Koordinate der symmetrischen Schwingung von Donator- und Akzeptormolekül, die die Änderung des Transferabstandes bewirkt, γ die Kopplungskonstante und r_0 der dimensionslose Transferabstand. Einsetzen von Gl. (4.34) und Gl. (4.35) in Gl. (4.15) liefert:

$$|V|^2 = \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2\pi} \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{(r_0 - 2 \cdot \gamma \cdot q)^2}{2}\right) \quad (4.36)$$

Die Mittelung über eine statistische Wahrscheinlichkeit $\Phi(q)$ der symmetrischen Schwingungen

$$\left\langle \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 \right\rangle = \int dq \Phi(q) \cdot \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{(r_0 - 2 \cdot \gamma \cdot q)^2}{2}\right) \quad (4.37)$$

liefert nach Integration über die Variable q

$$\left\langle \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 \right\rangle = \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2\pi} \right)^2 \cdot \exp(-\varphi_t) \quad (4.38)$$

$$\varphi_t = \frac{m_p \omega_p}{2\hbar} \cdot x_t^2 \cdot \frac{\tanh\left(\frac{\hbar \omega_s}{4k_B T}\right)}{\gamma^2 + \tanh\left(\frac{\hbar \omega_s}{4k_B T}\right)}$$

mit dem Transferabstand des Protons $x_t = \left(\frac{\hbar}{m_p \cdot \omega_p} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r_0$.

Der Isotopeneffekt wird durch den Separationsfaktor für den Tunnelmechanismus beschrieben

$$S_t = \left[\frac{\Delta E^H}{\Delta E^D} \right]^2 \quad (4.39)$$

Einsetzen von Gl. (4.38) in den Ausdruck für S_t , Gl. (4.39) liefert

$$S_t = \left(\frac{\omega_p}{\omega_D} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{m_p \cdot \omega_p}{2 \cdot \hbar} \cdot x_t^2 \cdot \left(\frac{\tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s}{4 \cdot k_B \cdot T}\right)}{\gamma^2 + \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s}{4 \cdot k_B \cdot T}\right)} - \sqrt{2} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s'}{4 \cdot k_B \cdot T}\right)}{\gamma^2 + \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s'}{4 \cdot k_B \cdot T}\right)} \right) \right] \quad (4.40)$$

mit den Frequenzen ω_s , ω_s' , die die Translationsschwingungen und Umorientierungen der Donator- und Akzeptormoleküle im protonierten bzw. deuterierten System beschreiben.

Im Grenzfall hoher Temperaturen verschwindet der Isotopeneffekt. Bei abnehmender Temperatur wächst er an mit einer Tendenz zur Sättigung bei sehr niedrigen Temperaturen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Verhalten der experimentellen Leitfähigkeitsdaten (Abb. 3.7.5).

Betrachtet man dagegen einen festen Transferabstand a_p , so erhält man unter Berücksichtigung angeregter Zustände in harmonischer Näherung bei niedrigen Temperaturen einen konstanten Wert für den Separationsfaktor.

Es wurden der Beitrag der lokalen Schwingungen $\Phi_L(1/2)$ (Gl. 4.30) und des Tunnel-faktors φ_t (Gl. 4.38) an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten (Abb. 3.7.3) angepaßt. Für die Leitfähigkeit gilt nach Gl. (4.19):

$$\log(\sigma \cdot T) = C - B(x) \cdot x \quad (4.19)$$

mit der schwach temperaturabhängigen Konstanten $C \equiv \log A_I$ und der Funktion

$$\begin{aligned}
B(x) &= 0.434 \cdot \frac{\left(\Phi_L\left(\frac{1}{2}\right) + \varphi_t \right)}{x} \\
\Phi_L\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L} \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_L \cdot x}{4000 \cdot k_B}\right) \\
\varphi_t &= \frac{m_p \cdot \omega_p}{2\hbar} \cdot x_t^2 \cdot \frac{\tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s \cdot x}{4000 \cdot k_B}\right)}{\gamma^2 + \tanh\left(\frac{\hbar \cdot \omega_s \cdot x}{4000 \cdot k_B}\right)}
\end{aligned} \tag{4.41}$$

mit $x = 1000/T$.

Um die mathematische Anpassung des theoretischen Ausdrucks für $\log(\sigma \cdot T)$ (Gl. 4.19 und Gl. 4.41) an die experimentellen Daten (Abb. 4.2.4) durchzuführen, wurden folgende Vereinfachungen vorgenommen. Die Frequenzen der lokalen und symmetrischen Schwingungen ω_L bzw. ω_s wurden zunächst gleich einer Frequenz ω gesetzt: $\omega_s = \omega_L = \omega$. Außerdem wurden der Parameter $b = \hbar \omega / 4000 k_B$ und die dimensionslosen Variablen $u = E_{rL} / \hbar \omega_L$ und $g = x_t^2 \cdot m_p \cdot \omega_p / 2\hbar$ eingeführt.

Damit ergibt sich Gl. (4.19) zu

$$\log(\sigma \cdot T) = C - 0.434 \cdot \tanh(b \cdot x) \cdot \left(u + \frac{g}{\gamma^2 + \tanh(b \cdot x)} \right) \tag{4.42}$$

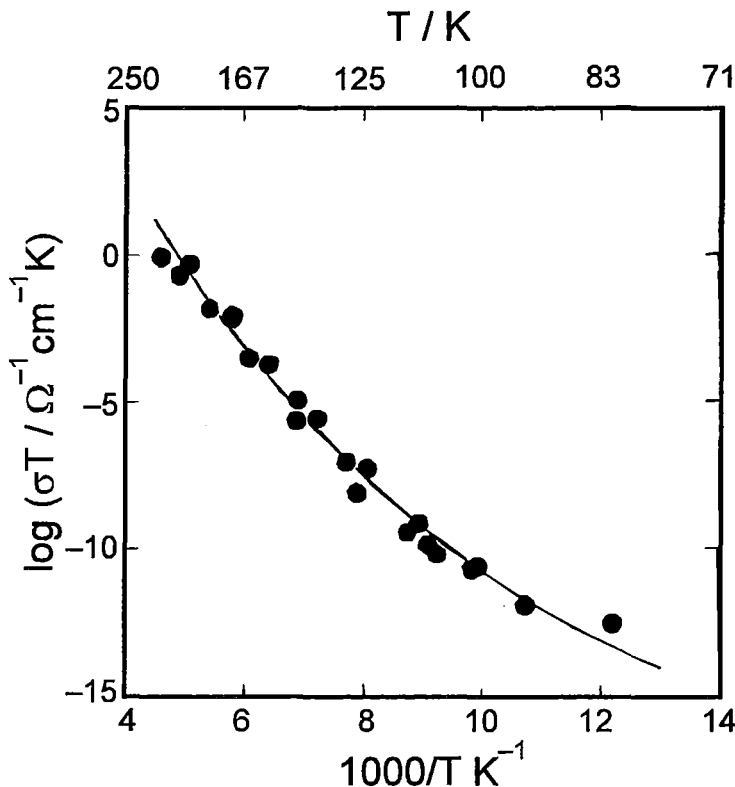


Abb. 4.2.4. Anpassung des lokalen Schwingungsterms und des Tunnelfaktors (mit variablem Transferabstand bedingt durch Fluktuationen in der Potentialbarriere) an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten (Theorie durchgezogene Linie) Ergebnisse: $C=21$, $b=0.089$, $g=168.3$, $u=17.85$, $2\gamma=2.26$

Bei der mathematischen Anpassung des theoretischen Ausdrucks an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten (Abb. 4.2.4) wurden C , b , u , g und γ als freie Parameter benutzt.

Die Ergebnisse der mathematischen Anpassung an die experimentellen Daten (Abb. 4.2.4) liegen in der erwarteten Größenordnung. Für die Frequenz der lokalen und der symmetrischen Schwingungen ergibt sich ein Wert von $\omega = 4.56 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\hbar \omega = 0.03 \text{ eV}$) und für die Umorientierungsenergie $E_{rL} = 0.55 \text{ eV}$. Der Protonentransferabstand beträgt $2.3 \text{ \AA}$, die Protonenfrequenz $\omega_p = 4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ und die Kopplungsstärke $2\gamma = 2.26$.

Unter der Annahme, daß die Frequenz ω_s für die Translationsschwingungen zwischen Donator (H_3O^+ -Ion) und Akzeptor (H_2O -Molekül) von der Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L (z.B. bedingt durch die Rotationsfreiheitsgrade der Wassermoleküle) abweichen kann, gilt für die Gl. (4.42)

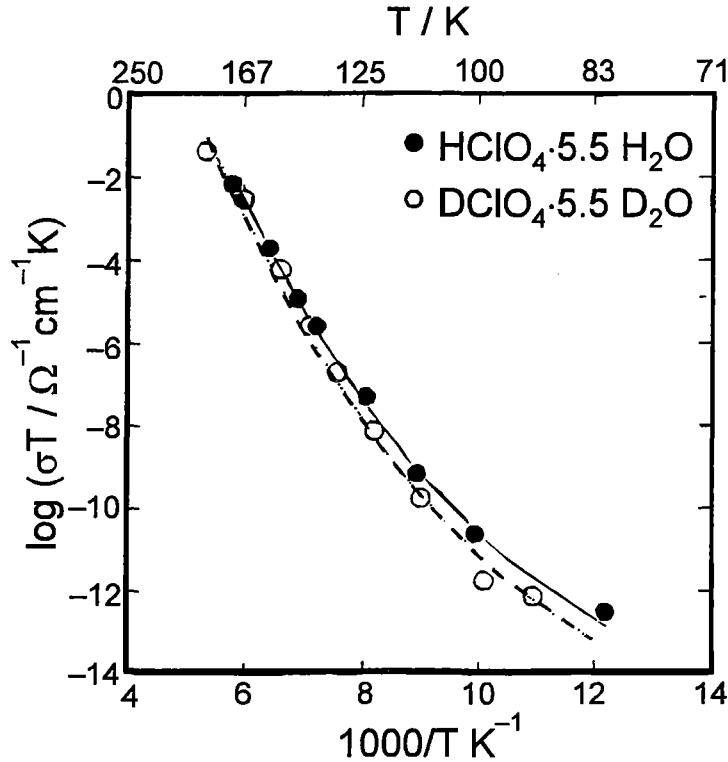
$$\log(\sigma \cdot T) = C - 0.434 \cdot u \cdot \tanh(b \cdot x) - \frac{g \cdot 0.434}{1 + \gamma^2 \cdot \coth(B \cdot x)} \quad (4.43)$$

mit den Parametern:

$$\begin{aligned} B &= \frac{\hbar \cdot \omega_s}{4000 \cdot k_B} \\ b &= \frac{\hbar \cdot \omega_L}{4000 \cdot k_B} \\ u &= \frac{E_{rL}}{\hbar \cdot \omega_L} \\ g &= \frac{x_t^2 \cdot m_p \cdot \omega_p}{2 \cdot \hbar} \end{aligned} \quad (4.44)$$

In Abb. (4.2.5) wurde der theoretische Ausdruck für die Leitfähigkeit (Gl. 4.43) an die experimentellen Daten der Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ für Temperaturen kleiner als $T = 183 \text{ K}$ angepaßt.

Für den deuterierten Fall sind in den Gleichungen (4.43) und (4.44) Änderungen in der Masse und Frequenz des Protons zu berücksichtigen. Außerdem können sich die Frequenzen der symmetrischen und lokalen Schwingungen ω_s und ω_L , die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Kopplungskonstante 2γ ändern.

**Abb. 4.2.5.**

Anpassung des lokalen Schwingungsterms und des Tunnelfaktors bedingt durch Fluktuationen in der Potentialbarriere an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten im protonierten und deuterierten Fall (Theorie durchgezogene und gestrichelte Linie); Ergebnisse siehe Text

Das Ergebnis der Variablen für die Leitfähigkeitsdaten des Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ lautet: $C = 23.77$, $b = 0.1194$, $B = 0.1277$, $g = 149.79$, $2\gamma = 3.46$, $u = 54.33$ und für den Elektrolyten $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$: $C = 23.77$, $b = 0.1233$, $B = 0.1307$, $g = 209.7$, $2\gamma = 4.34$, $u = 55.73$. Die Symbole sind in Gl. (4.44) erklärt.

Die absoluten Parameterwerte ändern sich im Fall $\omega_s \neq \omega_L$ im Vergleich zu den Berechnungen für $\omega_s = \omega_L = \omega$. Bei einem Vergleich der Ergebnisse im protonierten und deuterierten Fall wird ersichtlich, daß sich die Werte für die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Frequenzen ω_s , ω_L nicht wesentlich ändern. Im protonierten Fall ergibt sich aus den Parametern B , b und u

$$\hbar \cdot \omega_s = 0.04 \text{ eV}$$

$$\hbar \cdot \omega_L = 0.043 \text{ eV}$$

$$E_{rL} = 2.3 \text{ eV}$$

Der hohe Wert für die Umorientierungsenergie läßt vermuten, daß mehrere Schwingungsformen an dem Prozeß beteiligt sind. Der Wert für den Transferabstand x_t im protonierten und im deuterierten Elektrolyten ergibt sich zu $2.17 \text{ \AA}$.

4.3. Adiabatische Übergänge

Bei einer genügend großen Aufspaltung ΔE zwischen den Protonenenergieniveaus im Anfangszustand (Donator) und den Energieniveaus im Endzustand (Akzeptor), $\Delta E > k_B T$ liegt ein adiabatischer Übergang (Abb. 4.1.1) vor. Bei klassischen Freiheitsgraden der Umgebung gilt [5]

$$W_0 = \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.45)$$

$$E_a = \frac{E_r}{4} - \frac{\Delta E}{2}$$

mit der Aktivierungsenergie E_a und der effektiven Frequenz ω_{eff} der Umgebungsschwingungen. Erfolgt die Aktivierung nur über eine Umorientierung der Polarisation des Mediums, so gilt für die Umorientierungsenergie E_r

$$E_r = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right) \cdot E_p \quad (4.46)$$

mit den Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_\infty, \varepsilon_s$ (Gl. 4.24) und der Polarisationsenergie E_p . Für den Isotopeneffekt gilt:

$$S = \frac{\omega_{eff}}{\omega'_{eff}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E^H - \Delta E^D}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4.47)$$

mit der effektiven Frequenz ω_{eff} und der Energieaufspaltung ΔE^H im protonierten System bzw. ω'_{eff} und ΔE^D im deuterierten System. Für $\Delta E^H > \Delta E^D$ erhält man ein monoton exponentielles Anwachsen des Isotopeneffektes mit abnehmender Temperatur. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der experimentell bestimmten Leitfähigkeitsdaten, die eine Tendenz zur Sättigung des Isotopeneffektes bei niedrigen Temperaturen aufweisen (Abb. 3.7.5). Als Fazit läßt sich feststellen, daß adiabatische Übergänge bei dem vorliegenden Protonentransportmechanismus ausgeschlossen werden können.

Klassische Transferprozesse des Protons über die Potentialbarriere zwischen Donator und Akzeptor können ebenfalls ausgeschlossen werden, da auch sie ein exponentielles Anwachsen des Isotopeneffektes bei niedrigen Temperaturen zur Folge haben.

4.4. Diskussion der theoretischen Beschreibung des Leitfähigkeitsverhaltens

Das Verhalten der Leitfähigkeitsdaten in den Clathratsystemen $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ bei niedrigen Temperaturen weist auf einen Protonentunnelmechanismus hin.

Der experimentell beobachtete Isotopeneffekt ist viel kleiner als der Effekt, der in den wasserfreien Protonenleitern C_5HSO_4 und C_5DSO_4 [46] beobachtet wurde. Hainovsky et al. stellten in der Arbeit [46] eine um zwei Größenordnungen höhere Leitfähigkeit in C_5HSO_4 im Vergleich zu C_5DSO_4 bei Temperaturen kleiner als 413 K fest und beschrieben daher den Protonentunnelmechanismus mit Gamovfaktoren.

Um das Leitfähigkeitsverhalten in den Clathratsystemen $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ theoretisch zu beschreiben, wurden verschiedene Aktivierungs- und Tunnelmechanismen untersucht.

Die theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit auf der Grundlage von Protonentransferreaktionen in kondensierten Medien setzt bei dem Grotthusmechanismus an, d.h. das Proton geht von einem Donator (H_3O^+ -Ion) zu einem Akzeptor (H_2O -Molekül) über. Bei kleiner Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor kann man von diabatischen Übergängen des Protons ausgehen, die nach dem Franck-Condon Prinzip ablaufen, d.h. es liegen im Anfangs- und im Endzustand gleiche Energieniveaus vor.

Die Übergangswahrscheinlichkeit bei dem Protonentransfer zwischen dem H_3O^+ -Ion und dem H_2O -Molekül ist die zentrale Größe bei der Bestimmung der Leitfähigkeit. Sie setzt sich aus zwei Faktoren zusammen: einem präexponentiellen Faktor, der den Tunnelmechanismus beschreibt, und einer Exponentialfunktion, die als Argument den Franck-Condon Faktor enthält. Der Franck-Condon Faktor bestimmt den Aktivierungsmechanismus für den Protonentransfer.

Für den Aktivierungsmechanismus wurden zwei Modelle untersucht und mit den experimentellen Leitfähigkeitsdaten in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen.

Im ersten Modell wird der Beitrag der sogenannten dielektrischen Kontinuumschwingungen bestimmt durch die Schwingungen der Dipole der Wassermoleküle in der Clathrat I-Struktur. In der theoretischen Beschreibung tritt die statische Dielektrizitätskonstante auf, deren Temperaturverlauf in dieser Arbeit experimentell bestimmt wurde. Ein weiterer Parameter ist der Grenzwert der Dielektrizitätskonstanten für hohe Fre-

quenzen, dessen Wert in Abhängigkeit von der Temperatur aufgrund fehlender spektroskopischer Daten abgeschätzt werden mußte. Außerdem enthält dieser Beitrag die Polarisationsenergie, die die Änderung der elektrostatischen Induktion aufgrund des Protonenübergangs zwischen Donator und Akzeptor beschreibt und die Aktivierungsenergie des Prozesses mitbestimmt.

Bei dem Vergleich dieses Modells mit den experimentellen Leitfähigkeitsdaten zeigte sich eine große Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment. Für die Polarisationsenergie erhielt man außerdem einen circa viermal größeren Wert (10 eV) als eine Abschätzung mit Hilfe der Marcus-Theorie erwarten ließ. Mit diesem theoretischen Modell, daß auf dielektrischen Kontinuumsschwingungen basiert, kann das Temperaturverhalten der Leitfähigkeit also nicht erklärt werden.

Im Rahmen dieses ersten Modells war es nicht möglich, eine Korrelation zwischen der Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts in Bezug auf die Leitfähigkeit einerseits und die Dielektrizitätskonstante andererseits aufzustellen.

In dem zweiten untersuchten Modellansatz beruht der Aktivierungsmechanismus auf lokalen Schwingungen, die in der Clathrat I-Struktur z.B. durch die Freiheitsgrade der Wassermoleküle, durch Schwingungen des Sauerstoffs im Clathratgitter und bei höheren Frequenzen durch die Oszillation der Cl-O Bänder in den Perchloratanionen verursacht werden können. Der entsprechende Franck-Condon Faktor beschreibt die Wechselwirkung des Protons mit den Schwingungen und Umorientierungen der nächsten Nachbarn von Donator (H_3O^+) und Akzeptor (H_2O). In diesem Ausdruck treten zwei Parameter auf: die Umorientierungsenergie aufgrund des Protonenübergangs, die gleichzeitig die Aktivierungsenergie des Systems bestimmt, und die Frequenz der lokalen Schwingungen. Die Umorientierungsenergie kann mit einem Wert von 0.5 eV abgeschätzt werden und die Frequenz der lokalen Schwingungen sollte in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} liegen. Durch die Anpassung des theoretischen Modells an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten erhält man für die lokalen Schwingungen eine Frequenz von $5.85 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$ und für die Umorientierungsenergie einen Wert von 3.1 eV , der ungefähr sechsmal höher ist als der erwartete Wert.

Es wurde daher zusätzlich zum Beitrag der lokalen Schwingungen der Tunnelfaktor untersucht, der ein Bestandteil des präexponentiellen Faktors im Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons ist. Dieser Tunnelfaktor enthält den Transferabstand des Protons. Verringert sich dieser Transferabstand, so ändert sich die Potentialbarriere zwischen Donator und Akzeptor und ermöglicht den Tunnelprozeß. Die Änderung des Transferabstands erfolgt durch symmetrische Schwingungen der Donator- und Akzeptormoleküle mit einer bestimmten Frequenz und weist eine Kopplung an die

Gleichgewichtsposition auf. Mit diesem theoretischen Modell, das den Beitrag lokaler Schwingungen und den Tunnelfaktor enthält, kann man die experimentell ermittelten Leitfähigkeitsdaten für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ gut beschreiben. Es ergibt sich für die Frequenz der symmetrischen und lokalen Schwingungen jeweils ein Wert von $4.56 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und für die Umorientierungsenergie der lokalen Schwingungen ein Wert von 0.55 eV , der die Aktivierungsenergie des Systems darstellt. Der Protonentransferabstand beträgt $2.3 \text{ \AA}$ und die Kopplungskonstante der symmetrischen Schwingungen 2.26.

Bei der Untersuchung der Leitfähigkeitsdaten für den deuterierten Elektrolyten $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ ändern sich in dem theoretischen Modell die Masse und Frequenz des übertragenen Protons. Die Frequenz der symmetrischen und lokalen Schwingungen, die Umorientierungsenergie und die Kopplungskonstante können sich ändern. Der Transferabstand des Protons und des Deuterons sollen gleich sein. Das Ergebnis der mathematischen Anpassung des theoretischen Modells an die experimentellen Leitfähigkeitsdaten des Elektrolyten $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ zeigte für die Frequenzen der symmetrischen und lokalen Schwingungen, für die Umorientierungsenergie und für die Kopplungskonstante ähnliche Werte wie im Fall des protonierten Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, d.h. man kann die Leitfähigkeitsdaten im deuterierten Fall im Vergleich zum protonierten System allein durch Änderung der Masse und Frequenz des übertragenen Teilchens erklären. Das theoretische Modell sagt außerdem eine Sättigung des Isotopeneffektes bei niedrigen Temperaturen voraus, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht.

Adiabatische Übergänge und der Protonentransfer über die Potentialbarriere können ausgeschlossen werden, da sie ein exponentielles Anwachsen des Isotopeneffektes bei niedrigen Temperaturen zur Folge hätten.

5. Die Temperaturabhängigkeit elektrischer Eigenschaften von Festelektrolyten

Die Säurehydrate $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ und $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ sind Beispielsysteme für wasserhaltige Protonenleiter. Mit Hilfe von Impedanzmessungen in weiten Frequenzbereichen wurden die elektrischen Eigenschaften dieser Clathrathydrate experimentell untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren.

Die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche Au / Elektrolyt nimmt mit abnehmender Temperatur ab und zeigt keine Diskontinuität am Schmelzpunkt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Struktur der Grenzschicht beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand erhalten bleibt.

Die Leitfähigkeit der Clathrathydrate in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt ein Arrheniusverhalten mit je nach Aggregatzustand unterschiedlichen Aktivierungsenergien, die im festen Elektrolyten zwischen 0.5 und 0.7 eV liegen. Bei Temperaturen kleiner als 120 K zeigt sich eine Abweichung vom Arrheniusverhalten, die Aktivierungsenergie nimmt kontinuierlich auf einen Wert von 0.25 eV ab. Der Isotopeneffekt zeigt sich beim Vergleich der protonierten und deuterierten Hydrate bei Temperaturen kleiner 120 K in niedrigerer Leitfähigkeit des deuterierten Clathrates. Er nimmt mit abnehmender Temperatur zu und zeigt eine Tendenz zur Sättigung bei sehr niedrigen Temperaturen.

Die statische Dielektrizitätskonstante der Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Der Grenzwert bei tiefen Temperaturen ist im deuterierten Fall nur halb so groß wie im protonierten Fall ($\epsilon_H = 10$, $\epsilon_D = 5.3$).

In dieser Arbeit wurde eine quantitative Analyse der Meßwerte in einem quantenmechanischen Ladungstransfermodell durchgeführt. Das experimentell ermittelte temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten weist auf einen Protonentunnelmechanismus hin, der theoretisch folgendermaßen erklärt werden kann. Der Protonenübergang im Volumen-Elektrolyten erfolgt diabatisch zwischen einem H_3O^+ -Ion als Protonendonator und einem H_2O -Molekül als Akzeptor. Beide besitzen lokale Freiheitsgrade. Durch quantitativen Modellvergleich und mathematischer Anpassung der Parameter wurden die Umorientierungen und die lokalen Schwingungen von Donator und Akzeptor sowie die

Fluktuationen der Potentialbarriere zwischen beiden als fundamentale Bestandteile des Ladungstransfers identifiziert. H_3O^+ -Ion und H_2O -Molekül können sich in eine für den Protonentransfer günstigere Position umorientieren, wobei die zugehörige Energie der Aktivierungsenergie entspricht. Außerdem kann es zu lokalen Schwingungen, z.B. der O–H-Bindungen, kommen. Das H_3O^+ -Ion und das H_2O -Molekül können, gekoppelt an eine Gleichgewichtsposition, gegeneinander symmetrische Schwingungen ausführen und somit den Transferabstand für das Proton verringern. Die Potentialbarriere zwischen dem Protonendonator und dem Akzeptor nimmt dadurch ab, das Tunneln des Protons wird ermöglicht. In dieser Arbeit wurde durch mathematische Anpassung an die experimentellen Daten ein Transferabstand von $2.3 \text{ \AA}$ gefunden. Dieser Wert ist etwas kleiner als der interatomare Abstand zwischen zwei Sauerstoffmolekülen in der Clathrat-I-Struktur ($2.48 - 2.49 \text{ \AA}$ [17]). Außerdem wurde festgestellt, daß der Beitrag der dielektrischen Kontinuumschwingungen keinen signifikanten Einfluß auf das Leitfähigkeitsverhalten hat.

Der Isotopeneffekt im Leitfähigkeitsverhalten, mit einer Zunahme bei abnehmender Temperatur und einer Tendenz zur Sättigung bei niedrigen Temperaturen, kann allein durch die Änderung der Masse und Frequenz des übertragenen Teilchens beim Deuteronen- im Vergleich zum Protonenübergang erklärt werden.

Da in den theoretischen Untersuchungen die spezielle Geometrie der Clathrathydrate nicht eingeht, können die Ergebnisse allgemein auf wasserhaltige Protonenleiter übertragen werden.

6. Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen

Ein Ladungstransfer kann entweder in einem homogenen oder in einem heterogenen Prozess zwischen Donator und Akzeptor stattfinden. Nach der Untersuchung des homogenen Ladungstransferprozesses zwischen einem H_3O^+ -Ion und H_2O -Molekül in den Clathrathydraten erfolgt jetzt die Untersuchung des Grenzflächenverhaltens Elektrode / Elektrolyt sowohl experimentell (Kap. 6) als auch theoretisch (Kap. 7).

Im Fall elektrochemischer Reaktionen handelt es sich um heterogene Prozesse, deren Kinetik durch die Geschwindigkeitskonstante bestimmt wird:



wobei O der oxidierten Substanz, R der reduzierten Substanz und n der Elektrodenreaktionswertigkeit entspricht. Im Gleichgewicht dieser Reaktion stimmt das Elektrodenpotential U mit dem Gleichgewichtspotential U_O überein, und die kathodische und anodische Teilreaktion laufen gleich schnell ab. Ist ein Überpotential $\eta = U - U_O$ vorhanden, so wird eine der Teilreaktionen beschleunigt und die andere wird gehemmt, so daß sich ein Stoffumsatz und damit verbunden ein elektrischer Strom im äußeren Leiterkreis ergibt. Der gemessene Strom ist proportional zu der Geschwindigkeitskonstanten. Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Stromdichte j und dem Elektrodenpotential η wird dabei durch eine grundlegende Gleichung elektrochemischer Kinetik – die Butler-Volmer-Gleichung – gegeben [20, S.103-105]:

$$j = j_o \cdot \left\{ \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (6.2)$$

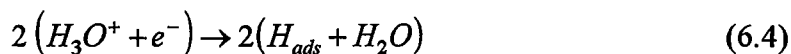
mit der Austauschstromdichte j_o und dem Durchtrittsfaktor α .

Ein wichtiger Parameter bei der Untersuchung der Kinetik elektrochemischer Prozesse ist die Temperatur, deren Einfluß in dieser Arbeit am Beispiel der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ untersucht werden soll. Die Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung läuft nach der Bruttogleichung



ab und stellt damit die Umkehrung der Wasserstoffoxidation in Brennstoffzellen dar. Dafür sind zwei mögliche Mechanismen allgemein akzeptiert [47,48,49]. Im Volmer-

Tafel-Mechanismus findet zunächst die Volmer-Reaktion (Gl. 6.4), eine Ladungsdurchtrittsreaktion, statt, bei der das Produkt auf der Elektrode adsorbiert wird.



Daran anschließend folgt die Tafel-Reaktion (Gl. 6.5), die auch Rekombinationsschritt genannt wird:

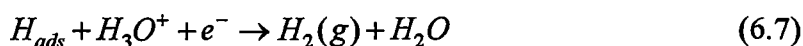


Der Abtransport des gebildeten Wasserstoffes aus dem Doppelschichtbereich erfolgt durch Diffusion.

Im Volmer-Heyrovsky-Mechanismus folgt auf die Volmer-Reaktion



eine zweite Ladungsdurchtrittsreaktion (Gl. 6.7), die Heyrovsky-Reaktion oder auch elektrochemische Desorption genannt wird.



Mögliche Unterscheidungskriterien zwischen dem Volmer-Tafel- und dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus wurden in der Literatur vielfach diskutiert [50]. Die Strom-Spannungsbeziehung für die Volmer-Heyrovsky-Reaktion wurde unter Berücksichtigung des Bedeckungsgrades der Elektrode mit adsorbiertem Wasserstoff untersucht, wobei allerdings immer gewisse Vereinfachungen gegenüber dem Durchtrittsfaktor gemacht wurden. Es wurde keine Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors berücksichtigt, und er wurde auf den Wert 0.5 festgesetzt. Allein diese Betrachtungen ließen keinen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus zu, man suchte daher nach anderen Unterscheidungskriterien. Bei der Volmer-Tafel-Reaktion ist z.B. ein anodischer Grenzstrom zu erwarten, bei der Volmer-Heyrovsky-Reaktion dagegen nicht. Dieses Kriterium läßt sich jedoch nur bei Elektroden heranziehen, die anodisch nicht in Lösung gehen, und wird ferner bei höheren Überspannungen durch die beginnende O_2 -Abscheidung unbrauchbar. Im Rahmen nichtstationärer Untersuchungsmethoden wurde mit Hilfe des potentiostatischen Einschaltvorgangs ein weiteres Kriterium zur Unterscheidung der beiden Mechanismen gefunden. Geht man von einem Oberflächenzustand der Elektrode aus, in dem diese frei von adsorbierten Wasserstoffatomen ist, und mißt den zeitlichen kathodischen Stromanstieg beim potentiostatischen Einschaltvorgang, so muß der Bedeckungsgrad in jedem Fall monoton anwachsen. Die auftretenden Ströme lassen sich in Relation setzen zur zeitlichen Änderung des Bedeckungsgrades. Daraus wurden Unterscheidungskriterien für den Volmer-Heyrovsky- und den Volmer-Tafel-Mechanismus abgeleitet.

Mit Hilfe des potentiostatischen Einschaltvorgangs wurde die Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen an Quecksilber-, Silber- und Kupferelektroden untersucht. Die Messungen ergaben, daß die Reaktion nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ablaufen sollte. In diesem Zusammenhang wurde jedoch keine Temperaturabhängigkeit untersucht. Quecksilber unterscheidet sich von Silber und Kupfer dadurch, daß beim Quecksilber die Volmer-Reaktion wesentlich langsamer abläuft als die Heyrovsky-Reaktion, während die Hemmung beim Silber und Kupfer in derselben Größenordnung liegen. Die Literatur [50] liefert einen linearen Zusammenhang zwischen dem kathodischen Überpotential und der Energie, die für die Adsorption von atomarem Wasserstoff an Metallen notwendig ist. Die zum Ablauf der Reaktion notwendige Aktivierungsenergie wird bei dem Volmer- und bei dem Heyrovsky-Mechanismus um so stärker erniedrigt, je größer die Adsorptionsenergie der gebildeten Wasserstoffatome ist. Da jedoch die Volmer-Reaktion stärker beeinflußt wird als die Heyrovsky-Reaktion, kommt es bei einer mittleren Adsorptionsenergie, wie sie etwa bei Kupfer und Silber vorliegt, zu einer Überschneidung der zugehörigen Aktivierungsenergien.

Conway und Salomon [51] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden in $\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}$ und $\text{CH}_3\text{OD} / \text{DCl}$ bis zu $T = 148 \text{ K}$ und an Platinelektroden in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bis zu $T = 123 \text{ K}$.

Die Auswertung der Strom / Spannungskurven im Arrheniusplot $\log(|j|)$ vs. $1/T$ ergab als Steigung eine scheinbare Aktivierungsenergie und als Achsenabschnitt den präexponentiellen Faktor. Der Wert für die Aktivierungsenergie im Fall der Deuteriumentwicklung an Quecksilber war größer als im Fall der Wasserstoffentwicklung. Es wurden sowohl bei den Messungen an Quecksilber- als auch an Platinelektroden keine Abnahme der Aktivierungsenergie mit abnehmender Temperatur beobachtet, was nach Conway und Salomon ein Hinweis auf einen fehlenden Protonentunnelmechanismus war. Für die präexponentiellen Faktoren zeigte sich bei der Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden kein deutlicher Isotopeneffekt. Die reziproken Steigungen der gemessenen Strom / Spannungskurven für die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden nahmen mit der Temperatur ab. Dagegen zeigt die Wasserstoffentwicklung an Platinelektroden reziproke Steigungen von circa 60 mV im Bereich von Raumtemperatur bis zu circa 220 K mit einer anschließenden Zunahme bis auf Werte von 120 mV bei niedrigen Temperaturen.

Tsionskii und Kriksunov [52] untersuchten die kathodische Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und 0.3 M HCl bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 473 K . Innerhalb dieses Temperaturbereichs zeigten die Steigungen der Strom / Spannungskurven einen Anstieg mit zunehmender Temperatur und einen Durchtrittsfaktor, dessen Wert zwischen 0.5 und 0.58 lag. Die Auswertung

der Stromdaten im Arrheniusplot ergab für die scheinbare Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor temperaturunabhängige Größen. In 0.3 M HCl nahmen die reziproken Steigungen der Strom / Spannungskurven bei einer konstanten Temperatur bei hohen Stromdichten zu.

Ein Überblick über weitere Experimente und deren theoretische Interpretation wird z.B. in dem Buch von L.I. Krishtalik: "Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes" [25] gegeben.

Mit der Redoxreaktion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ konnte gezeigt werden, daß die experimentelle Untersuchung elektrochemischen Verhaltens auch im gefrorenen Elektrolyten möglich ist [2]. Damit konnte der Temperaturbereich, der zur Untersuchung elektrochemischer Kinetik zur Verfügung stand, erweitert werden.

Frese et al. [53] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Platinelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 293 K bis 176 K. Die gemessenen Strom / Spannungsdaten wurden mit einem Volmer-Tafel-Mechanismus erklärt, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Tafelreaktion war. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Überpotentialen zeigte sich bei der halblogarithmischen Auftragung der Strom / Spannungskurven eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten.

Frese und Stimming [8,54] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Kupfer-, Silber- und Goldelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 130 K bis 300 K. Es wurden jeweils Durchtrittsfaktoren bestimmt, die stark mit der Temperatur abnahmen, wobei sich nur für die Wasserstoffentwicklung an Goldelektroden ein Plateau bei niedrigen Temperaturen ausbildete. Die Auswertung der gemessenen Stromdaten im Arrheniusplot [55] $\log(|j|)$ vs. $1/T$ bei konstantem Überpotential zeigte eine lineare Abhängigkeit und eine Verschiebung zu höheren Stromdichten unterhalb des Gefrierpunkts bei $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$. Mit steigendem kathodischen Überpotential nahm die Aktivierungsenergie im flüssigen Elektrolyten ab und stieg im festen Elektrolyten an, wohingegen der präexponentielle Faktor sowohl im festen als auch im flüssigen Elektrolyten einen exponentiellen Anstieg zeigte.

In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Reaktionskinetik an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt anhand der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ hinsichtlich des möglichen Reaktionsmechanismus untersucht. Die Variation der experimentellen Parameter Temperatur (133 K – 300 K), Überpotential, Isotopeneffekt und Aggregatzustand des Elektrolyten sowie die anschließende theoretische Interpretation der Meßdaten (Kap. 7) ermöglicht einen neuen und tieferen Einblick in das Grenzflächenverhalten.

6.1. Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden beschrieben, die zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden (Kapitel 6.4) benutzt werden.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Reaktionen wird eine Drei-Elektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode, benutzt.

Die Zyklische Voltammetrie ist durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode (Abb. 6.1.1) und Registrierung des resultierenden Strom-Potentialdiagramms charakterisiert [49,21].

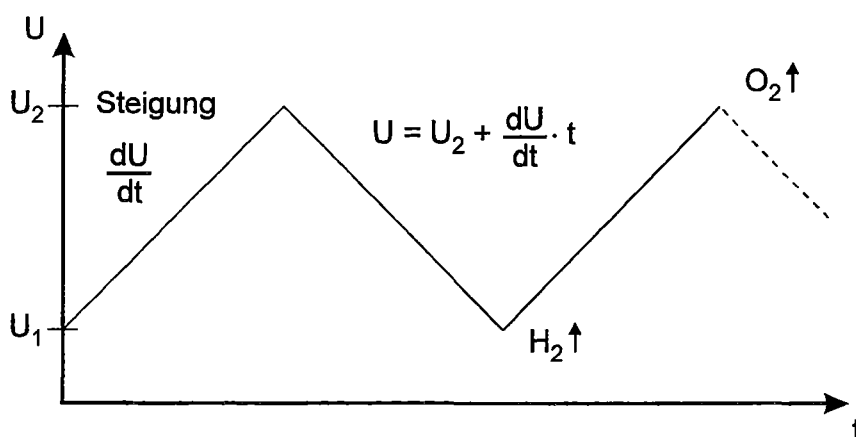


Abb. 6.1.1.
Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Zyklischen Voltammetrie mit der Vorschubgeschwindigkeit dU/dt

Im einfachsten Fall wird das Elektrodenpotential U zwischen einem Anfangspotential U_1 und einem Endpotential U_2 mit einer Geschwindigkeit $\frac{dU}{dt}$ variiert. Bei einem Zyklischen Voltammogramm wird das Potential anschließend in umgekehrter Richtung von U_2 wieder nach U_1 durchlaufen.

Bei der Aufnahme von Zyklischen Voltammogrammen an Silberelektroden in $HClO_4 \cdot 5.5 H_2O$ ist zu berücksichtigen, daß das Endpotential U_2 ungefähr im Bereich der beginnenden Wasserstoffentwicklung liegt. Das Anfangspotential U_1 muß so festgelegt werden, daß die Auflösung der Silberelektrode auf jeden Fall vermieden wird.

Durch Zyklische Voltammogramme können aus der Lösung adsorbierte Verunreinigungen, die die gewünschten Elektrodenprozesse durch Blockierung aktiver Oberflächenzentren stören könnten, durch Reduktion bzw. Oxidation entfernt werden.

Der Strom der Zelle wird als Funktion des angelegten Potentials U aufgenommen, wobei die benutzten Vorschubgeschwindigkeiten $\frac{dU}{dt}$ in der Größenordnung von einigen mV/s bis zu einigen V/s betragen können. Um die experimentellen Daten hinsichtlich kinetischer Parameter auswerten zu können, wird der Strom in Abhängigkeit von dem Überpotential η , das die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials U vom Gleichgewichtspotential U_0 bezeichnet, aufgetragen.

Die Zyklische Voltammetrie kann zur qualitativen Untersuchung eines elektrochemischen Systems benutzt werden, wobei bei der Aufnahme der Voltammogramme mehrere Vorschubgeschwindigkeiten $\frac{dU}{dt}$ und verschiedene Anfangs- und Endpotentiale U_1 , U_2 benutzt werden. Meistens werden mehrere Peaks beobachtet, die verschiedene Prozesse repräsentieren, deren Reaktion untereinander durch das Auftreten und Verschwinden der Peaks bei Veränderung der Potentialgrenzen U_1 und U_2 und Geschwindigkeiten $\frac{dU}{dt}$, sowie der Änderung zwischen dem ersten und den folgenden Zyklen bestimmt werden kann.

Aus der Abhängigkeit der Peakamplituden von der Vorschubgeschwindigkeit $\frac{dU}{dt}$ kann der Einfluß von möglichen Adsorptionsprozessen, Diffusion oder homogenen chemischen Reaktionen bestimmt werden.

Beim Stromfluß durch die elektrochemische Zelle kommt es zu einem ohmschen Spannungsabfall im Elektrolytraum zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Das Überpotential η ist dann u. U. um den Betrag des Produktes aus Strom und Elektrolytwiderstand $i \cdot R_\Omega$ zu korrigieren. Durch gute Leitfähigkeit des Elektrolyten und geeignete nahe Position der Referenzelektrode zur Arbeitselektrode kann der Betrag $i \cdot R_\Omega$ kleingehalten werden.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde die experimentelle Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden durchgeführt.

6.2. Die Zelle Ag / Elektrolyt

Die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden wurde mit einer elektrochemischen Zelle, die eine Drei-Elektrodenanordnung enthielt, untersucht (Abb. 6.2.1). Die Arbeitselektrode bestand aus einem 0.5 mm dicken Silberblech (Reinheit 99.9%, Sigma-Aldrich) mit einer geometrischen Oberfläche von 1 cm². An der Elektrode befand sich ein 0.5 mm dünner, circa 20 mm langer Draht, der zur elektrischen Kontaktierung und als Halterung diente. Die Gegenelektrode bestand aus einem Goldblech (Feingold) mit den gleichen Maßen wie die Silberelektrode (Dicke 0.5 mm, geometrische Oberfläche 1 cm²), an das sich ein 0.5 mm dicker, 20 mm langer Golddraht anschloß. Als Referenzelektrode wurde eine Gold / Goldoxid-Elektrode mit einem Elektrodenpotential von circa $U = 1.37 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V}$ vs. RHE bei Raumtemperatur benutzt, die vor jedem Meßsatz durch anodische Oxidation eines 0.5 mm dicken, circa 30 mm langen Golddrahtes hergestellt wurde. Weitere Angaben zur Herstellung der Referenzelektrode und deren Eigenschaften sind in Kapitel 6.3 zu finden.

Die Chemikalien, die zur Herstellung der Elektrolytlösungen HClO₄·5.5 H₂O und DClO₄·5.5 D₂O verwendet wurden, waren: HClO₄ (suprapurum Merck), H₂O (SG Reinstwassersystem RS 40 EZ), DClO₄ (99 % D Sigma-Aldrich) und D₂O (99.8 % D Alfa Products).

Jede Silberelektrode, die für die Messungen benutzt wurde, wurde vor dem Einbau in die Zelle kurzzeitig in eine Lösung aus HClO₄·5.5 H₂O getaucht. Durch die Einwirkung der konzentrierten Säure ($c = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol / cm}^3$) lösten sich Verunreinigungen, sowie eine geringe Menge Silbers auf, und eine saubere Oberfläche trat zum Vorschein. Die Gold-elektrode wurde vor dem Einbau in die Zelle in der Flamme eines Bunsenbrenners ausgeglüht und anschließend sofort in Reinstwasser (SG Reinstwassersystem RS 40 EZ) getaucht [56].

Die Elektrolytlösung HClO₄·5.5 H₂O bzw. DClO₄·5.5 D₂O mit einem Elektrolytvolumen von 1 cm³ wurde vor den Messungen in eine gereinigte Quarzküvette (1 cm · 1 cm · 2 cm) gebracht und circa 1 h lang mit Argon 6.0 (99.9999 % Messer-Griesheim, Zuführung in Kupferleitungen, Entnahme aus Millimite Feinregulier-Nadelventilen) gespült, um einen sauerstofffreien Elektrolyten zu erhalten.

Die drei Elektroden wurden in eine Teflonkappe eingebaut, so daß sich zwischen der Arbeitselektrode (AE) und der Gegenelektrode (GE) ein Abstand von circa 1 mm befand. Seitlich zur Gold- und Silberelektrode wurde die Referenzelektrode (RE) ange-

bracht. Die Teflonkappe mit den drei Elektroden wurde mit kochendem Reinstwasser (SG Reinstwassersystem RS 40 EZ) gereinigt.

Um die Auflösung des Silberblechs zu vermeiden, wurde die Drei-Elektrodenanordnung unter potentiostatischer Kontrolle in den Elektrolyten gebracht. Dazu wurde an die Arbeitselektrode ein Potential von -1.3 V gegenüber der Referenzelektrode Au / AuO_x angelegt.

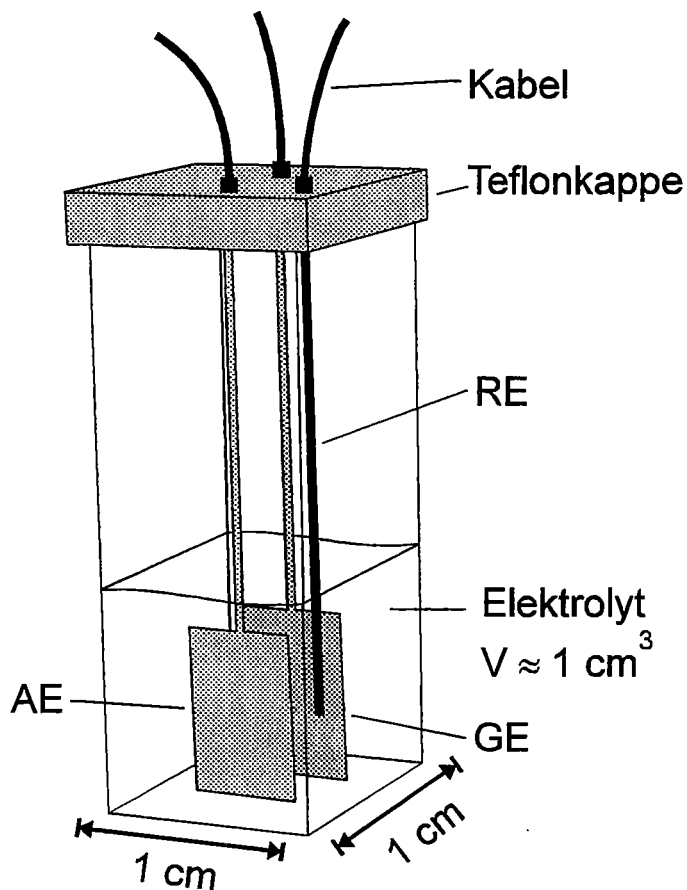
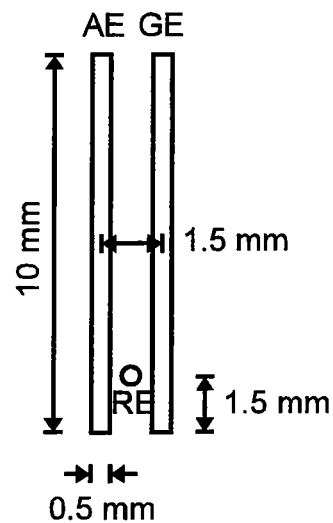


Abb. 6.2.1.
 Aufbau der Zelle
 Ag / Elektrolyt.
 AE Arbeitselektrode
 RE Referenzelektrode
 GE Gegenelektrode

Aufsicht:



Die Position der Referenzelektrode wurde so gewählt, daß man von einer homogenen Stromdichteverteilung und Äquipotentiallinien im Elektrodenzwischenraum ausgehen kann (vgl. Abb. 6.2.1).

6.3. Die Referenzelektrode Au / AuO_x

Vor jedem neuen Meßsatz wurde die Referenzelektrode Au / AuO_x durch anodische Oxidation [56], [57] eines 0.5 mm dicken, circa 30 mm langen Golddrahtes hergestellt. Der Golddraht wurde zunächst in der Flamme eines Bunsenbrenners ausgeglüht und anschließend sofort in Reinstwasser (SG Reinstwassersystem RS 40 EZ) getaucht. Danach wurde der Draht zusammen mit einer weiteren gereinigten Goldelektrode in eine HClO₄·5.5 H₂O-Lösung gebracht und beide Elektroden an einen Potentiostaten (EG&G 362 oder EG&G 273A) angeschlossen. Die Goldelektrode wurde dabei als Gegenelektrode (GE) benutzt und der Golddraht als Arbeitselektrode (AE) (Abb. 6.3.1).

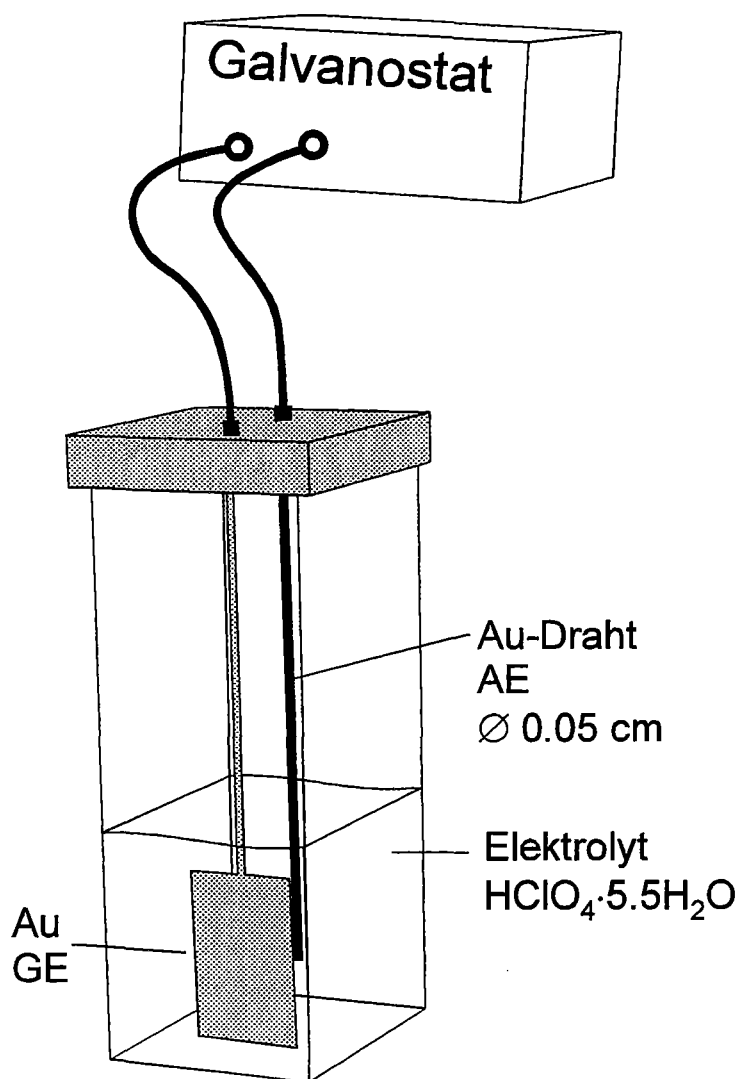


Abb. 6.3.1.
Herstellung der Referenzelektrode.
AE Arbeitselektrode
GE Gegenelektrode

Für eine Zeitdauer von 35 min wurde eine anodische Stromdichte von $105 \text{ mA} / \text{cm}^2$ angelegt, wobei sich der Golddraht dunkelbraun verfärbte. Anschließend wurde in dieselbe Lösung, in der die Referenzelektrode Au / AuO_x hergestellt worden war, eine Quecksilbersulfat-Elektrode $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$ (H_2SO_4 , $c = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \text{cm}^3$) mit einem Potential von $U = 0.686 \text{ V}$ vs. RHE gebracht und das Ruhepotential der Referenzelektrode Au / AuO_x gegenüber der Quecksilbersulfat-Elektrode über einen Zeitraum von mehr als 16 h gemessen (Abb. 6.3.2)

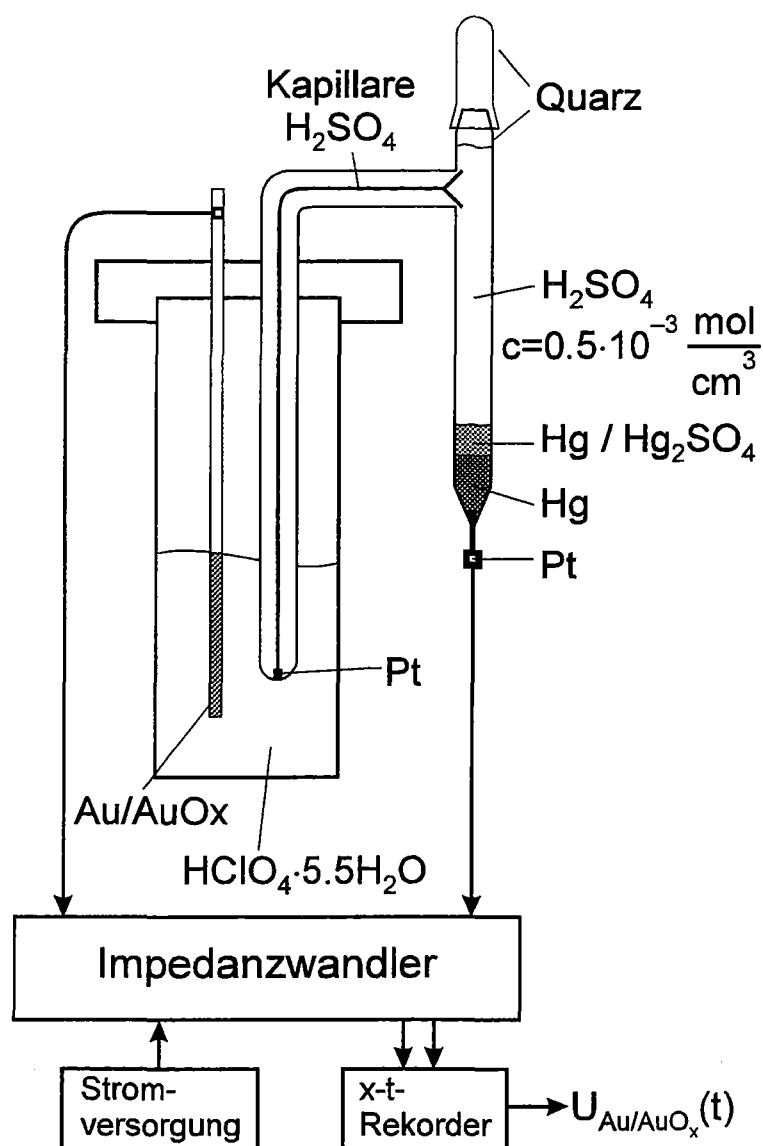


Abb. 6.3.2.
Aufbau zur Potentialmessung der Gold / Goldoxid-Elektrode

In den ersten Stunden war ein leichter Potentialanstieg um circa 70 mV zu verzeichnen. Danach stellten sich für die Au / AuO_x -Elektroden Potentialwerte von $U \cong 690 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$ vs. $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_4^{2-}$ ein, die jeweils über einen Zeitraum von mehr als 3 Tagen stabil blieben. Nach der Potentialmessung wurde die Referenzelektrode

Au / AuO_x zusammen mit der Arbeitselektrode Ag und der Gegenelektrode Au unter potentiostatischer Kontrolle in die Meßzelle eingebaut (Kapitel 6.2, Abb. 6.2.1).

Das Potential der Referenzelektrode Au / AuO_x ändert sich mit der Temperatur [56]. Diese Eigenschaft ist bei Potentialkorrekturen im Verlauf der experimentellen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden (Kapitel 6.4) zu berücksichtigen. In der Arbeit von N. Alonso-Vante et al. [57] wurde das temperaturabhängige Potential der Au / AuO_x-Elektrode mit einer Palladium / Wasserstoff-Elektrode (vs. RHE) in derselben Lösung (HClO₄·5.5 H₂O) gemessen, in der die Au / AuO_x-Elektrode durch anodische Oxidation hergestellt worden war. Die Änderung des Potentials mit der Temperatur kann im Temperaturbereich von 300 K bis 230 K durch

$$U_{Au/AuO_x}(T) = [1.762 - 4.57 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9.69 \cdot 10^{-6} \cdot T^2] V \text{ vs. RHE} \quad (6.8)$$

und im Temperaturintervall von 225 K bis 185 K durch

$$U_{Au/AuO_x}(T) = [0.205 + 1.17 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3.1 \cdot 10^{-5} \cdot T^2] V \text{ vs. RHE} \quad (6.9)$$

beschrieben werden [57].

6.4. Experimenteller Aufbau

Die Drei-Elektrodenanordnung, bestehend aus der Arbeitselektrode (Silber), der Gegenelektrode (Gold) und der Referenzelektrode (Gold / Goldoxid, $U = 1.37 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V}$ vs. RHE) wurde unter potentiostatischer Kontrolle in den mit Argon gespülten Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ gebracht (Kapitel 6.2). Die Zelle befand sich dabei im Probenstab eines Kryostaten und war an das computergesteuerte elektrochemische Meßsystem AUTOLAB / GPES der Firma Eco Chemie B.V. (Utrecht, 1993) angeschlossen. Das Meßsystem AUTOLAB / GPES setzt sich zusammen aus einem Datenaufnahmeblock, einem Potentiostaten und einer Steuerungssoftware. Mit Hilfe dieses Meßsystems wurden bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten $dU/dt = 50 \text{ mV/s}, 30 \text{ mV/s}, 10 \text{ mV/s}$ Zyklische Voltammogramme in der Halbzelle Ag / Elektrolyt aufgenommen, wobei als Potentialgrenzen die Wasserstoffentwicklung einerseits und die beginnende Silberauflösung andererseits benutzt wurden. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 6.4.1 schematisch dargestellt.

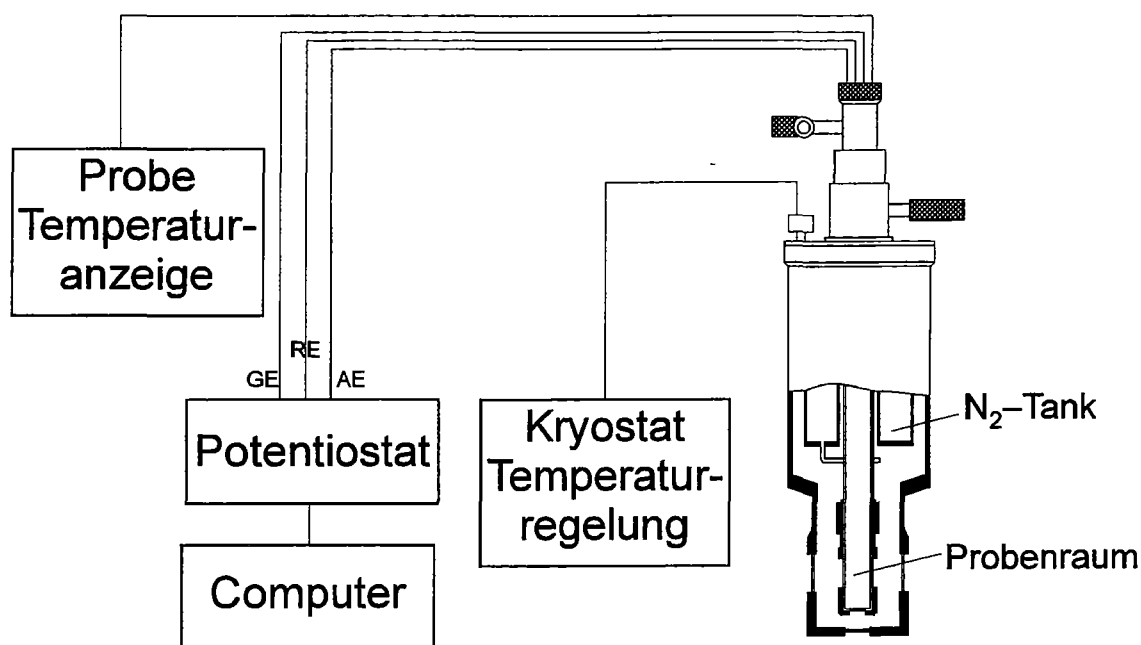


Abb. 6.4.1.
Experimenteller Aufbau

Die Messungen erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen der Zelle, wobei die Probe in einem Flüssig-Stickstoffkryostaten (Oxford Instruments DN 1704) abgekühlt wurde (siehe auch Kapitel 3.3). Die Temperatur der Probe wurde mit einem Pt-100 Element (Juchheim), das an der Außenseite der Zelle angebracht war, bestimmt. Die Temperatureinstellung im Probenraum des Kryostaten erfolgte durch gleichzeitiges Kühlen und Gegenheizen, wobei der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit mit einem x-t Rekorder (Kipp und Zonen) aufgenommen wurde.

Die Zelle wurde unter potentiostatischer Kontrolle in den vorgekühlten Kryostaten gebracht und in einem Bereich von $T = 238\text{ K}$ bis $T = 218\text{ K}$ (Gefrierpunkt des Elektrolyten bei $T = 228\text{ K}$) mit einer Rate von weniger als 0.2 K/min eingefroren. Im festen Zustand betrug die Kühlrate 0.4 K/min , wobei die Zelle sich während des gesamten Abkühlens unter potentiostatischer Kontrolle befand. In Temperaturschritten von 5 K oder 10 K wurden zunächst Zyklische Voltammogramme bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 10\text{ mV/s}$ aufgenommen. Dabei wurden die Potentialgrenzen so gewählt, daß man im negativeren Potentialbereich den Beginn der Wasserstoffentwicklung beobachten konnte, und die Zelle sich im Bereich positiverer Potentiale noch weitgehend im Doppelschichtbereich befand, um die Auflösung der Silberelektrode auf jeden Fall zu vermeiden.

Um den Ohmschen Spannungsabfall (Kapitel 6.1) im Elektrolytraum zwischen der Arbeitselektrode (Ag) und der Referenzelektrode (Au / AuO_x) bestimmen zu können, wurden Impedanzspektren bei einem Elektrodenpotential (Amplitudenvariation: $\pm 5\text{ mV}$) in der Nähe des Ruhepotentials der Arbeitselektrode aufgenommen.

Die Messungen des Stroms im Wasserstoffentwicklungsbereich erfolgten durch die Aufnahme von Strom-Spannungskurven bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 1\text{ mV/s}$. Es wurden mit den Systemen Ag / HClO₄·5.5 H₂O und Ag / DClO₄·5.5 D₂O jeweils vier Meßsätze im Temperaturbereich von circa 250 K bis circa 133 K aufgenommen, wobei für jeden Meßsatz neue Gold- und Silberelektroden benutzt wurden und eine neue Referenzelektrode Au / AuO_x hergestellt wurde. Die Messungen erfolgten beim Abkühlen der Probe, wobei Kontrollmessungen beim Aufwärmen der Probe ergaben, daß keine Hystereseeffekte vorlagen. Es zeigte sich eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse.

Unterhalb der Temperatur von 133 K wurden die Potentialkorrekturen, bedingt durch den Ohmschen Spannungsabfall, zu groß ($|i \cdot R_{\Omega}| \geq 100\text{ mV}$). Außerdem erreichte die Stromdichte Werte kleiner als 10^{-10} A/cm^2 , die außerhalb der Empfindlichkeit des benutzten Meßsystems lagen.

6.5. Experimentelle Ergebnisse

In der Halbzelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ wurden Zyklische Voltammogramme mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$ aufgenommen.

Die Potentialänderung erfolgte gegenüber der Referenzelektrode Au / AuO_x , deren Eigenschaften und Herstellungsverfahren in Kapitel 6.3 beschrieben wurden. Die anodische Potentialgrenze lag vor dem Bereich der beginnenden Auflösung des Silbers. Das kathodische Umkehrpotential wurde im Wasserstoffentwicklungsbereich gewählt. Bei abnehmender Temperatur konnte man eine Verschiebung des Beginns dieser Reaktion in kathodische Richtung, sowie die anodische Verschiebung des Beginns der Silberauflösung beobachten, wodurch sich der Doppelschichtbereich vergrößerte. Dies steht in Übereinstimmung mit Arbeiten von Frese et al. [54, 55], die diesen Effekt bei verschiedenen Temperaturen untersuchten. Die Wahl der Vorschubgeschwindigkeit beeinflusste die Form des Zyklischen Voltammogramms, wie aus der Abb. 6.5.1 ersichtlich wird.

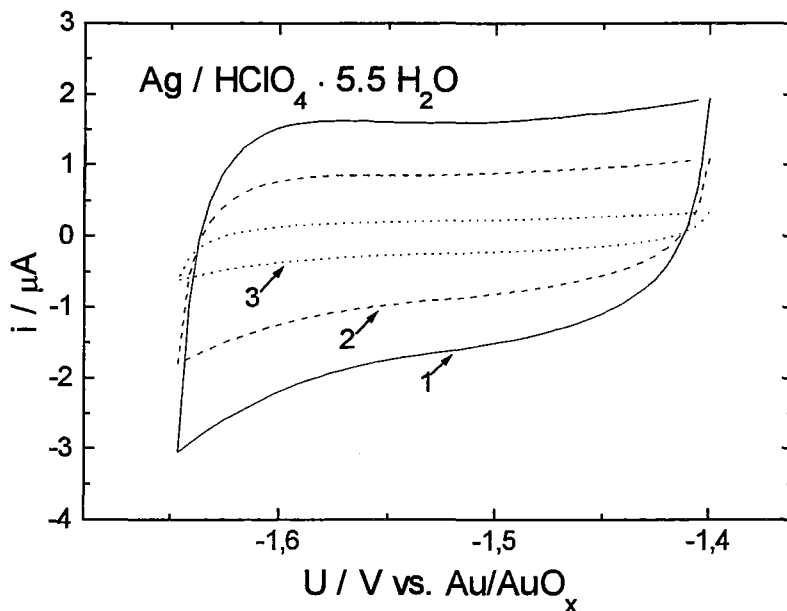


Abb. 6.5.1.
Zyklische Voltammogramme bei $T = 183 \text{ K}$ und verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten dU/dt :
1: 50 mV/s ,
2: 30 mV/s ,
3: 10 mV/s .
Halbzelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$.

Der Strom i zeigte im Doppelschichtbereich eine direkte Proportionalität zur Vorschubgeschwindigkeit dU/dt .

Um den ohmschen Spannungsabfall $i \cdot R_{\Omega}$ in dem Elektrolytraum zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bestimmen zu können, wurden Impedanzmessungen in den Systemen $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ durchgeführt (Abb. 6.5.2 bzw. Abb. 6.5.3).

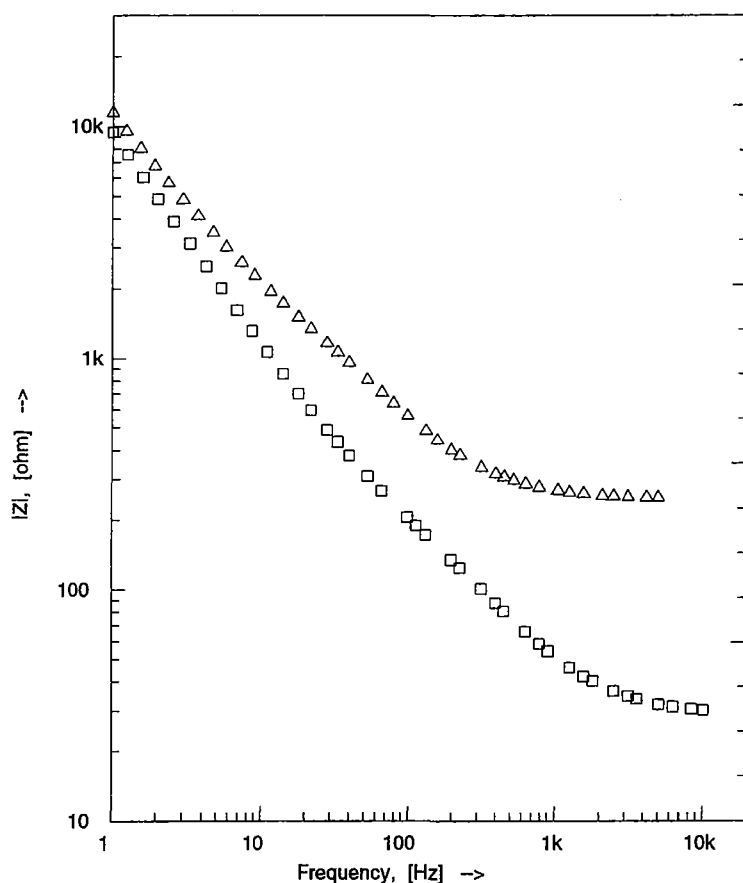


Abb. 6.5.2.
Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz in dem System $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ bei zwei verschiedenen Temperaturen:
□ : $T = 202.6 \text{ K}$,
 $U = -1.3 \text{ V vs. Au/AuO}_x$
Δ : $T = 183.5 \text{ K}$,
 $U = -1.65 \text{ V vs. Au/AuO}_x$

Die aufgenommenen Impedanzspektren wiesen im wesentlichen den gleichen Frequenzverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur auf wie die in Kapitel 3.5 für $\text{Au} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O} / \text{Au}$ (Abb. 3.5.2) und $\text{Au} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O} / \text{Au}$ (Abb. 3.5.3) gezeigten Impedanzspektren.

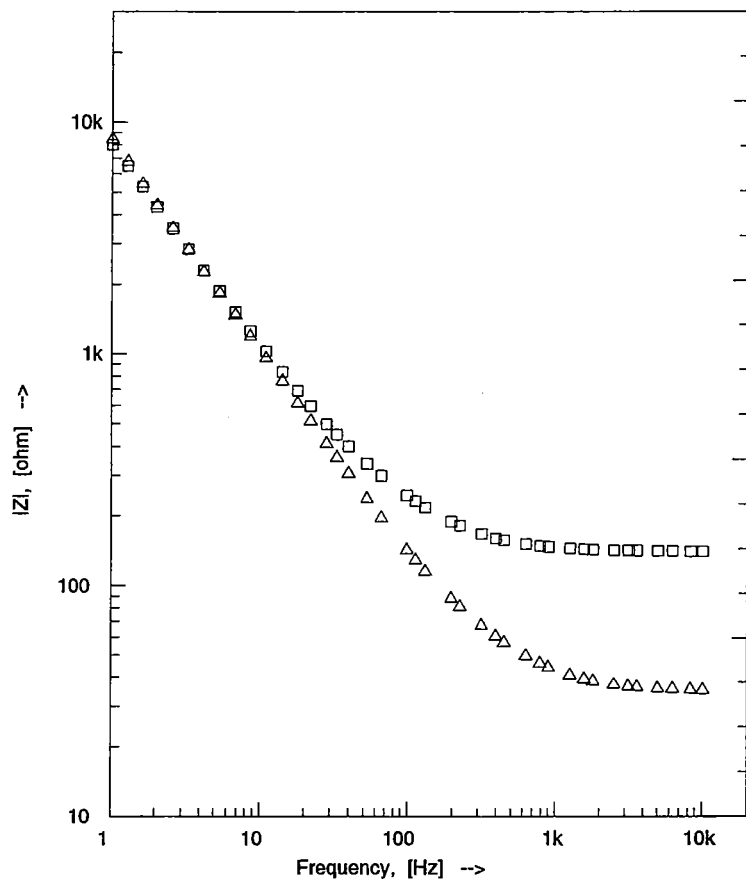


Abb. 6.5.3.
Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz in dem System
Ag / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ bei zwei verschiedenen Temperaturen:
 $\square$: $T = 183.1 \text{ K}$,
 $U = -1.57 \text{ V vs. Au/AuO}_x$
 Δ : $T = 202.9 \text{ K}$,
 $U = -1.38 \text{ V vs. Au/AuO}_x$

Die Doppelschichtkapazität der Grenzfläche Ag / Elektrolyt in Abhängigkeit von der Temperatur kann einerseits aus der Auswertung der Impedanzspektren nach der in Kap. 3.6 beschriebenen Vorgehensweise, andererseits aus den Zyklischen Voltammogrammen (Abb. 6.5.4) ermittelt werden.

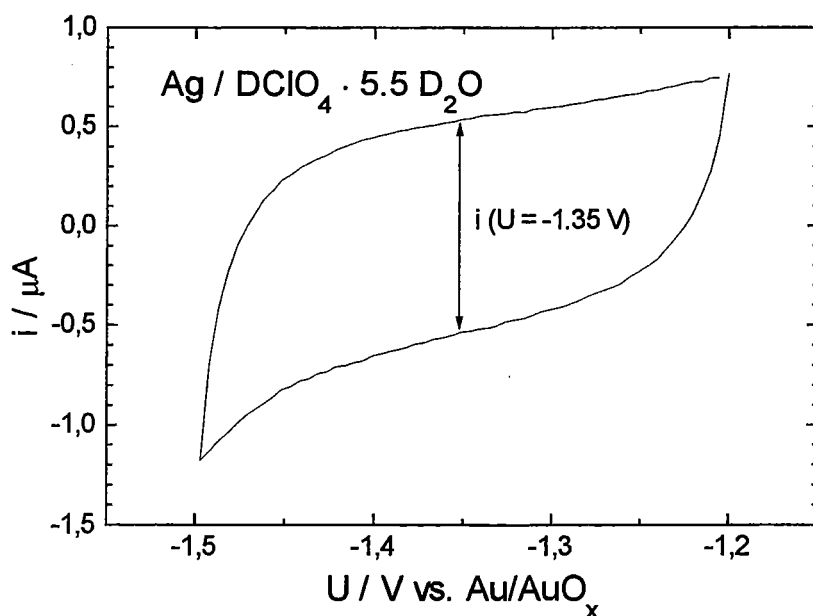


Abb. 6.5.4.
Zyklisches Voltammogramm bei $T = 212.9 \text{ K}$ und der Vorschubgeschwindigkeit $dU/dt = 30 \text{ mV/s}$
Halbzelle Ag / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$.

Für die Doppelschichtkapazität gilt mit Abb. 6.5.4

$$C_D = \frac{dQ}{dU} = \frac{i/2(U)}{\frac{dU}{dt}}$$

d.h. sie läßt sich aus dem Quotient des Stroms bei einem bestimmten Potential und der Vorschubgeschwindigkeit berechnen.

In Abb. 6.5.5 ist die aus den Impedanzmessungen ermittelte Doppelschichtkapazität im Vergleich zu den aus den Zyklischen Voltammogrammen ermittelten Werten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

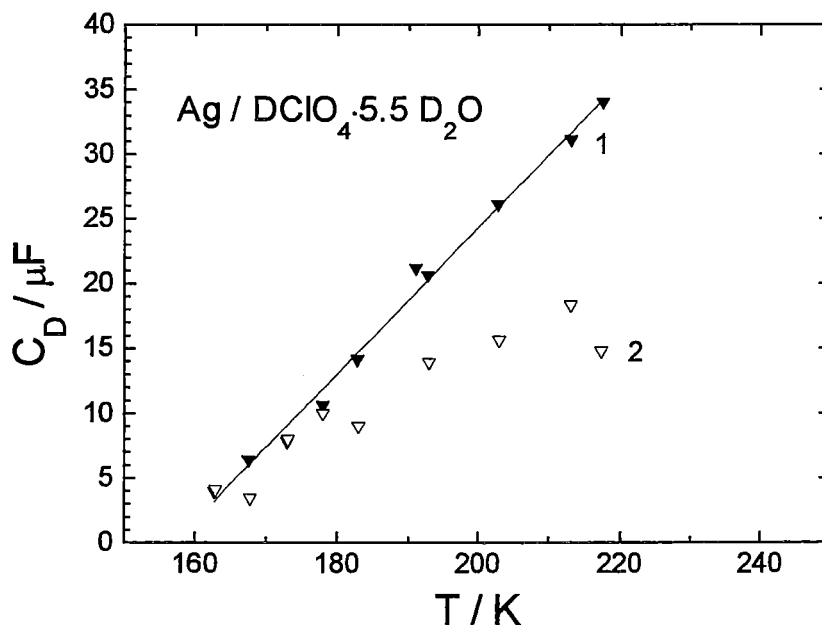


Abb. 6.5.5.
Doppelschichtkapazität der Grenzfläche Ag / $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, bestimmt aus
1: Impedanzmessung,
2: i vs. U / V (vs. Au/AuO_x)

Für niedrige Temperaturen stimmen die Werte für die Doppelschichtkapazität überein.

Bei einer eingestellten Temperatur wurde, jeweils nach der Aufnahme eines Zyklischen Voltammogramms und eines Impedanzspektrums, der Bereich der Wasserstoffentwicklung durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $\frac{dU}{dt} = 1 \text{ mV/s}$ untersucht. Für die Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ wurden jeweils mehrere Meßsätze für die Untersuchung der Wasserstoffentwicklung im System Ag / Elektrolyt durchgeführt, die eine gute Reproduzierbarkeit zeigten.

In Abb. 6.5.6 sind einige Beispiele für Strom / Spannungskurven im Wasserstoffentwicklungsbereich an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ angegeben.

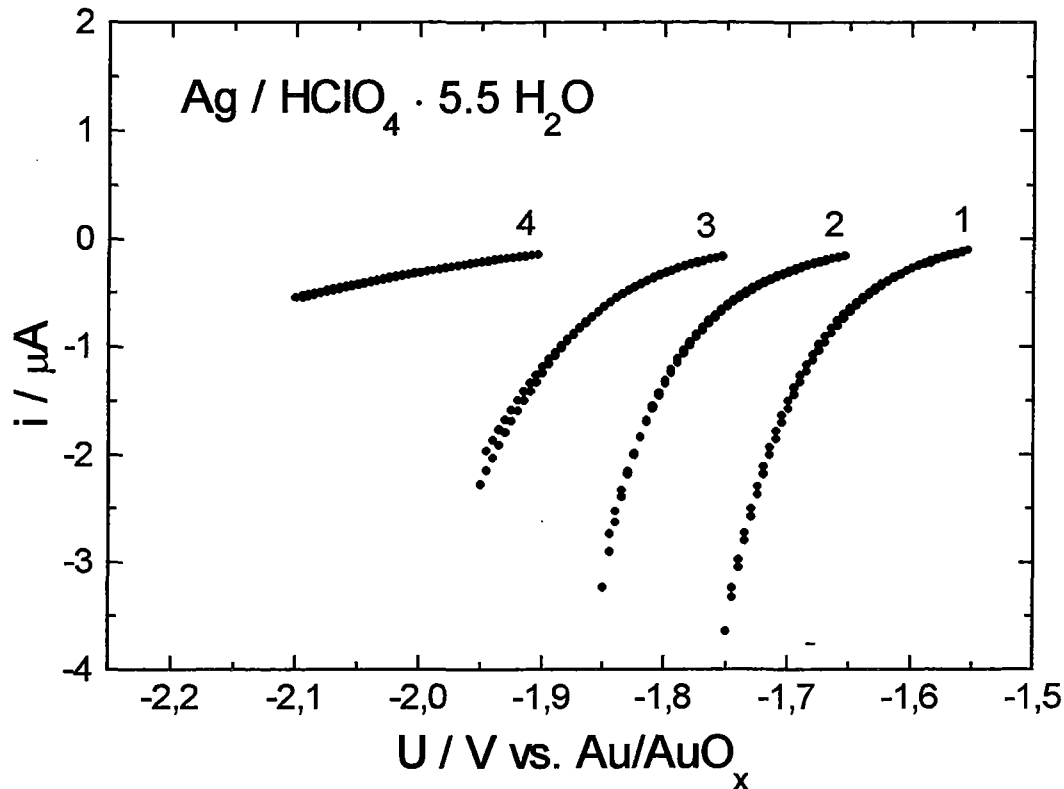


Abb. 6.5.6.

Strom / Spannungskurven im Wasserstoffentwicklungsbereich in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen T: 1: 183 K, 2: 173 K, 3: 163 K, 4: 153.5 K (Strom i in Abhängigkeit vom Potential $U / \text{V vs. Au} / \text{AuO}_x$)

Der gewählte Potentialbereich wurde für jede Temperatur in beiden Richtungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 1 \text{ mV/s}$ durchlaufen, wobei sich keine Hystereseeffekte zeigten. Der beobachtete Bereich der Wasserstoffentwicklung verschob sich bei abnehmender Temperatur zu negativeren Potentialen gegenüber dem Potential der Referenzelektrode Au / AuO_x . Die gemessenen Stromdichten j lagen in der Größenordnung von circa 10^{-6} A/cm^2 in einem Temperaturbereich von 220 K bis 163 K und nahmen bis zu einem Wert von 10^{-9} A/cm^2 bei $T = 133 \text{ K}$ ab.

Analog dazu wurde der Bereich der Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 1 \text{ mV/s}$ untersucht (Abb. 6.5.7).

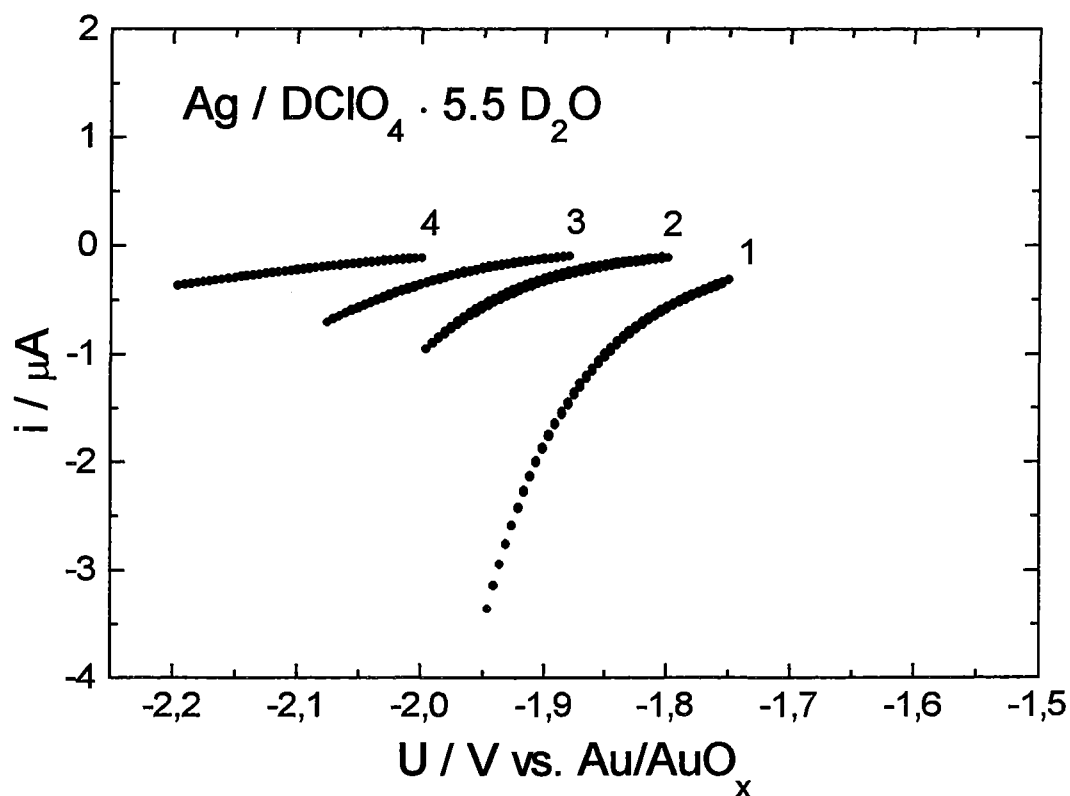


Abb. 6.5.7.

Strom / Spannungskurven im Deuteriumentwicklungsbereich in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen T: 1: 183 K, 2: 173 K, 3: 168 K, 4: 163 K (Strom i in Abhängigkeit vom Potential $U / \text{V vs. Au} / \text{AuO}_x$)

Die Potentialänderung erfolgte in beiden Richtungen, wobei keine Hystereseeffekte beobachtet werden konnten.

Im Unterschied zu der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6.5.6) zeigte sich jedoch, daß man, um die gleiche Stromdichte bei der gleichen Temperatur in dem System $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ (Abb. 6.5.7) zu erreichen, deutlich negativere Potentiale aufbringen mußte.

6.6. Auswertung der Strom / Spannungskurven

Um die experimentell ermittelten Strom / Spannungsdaten für die Wasserstoffentwicklung in dem System $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ und die Deuteriumentwicklung in dem System $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ hinsichtlich ihrer kinetischen Parameter auswerten zu können, wurden die Stromdichtedaten in Abhängigkeit von dem Überpotential η untersucht.

Zur Ermittlung des Überpotentials η müssen einige Potentialkorrekturen berücksichtigt werden. Das Überpotential ist als Differenz aus Elektrodenpotential U und Nernst-schem Gleichgewichtspotential U_0 definiert:

$$\eta = U - U_0 \quad (6.10)$$

Das Elektrodenpotential U wurde bestimmt, in dem bei dem gemessenen Potential U_M die Potentialkorrekturen durch das temperaturabhängige Potential der Referenzelektrode $U_{\text{Au}/\text{AuO}_x}(T)$ (Gl. 6.8 und Gl. 6.9) und der Ohmsche Spannungsabfall $i \cdot R_\Omega$ berücksichtigt wurden:

$$U = U_M - U_{\text{Au}/\text{AuO}_x}(T) - i \cdot R_\Omega [\text{V vs. RHE}] \quad (6.11)$$

Der Ohmsche Spannungsabfall, der im Elektrolytraum zwischen Arbeits- und Referenzelektrode auftrat, wurde nach Auswertung der Impedanzspektren (Abb. 6.5.2 und Abb. 6.5.3) mit dem Computerprogramm EQUIVALENT CIRCUIT 4.51 von B. Boukamp [22] durch das Produkt aus Strom i und ohmschem Widerstand R_Ω ermittelt.

Für das Gleichgewichtspotential U_0 ist der Reaktionsschritt



geschwindigkeitsbestimmend. Das Gleichgewichtspotential U_0 (V vs. NHE) wird durch die Nernstsche Gleichung [24]:

$$U_0 = U^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left[\frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{a_{\text{H}_2} \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \right] \quad (6.13)$$

$$U_0 = U^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left[\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}} \right]$$

mit dem Standardpotential U^0 , den Aktivitäten a_i und dem Druck p_{H_2} bestimmt.

Man nimmt dabei an, daß sich der Partialdruck p_{H_2} des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen auch bei sehr negativen Potentialen nicht ändert.

Da die experimentellen Daten des Standardpotentials als Funktion der Temperatur $U^0(T)$ für die Reaktion



an Silberelektroden nicht bekannt sind, wurde für $U^0(T)$ eine Näherung benutzt. Der Teilschritt $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$ für die Wasserstoffentwicklung kann sowohl für die Reaktion an Silberelektroden als auch für die Wasserstoffentwicklung an Palladiumelektroden als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet werden. Für die Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials $U^0(T)$ wurde daher die Änderung des Potentials

$$U_{Pd/H_x}(T) = 196 \frac{mV}{s} - 0.491 \frac{mV}{K} \cdot T [V \text{ vs. RHE}] \quad (6.15)$$

benutzt [53].

Unter Berücksichtigung der in den Gleichungen (6.11), (6.13) und (6.15) gegebenen Potentialkorrekturen ergab sich für das Überpotential η (Gl. 6.10):

$$\eta = U_M - U_{Au/AuO_x}(T) - i \cdot R_\Omega - \left(196 mV - 0.491 \frac{mV}{K} \cdot T \right) [V] \quad (6.16)$$

mit dem temperaturabhängigen Potential der Referenzelektrode $U_{Au/AuO_x}(T) [V \text{ vs. RHE}]$ gegeben in den Gleichungen (6.8) und (6.9).

Beispiele für die experimentell ermittelten Strom / Spannungsdaten der Wasserstoffentwicklung in dem System $Ag / HClO_4 \cdot 5.5 H_2O$ und der Deuteriumentwicklung in dem System $Ag / DClO_4 \cdot 5.5 D_2O$ wurden in der Abb. 6.6.1 bzw. Abb. 6.6.2 halblogarithmisch in Abhängigkeit von dem Überpotential η aufgetragen. Die Potentialänderung erfolgte mit einer Vorschubgeschwindigkeit $dU/dt = 1 mV/s$ in beiden Richtungen zwischen den betrachteten Potentialgrenzen.

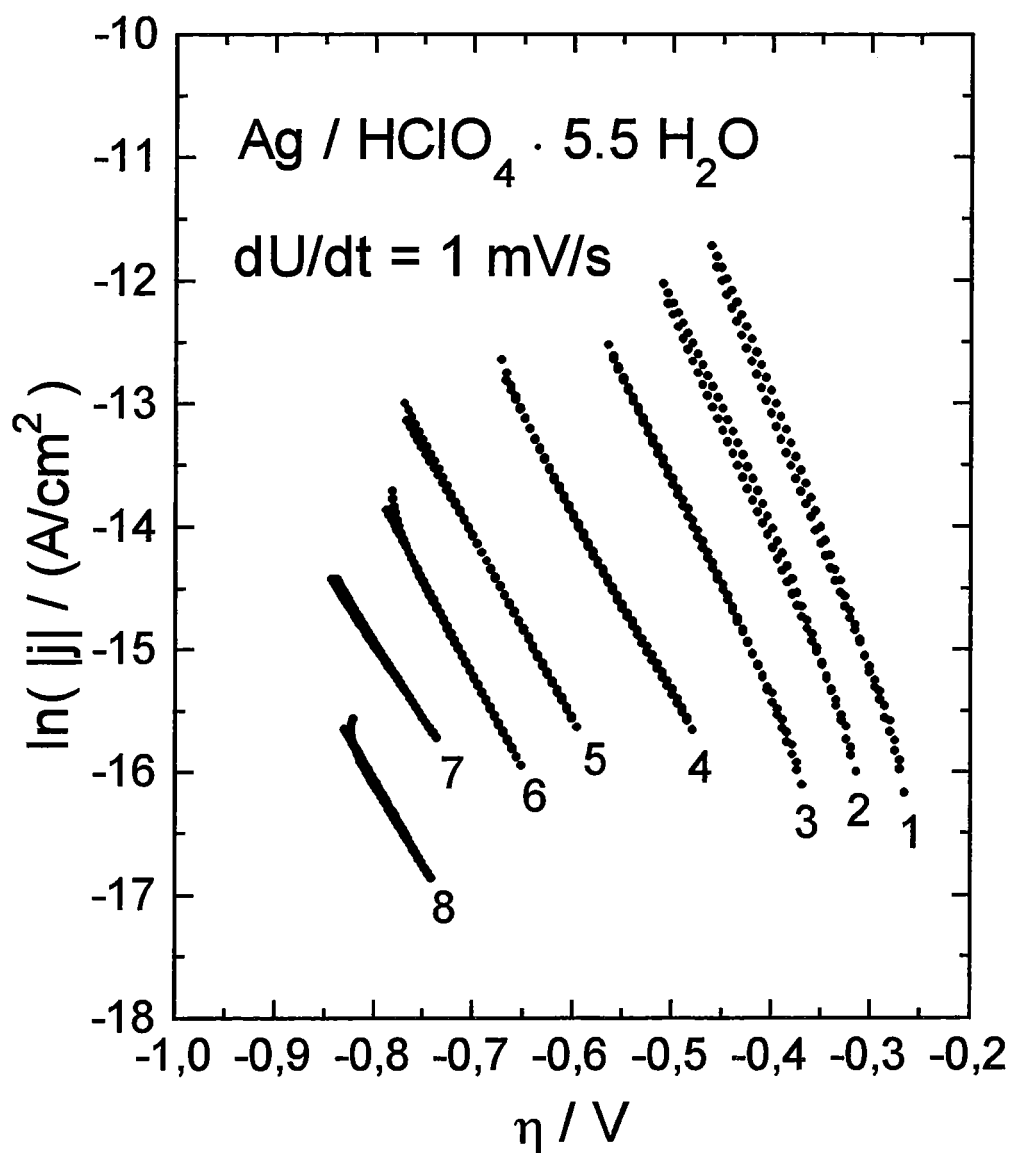


Abb. 6.6.1.

Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte in Abhängigkeit von dem Überpotential für Ag / HClO₄ · 5.5 H₂O bei verschiedenen Temperaturen T:
 1: 203.3 K, 2: 192.8 K, 3: 183.1 K, 4: 173.2 K, 5: 163 K, 6: 157.7 K, 7: 153.5 K,
 8: 148 K.

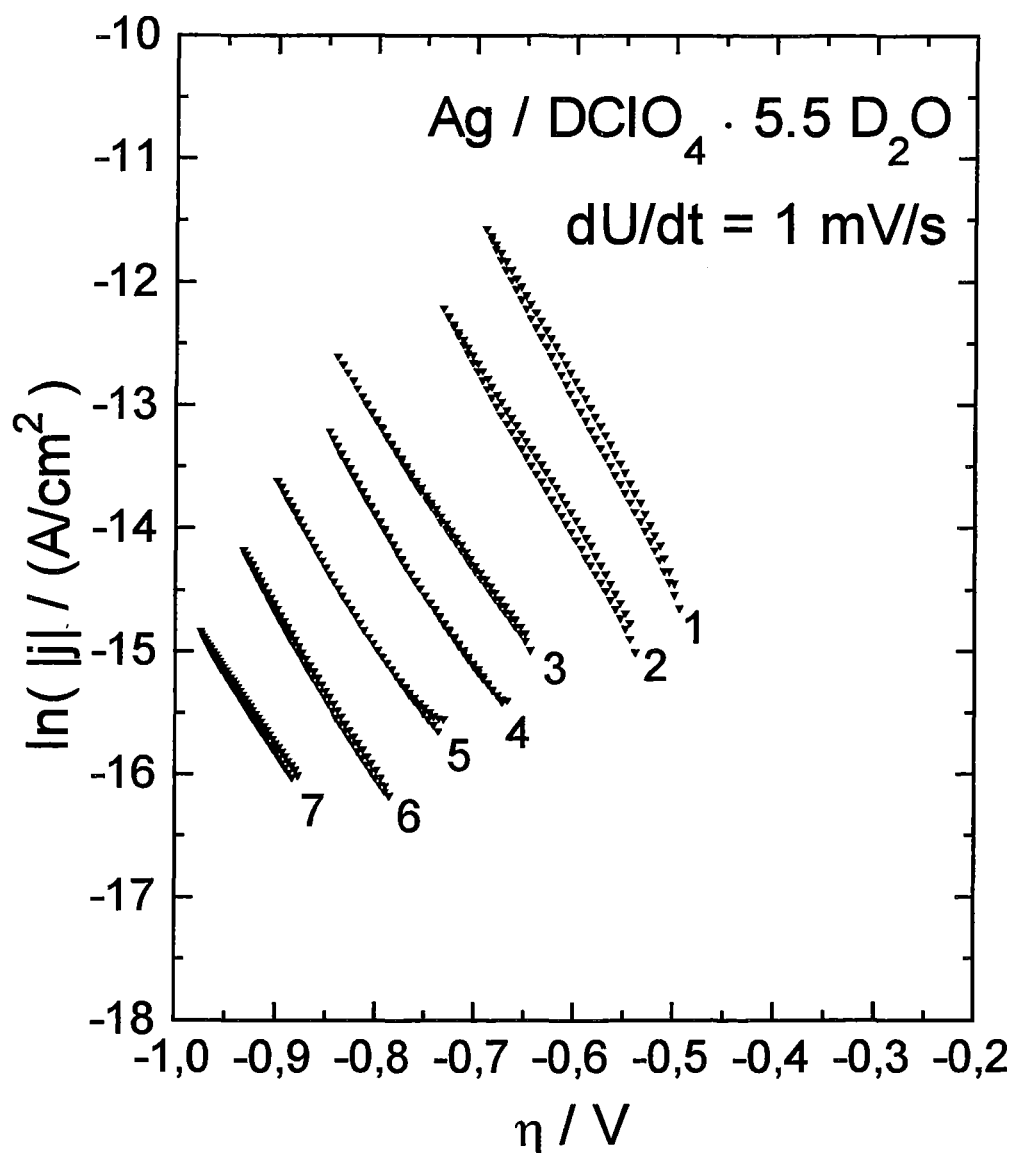


Abb. 6.6.2.

Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte in Abhängigkeit von dem Überpotential für $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen T: 1: 203 K, 2: 193.1 K, 3: 183 K, 4: 178 K, 5: 173 K, 6: 168 K, 7: 163 K.

Ein Vergleich der Stromdichtedaten für die Wasserstoffentwicklung in der Zelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und für die Deuteriumentwicklung in der Zelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ bei gleicher Temperatur (z.B. $T = 203 \text{ K}$) und gleichem Überpotential (z.B. $\eta = -0.5 \text{ V}$) zeigt, daß die Stromdichte bei der Wasserstoffentwicklung ($j_H \approx 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) um mehr als einen Faktor 10 größer als bei der Deuteriumentwicklung ($j_D \approx 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) ist.

Dieser Isotopeneffekt vergrößert sich bei niedrigeren Temperaturen und negativeren Potentialen. So beträgt die Stromdichte bei $T = 173\text{ K}$ und $\eta = -0.75\text{ V}$ im protonierten Fall $j_H \cong 9.1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ und im deuterierten Fall $j_D \cong 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$.

Bei hohen negativen Überpotentialen, wie bei der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden der Fall, reduziert sich die Butler-Volmer-Gleichung (6.2) zu:

$$j = j_o \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} \eta \right] \quad (6.17)$$

Auflösen von Gl. (6.17) nach η liefert

$$\eta = A + b \cdot \ln(j) \quad (6.18)$$

Die reziproke Steigung $b(T)$ der Strom-Spannungsdaten wird berechnet über

$$\frac{d \ln j}{d \eta} = -\frac{n \cdot \alpha \cdot F}{R \cdot T} = -\frac{1}{b} \quad (6.19)$$

Die temperaturabhängige reziproke Steigung $b_H(T)$ für die Wasserstoffentwicklung in der Zelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ wurde in der Abb. 6.6.3 im Vergleich zu der reziproken Steigung $b_D(T)$ für die Deuteriumentwicklung in der Zelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ dargestellt.

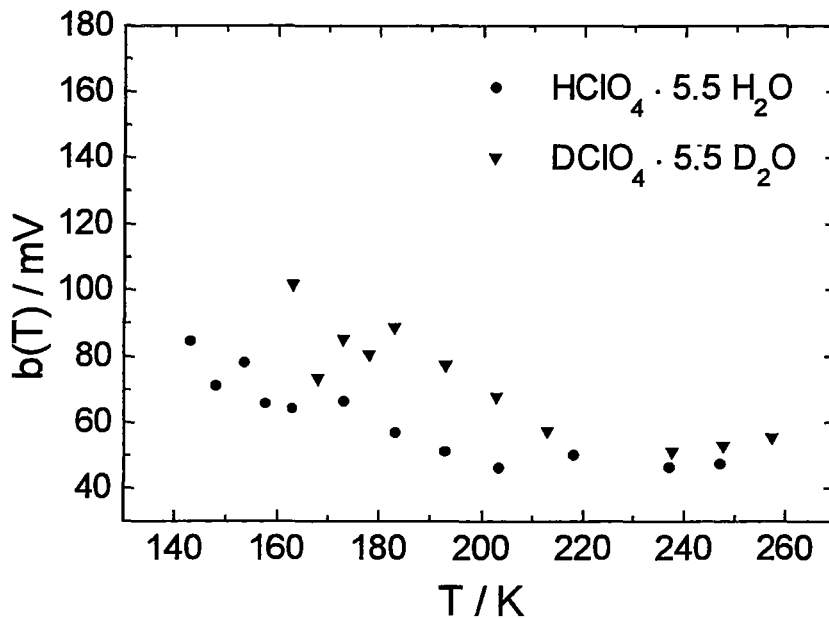


Abb. 6.6.3.
Reziproke
Steigungen der
Strom / Span-
nungskurven
im protonierten
und deuterier-
ten Fall

Die reziproken Steigungen $b_H(T)$ der halblogarithmischen Strom / Spannungskurven $\ln(|j|)$ vs. η für die Wasserstoffentwicklung zeigen im Temperaturintervall von 180 K bis 250 K Werte von circa 50 mV mit einer Zunahme auf Werte von 80 mV bei niedrigen

Temperaturen. Dieses Verhalten wurde durch Vergleich mit weiteren Meßsätzen in dem System $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

Die reziproken Steigungen $b_D(T)$ der Strom / Spannungskurven bei der Deuteriumentwicklung weisen, mit Werten zwischen 50 mV und 55 mV im flüssigen Bereich bis circa 210 K und einem Anstieg auf Werte von 90 mV bei niedrigen Temperaturen, höhere Werte auf als $b_H(T)$.

Aus den Steigungen der Strom / Spannungskurven wurde mit Gl. (6.19) der Durchtrittsfaktor $n \cdot \alpha$ (Abb. 6.6.4) für die Elektrolyte $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ berechnet.

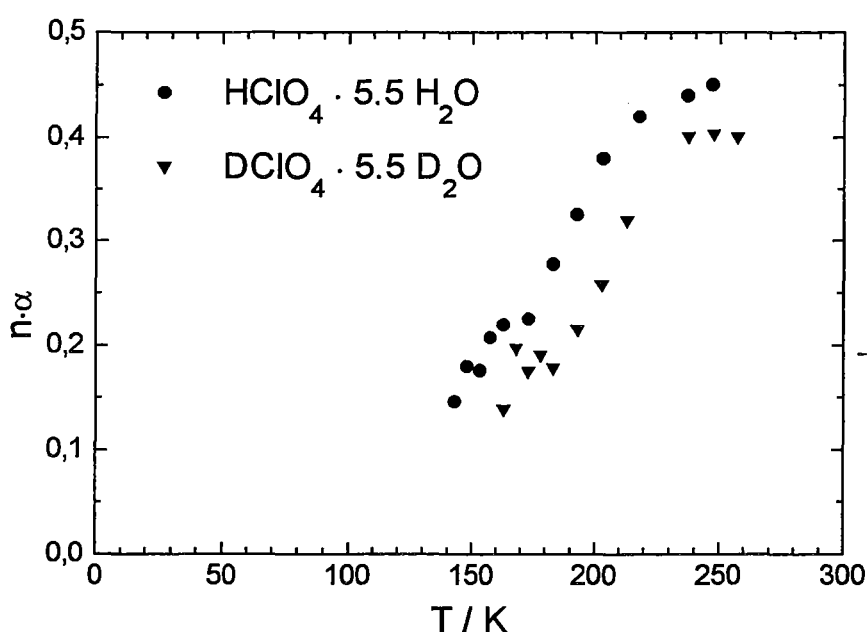


Abb. 6.6.4.
Durchtrittsfaktor $n \cdot \alpha$ in Abhängigkeit von der Temperatur T

Der Durchtrittsfaktor $n\alpha_H(T)$ für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ zeigt im flüssigen Bereich einen Wert von circa 0.44 und nimmt bis zu einem Wert von circa 0.15 bei einer Temperatur von 143 K ab.

Der Durchtrittsfaktor $n\alpha_D(T)$ für die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ weist dagegen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich niedrigere Werte auf als $n\alpha_H(T)$. Die Werte für $n\alpha_D(T)$ liegen im flüssigen Zustand des Elektrolyten bei 0.4 und nehmen im festen Zustand (Gefrierpunkt bei $T = 228 \text{ K}$) bis zu einem Wert von 0.1 bei 138 K ab.

Die Auswertung der Stromdichtedaten hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit bei konstantem Überpotential kann nach dem Arrheniusgesetz erfolgen:

$$j = A_i \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{R \cdot T} \right] \quad (6.20)$$

Die Parameter präexponentieller Faktor A_i und Aktivierungsenergie E_a lassen sich bei halblogarithmischer Darstellung der Stromdichtedaten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur durch lineare Regression aus dem Achsenabschnitt bzw. der Steigung ermitteln.

$$\ln j = \ln A_i - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.21)$$

Da nicht für alle Überpotentiale die experimentellen Stromdichtedaten bei jeder Temperatur gemessen worden waren, wurden diese fehlenden Daten durch Extrapolation der $\ln(|j|)$ vs. η Kurven (Abb. 6.6.1 und Abb. 6.6.2) bei konstanter Temperatur zu negativeren Überpotentialen hin berechnet. Physikalisch bedeutet dies eine weitere Ausdehnung in den Bereich der Wasserstoff- bzw. Deuteriumentwicklung.

Der Arrheniusplot der Stromdichtedaten für die Zelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6.6.5) zeigt die halblogarithmische Abhängigkeit der Stromdichte von der reziproken Temperatur ($T = 210 \text{ K}$ bis $T = 148 \text{ K}$) bei konstantem Überpotential zwischen $\eta = -0.5 \text{ V}$ und $\eta = -0.8 \text{ V}$. Bei größer werdendem kathodischem Überpotential nimmt die Stromdichte zu.

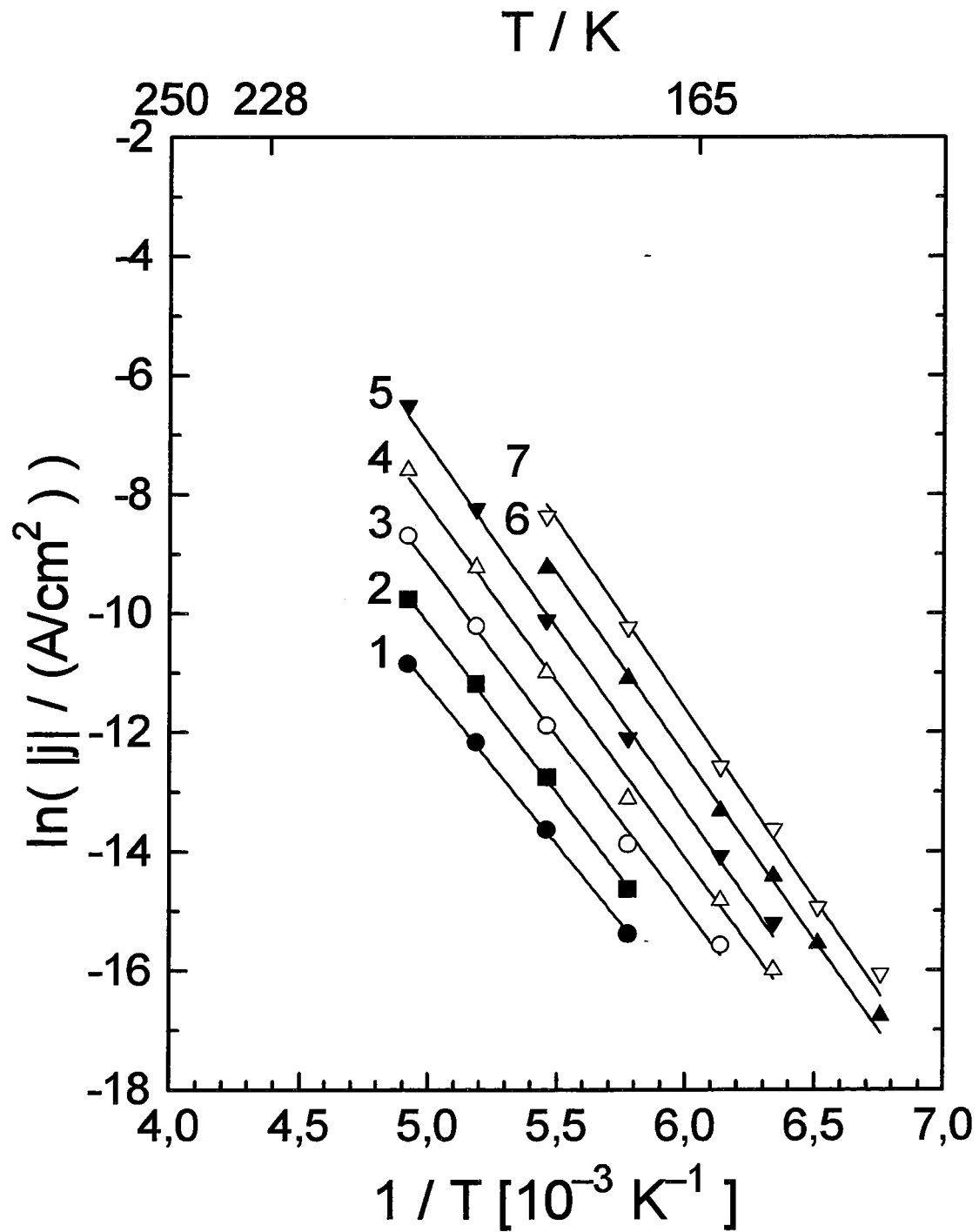


Abb. 6.6.5.

Arrheniusplot $\ln(|j|)$ vs. $1/T$ bei konstantem η für $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$

1: $\eta = -0.5\text{V}$, 2: $\eta = -0.55\text{V}$, 3: $\eta = -0.6\text{V}$, 4: $\eta = -0.65\text{V}$, 5: $\eta = -0.7\text{V}$, 6:

$\eta = -0.75\text{V}$, 7: $\eta = -0.8\text{V}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen den linearen Regressionen.

In der Abb. 6.6.6 sind die Stromdichtedaten für die Deuteriumentwicklung in der Zelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ halblogarithmisch in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für konstante Überpotentiale zwischen -0.65 V und -0.9 V aufgetragen.

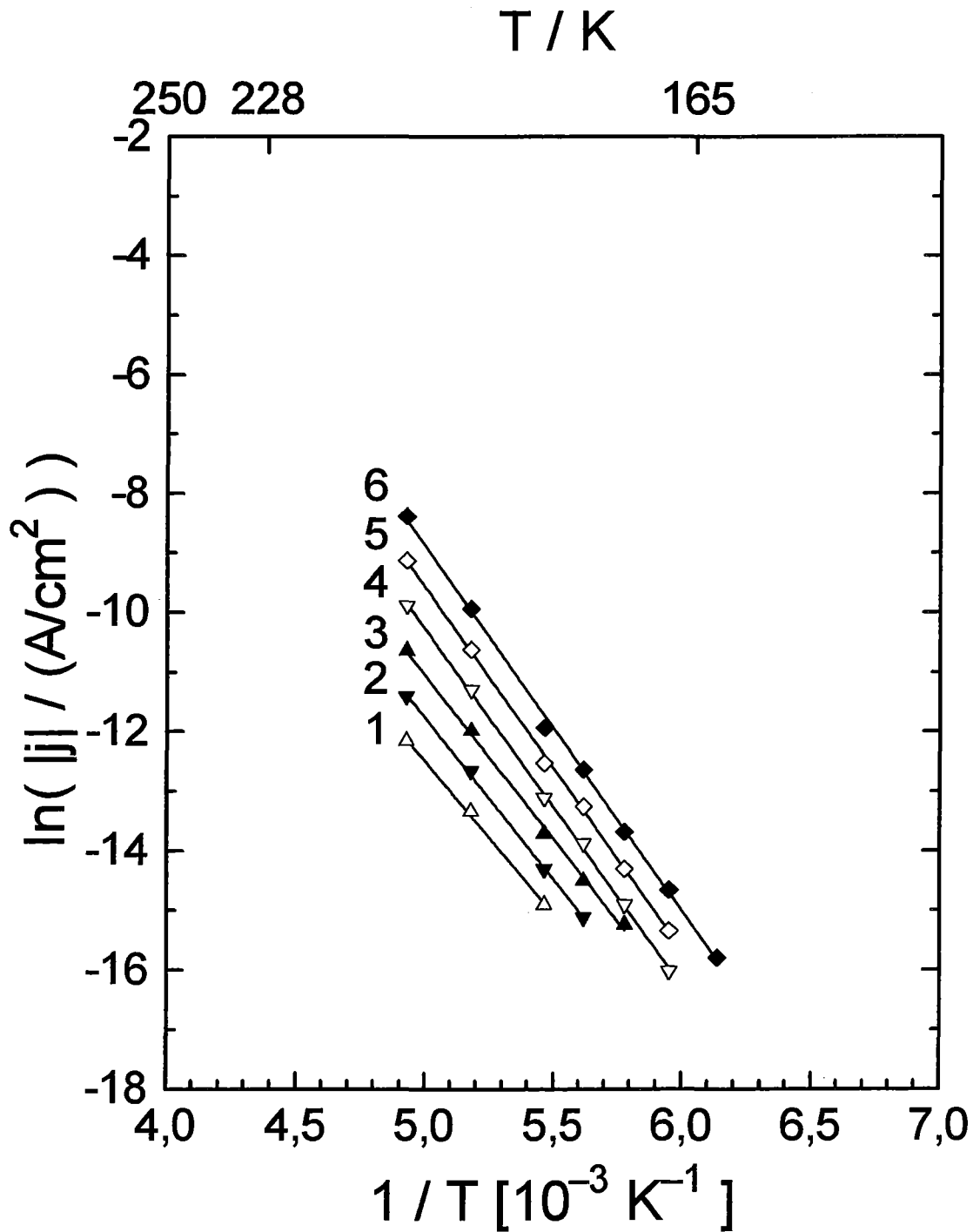


Abb. 6.6.6.

Arrheniusplot $\ln(|j|)$ vs. $1/T$ bei konstantem η für $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$

1: $\eta = -0.65\text{ V}$, 2: $\eta = -0.70\text{ V}$, 3: $\eta = -0.75\text{ V}$, 4: $\eta = -0.80\text{ V}$, 5: $\eta = -0.85\text{ V}$, 6: $\eta = -0.90\text{ V}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen den linearen Regressionen.

Ein Vergleich der Abbildungen 6.6.5 und 6.6.6, z.B. bei der Temperatur $T = 183\text{ K}$ ($1/T = 5.46 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$) und bei einem konstanten Überpotential $\eta = -0.7\text{ V}$, zeigt, daß die Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung ($j_H = 4.1 \cdot 10^{-5}\text{ A/cm}^2$) höher ist als für die Deuteriumentwicklung ($j_D = 5.9 \cdot 10^{-7}\text{ A/cm}^2$).

Aus den Steigungen des Arrheniusplots läßt sich nach Gl. (6.21) die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von dem Überpotential η ermitteln (Abb. 6.6.7).

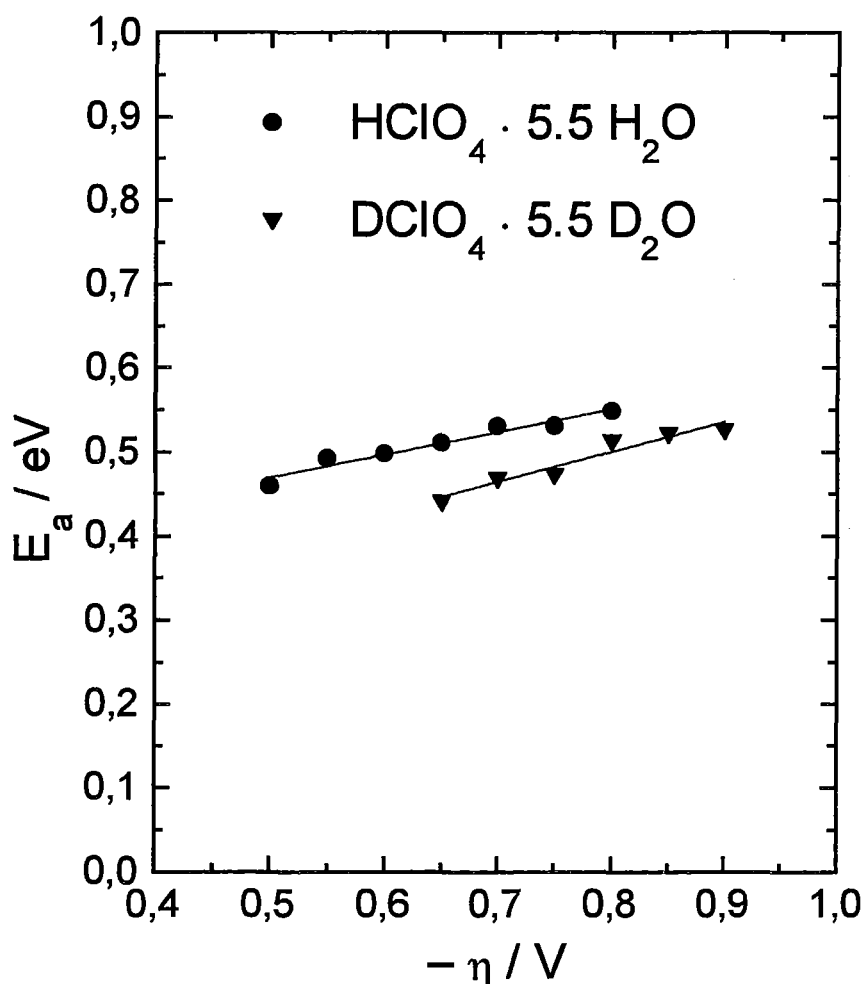


Abb. 6.6.7.
Aktivierungsenergie E_a / eV in Abhängigkeit von dem negativen Überpotential $-\eta / \text{V}$ für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$. Die Steigungen der Regressionsgeraden betragen im protonierten Fall: 0,27 und im deuterierten Fall 0,36.

Aus Abb. 6.6.7 ist ersichtlich, daß die Aktivierungsenergien im protonierten System $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ und im deuterierten System $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ im betrachteten Potentialbereich einen leichten Anstieg der Werte mit steigendem kathodischen Überpotential aufweisen. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0.4 eV und 0.5 eV .

Der präexponentielle Faktor A_i ist für die Systeme $\text{Ag}/\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}/\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ halblogarithmisch in Abhängigkeit von dem Überpotential in Abb. 6.6.8 aufgetragen.

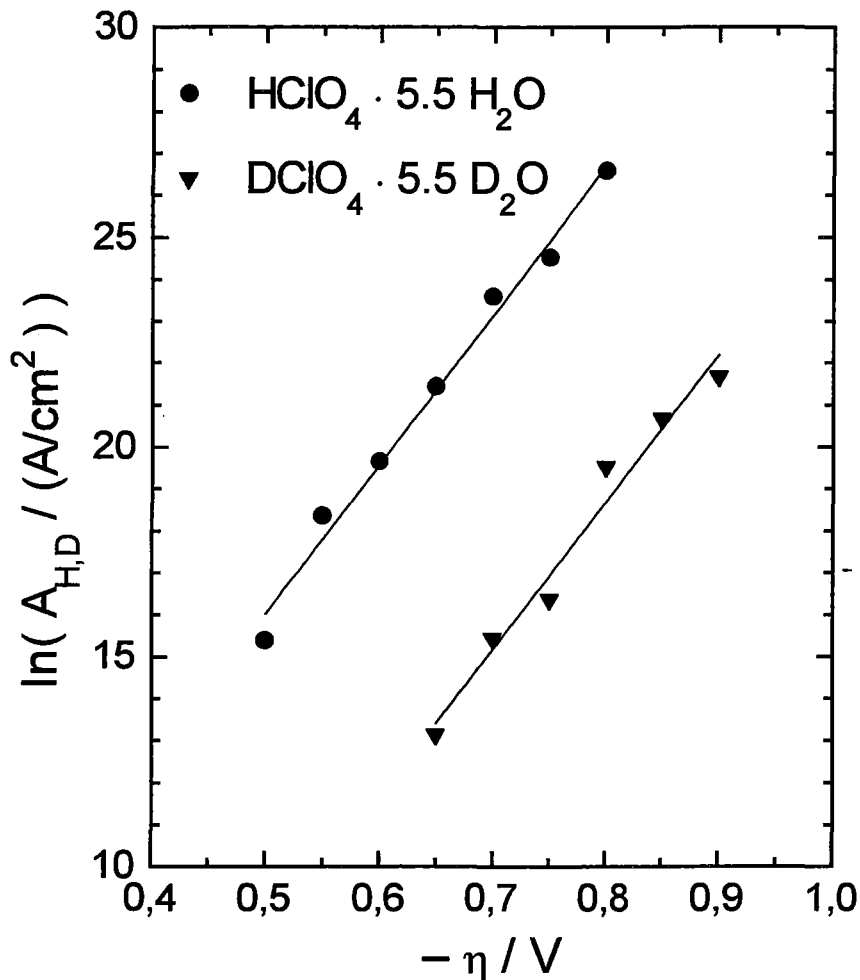


Abb. 6.6.8.
Präexponentieller Faktor $\ln A_{H,D}$ in Abhängigkeit von dem Überpotential. Die Steigungen der Regressionsgeraden betragen im protonierten Fall: 35.64 V^{-1} und im deuterierten Fall 35.14 V^{-1} .

Für den präexponentiellen Faktor (Abb. 6.6.8) wird ein starker Anstieg der Werte mit steigendem kathodischen Überpotential beobachtet. Außerdem stellt man deutlich höhere Werte $\ln(A_H)$ für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu $\ln(A_D)$ für die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ fest, z.B. bei $\eta = -0.7\text{V}$: $\ln(A_H) = 23.8$; $A_H = 2.16 \cdot 10^{10} \text{ A/cm}^2$ und $\ln(A_D) = 15.6$; $A_D = 5.95 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$.

6.7. Diskussion der experimentellen Ergebnisse: Isotopeneffekt im Fall der Wasserstoffentwicklung bei tiefen Temperaturen

Die Wasserstoff- und die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ wurden im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 133 K in einer Drei-Elektrodenanordnung mit Gold als Gegenelektrode und Gold/Goldoxid als Referenzelektrode untersucht. Die experimentelle Untersuchung der Wasserstoffentwicklung erfolgte durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 133 K. Unterhalb 133 K wurden die Potentialkorrekturen, bedingt durch den ohmschen Spannungsabfall, zu groß und die Stromdichte erreichte Werte kleiner als 10^{-10} A/cm^2 , die außerhalb der Empfindlichkeit des benutzten Meßsystems lagen.

Die halblogarithmische Auftragung der Stromdichtedaten in Abhängigkeit von dem Überpotential liefert für konstante Temperaturen eine nahezu lineare Abhängigkeit. Ein Vergleich der Stromdichtedaten für die Wasserstoffentwicklung in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und für die Deuteriumentwicklung in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ bei gleicher Temperatur und gleichem Überpotential zeigt, daß die Stromdichte bei der Wasserstoffentwicklung um mehr als einen Faktor 10 größer ist als bei der Deuteriumentwicklung.

Die reziproken Steigungen $b(T)$ der Strom-Spannungskurven zeigen für die Wasserstoffentwicklung im Temperaturintervall von 180 K bis 225 K Werte von ca. 50 mV mit einer Zunahme auf Werte von circa 80 mV bei niedrigen Temperaturen. Für die Deuteriumentwicklung liegen die Werte für die reziproke Steigung bei 55 mV für hohe Temperaturen ($T \geq 210 \text{ K}$) und 90 mV bei niedrigen Temperaturen. Die Literatur [25] liefert für die reziproke Steigung der Strom-Spannungskurven der Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in sauren Lösungen bei Raumtemperatur circa 60 mV.

Aus den Steigungen der Strom / Spannungskurven wurde der Durchtrittsfaktor bestimmt, der für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ im untersuchten Temperaturintervall von $T \cong 250 \text{ K}$ bis 140 K eine Abnahme von 0.44 auf 0.15 in Übereinstimmung mit den in [8] ermittelten Werten aufweist. Der Durchtrittsfaktor für die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ nimmt im Temperaturbereich von $T = 260 \text{ K}$ bis $T = 138 \text{ K}$ von 0.4 auf 0.1 ab und weist

über den gesamten betrachteten Temperaturbereich niedrigere Werte auf als der Durchtrittsfaktor für die Wasserstoffentwicklung.

Die Frage der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α wurde in der Literatur vielfach diskutiert. Es wurden sowohl konstante Werte für den Durchtrittsfaktor als auch temperaturabhängige Werte beobachtet. Ein Überblick über die bisherigen experimentellen Arbeiten und deren theoretische Interpretation zur Temperaturabhängigkeit der reziproken Steigungen b der Strom/Spannungskurven und des Durchtrittsfaktors α wurde von Conway [58] gegeben. Nach den ersten Überlegungen von Tafel [59] sollten die reziproken Steigungen der Strom/ Spannungskurven linear mit der Temperatur zunehmen, hingegen der Durchtrittsfaktor ein temperaturunabhängiges Verhalten aufweisen. Experimentelle Arbeiten widerlegen dies.

Erste Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors gehen auf Agar [60] zurück, der dabei experimentelle Daten über die Sauerstoffreduktion von Roiter und Yampolskaya [61] und über die Entladung von N_3 -Ionen an Platin von Stout [62] benutzte und eine lineare Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors von der Temperatur fand.

In den Arbeiten von Bockris et al. [63] sowie von Bockris und Parsons [64] erhielten die Autoren für die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden in HCl-MeOH Lösung bei Temperaturen zwischen 276 K und 303 K konstante Steigungen der halblogarithmischen Strom/ Spannungskurven. Die Wasserstoffentwicklung an flüssigen und festen Quecksilberelektroden in einer HCl-MeOH Lösung zeigte über Teilbereiche der betrachteten Temperaturen temperaturabhängige Durchtrittsfaktoren. Bei der Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an Nickelelektroden in einer HCl-MeOH Lösung im Temperaturbereich von 170 K bis 300 K [65, 66] zeigten sich bei der halblogarithmischen Auftragung der Stromdichte in Abhängigkeit von dem Elektrodenpotential für jede Temperatur Geraden mit zwei temperaturabhängigen Steigungen. Temperaturabhängige Messungen der Deuteriumentwicklung an Nickelelektroden in einer DCl-MeOD Lösung zeigten ein analoges Verhalten, wobei die Steigungen höhere Werte aufwiesen als bei der Wasserstoffentwicklung. Bei der Untersuchung der Wasserstoffentwicklung an elektrokatalytischen Ni-Mo-Legierungen in 1.0 M wässriger KOH [67] zeigten sich bei 363 K niedrige reziproke Steigungen mit Werten zwischen 22 mV und 26 mV und eine Abnahme der Werte mit zunehmender Temperatur.

Weitere Beispiele für temperaturabhängige Durchtrittsfaktoren sind die anodische Br_2 -Entwicklung an Graphit von Br^- -Ionen in CH_3CN -Lösung über ein Temperaturintervall von 80 K [65]. Die reziproke Steigung der Strom/ Spannungskurven lag bei $70 \pm 7 mV$ und war temperaturunabhängig. Die Sauerstoffreduktion in H_3PO_4 an Platin

wurde von Appleby [68] und Yeager [69] untersucht. Sie fanden einen Durchtrittsfaktor, der linear von der Temperatur abhängt.

Der Durchtrittsfaktor α für die Wasserstoffentwicklung an $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ kann in einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag aufgespalten werden [60].

$$\alpha = \alpha^H + \alpha^S \quad (6.22)$$

mit

$$n\alpha^H = \frac{1}{F} \left(\frac{d\Delta H}{d\eta} \right)_T$$

und

$$n\alpha^S = -\frac{1}{F} \left(\frac{d\Delta S}{d\eta} \right)_T \cdot T$$

Nähert man den Temperaturverlauf des Durchtrittsfaktors (Abb. 6.6.4) für die Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ bzw. für die Deuteriumentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ durch eine Gleichung der Form

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T$$

an, so erhält man für den Grenzwert $T \rightarrow 0 \text{ K}$ einen negativen Wert α_0 (Abb. 6.7.1).

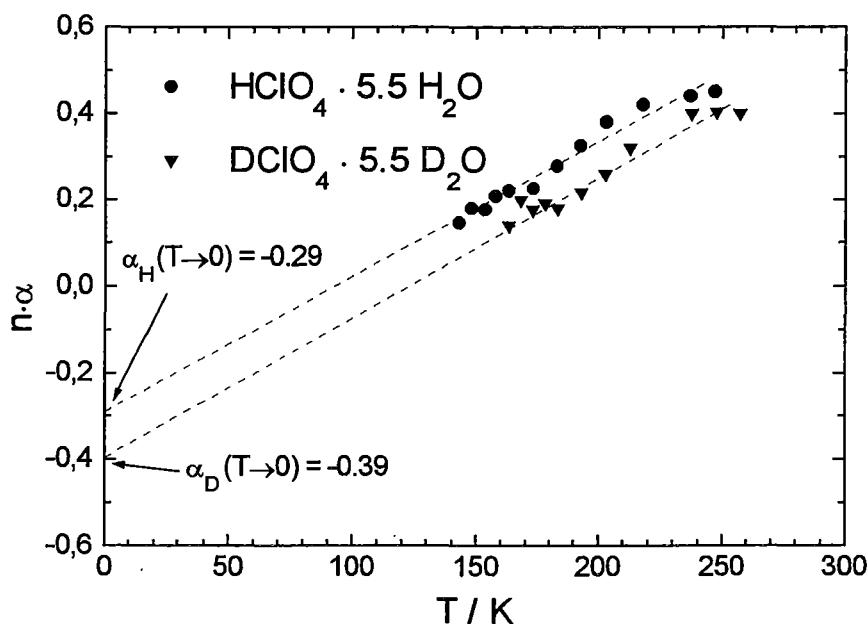


Abb. 6.7.1.
Durchtrittsfaktor
in Abhängigkeit
von der
Temperatur,
extrapoliert für
 $T \rightarrow 0 \text{ K}$.
 $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$:
 $\alpha_0 = -0.29$,
 $\alpha_1 = 3.13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
 $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$:
 $\alpha_0 = -0.39$,
 $\alpha_1 = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

Andererseits muß dann für die aus den Steigungen des Arrheniusplots ermittelte Aktivierungsenergie folgende Abhängigkeit vom Überpotential gelten:

$$E_a = E_{a0} + e\alpha_0\eta$$

wobei α_0 dem enthalpischen Beitrag des Durchtrittsfaktors entspricht und $\alpha_0 = \alpha$ ($T \rightarrow 0\text{ K}$) sein sollte.

Das dies der Fall ist, zeigt ein Vergleich der über lineare Regression der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von dem Überpotential (Abb. 6.6.7) ermittelten Werte:

$$\alpha_{0,H} = -0.27$$

$$\alpha_{0,D} = -0.36$$

mit den Werten des Durchtrittsfaktors für $T \rightarrow 0\text{ K}$

$$\alpha_H(T \rightarrow 0\text{ K}) = -0.29$$

$$\alpha_D(T \rightarrow 0\text{ K}) = -0.39$$

Dies stimmt mit dem leichten Anstieg der Aktivierungsenergie mit steigendem kathodischen Überpotential (Abb. 6.6.7) überein, wobei die Energiewerte im protonierten und im deuterierten Fall zwischen 0.4 eV und 0.5 eV lagen. Im klassischen Fall würde man eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem kathodischen Überpotential erwarten.

Der Achsenabschnitt der Arrheniusplots lieferte den präexponentiellen Faktor, der in beiden Fällen einen exponentiellen Anstieg mit steigendem kathodischen Überpotential zeigte. Die Werte für die Wasserstoffentwicklung lagen über den Werten für die Deuteriumentwicklung. Man würde erwarten, daß die präexponentiellen Faktoren im protonierten und deuterierten Fall gleich sind und unabhängig vom Überpotential. Die Steigung der $\ln A$ vs. η - Kurven (Abb. 6.6.8) stimmt betragsmäßig mit der Steigung des Durchtrittsfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß

$$-\frac{d \ln A}{e \cdot d\eta} = \frac{1}{k_B} \frac{d\alpha}{dT}$$

überein. Für den protonierten Fall ergibt sich mit den Werten der linearen Regression aus Abb. 6.6.8 und Abb. 6.7.1

$$\frac{1}{k_B} \frac{d\alpha}{dT} = 2.27 \cdot 10^{20} \frac{1}{J} \quad , \quad \frac{d \ln A}{e \cdot d\eta} = 2.22 \cdot 10^{20} \frac{1}{J}$$

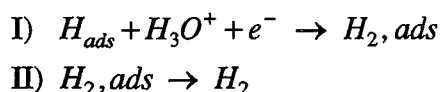
sowie im deuterierten Fall

$$\frac{1}{k_B} \frac{d\alpha}{dT} = 2.34 \cdot 10^{20} \frac{1}{J} \quad , \quad \frac{d \ln A}{e \cdot d\eta} = 2.19 \cdot 10^{20} \frac{1}{J}$$

Der Temperaturverlauf des Durchtrittsfaktors spiegelt das Verhalten der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors in Abhängigkeit von dem Überpotential wieder.

Hinweise auf den Reaktionsmechanismus bei der Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag}/\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und bei der Deuteriumentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag}/\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ geben der präexponentielle Faktor (Abb. 6.6.8) und die reziproken Steigungen der Strom / Spannungskurven (Abb. 6.6.3).

Der präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor gibt an, wie oft die Reaktion stattfindet. Er ist für die Wasserstoff- bzw. Deuteriumentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag}/\text{Elektrolyt}$ stark potentialabhängig, d.h. es muß hier ein Prozeß stattfinden, der von dem Elektrodenpotential beeinflusst wird. Geht man von dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus aus, so kann die Heyrovsky-Reaktion (Gl. 6.7) aufgespalten werden in [47]:



Im ersten Teilreaktionsschritt befinden sich auf der Silberelektrode schon adsorbierte Wasserstoffatome, wobei der Bedeckungsgrad mit steigendem kathodischen Überpotential anwächst, was sich in einem ebenfalls anwachsenden präexponentiellen Faktor widerspiegelt.

Die reziproke Steigung der Strom / Spannungskurven $\ln |j|$ vs. η (Abb. 6.6.3) zeigt für die Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag}/\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ einen Anstieg von ca. 50 mV bei hohen Temperaturen auf Werte von 80 mV bei niedrigen Temperaturen.

Der theoretisch berechnete Wert der reziproken Steigung der Strom-Spannungskurven ($\log |j|$ vs. η) bei $T = 298 \text{ K}$ und $\alpha = 0.5$ liegt für die Volmer-Reaktion bei 118 mV/Dekade und für die Heyrovsky-Reaktion bei 39 mV/Dekade [47]. Dies entspricht für die $\ln |j|$ vs. η - Kurven einem Wert von $\frac{118 \text{ mV}}{\ln 10} = 51.2 \text{ mV}$ (Volmer) und $\frac{39 \text{ mV}}{\ln 10} = 16.9 \text{ mV}$ (Heyrovsky). Die experimentell ermittelten Steigungen der $\ln |j|$ vs. η - Kurven stimmen für hohe Temperaturen mit den Werten für die Volmer-Reaktion überein.

Eine charakteristische Größe für den Isotopeneffekt ist der Separationsfaktor, der über das Verhältnis aus der Stromdichte im protonierten Fall zur Stromdichte im deuterierten Fall [44, S. 428] definiert ist. Die Abhängigkeit des Separationsfaktors vom

Überpotential bei konstanter Temperatur wird durch den Durchtrittsfaktor bestimmt. Mit Gl. (6.17) ergibt sich

$$S = \frac{j_H}{j_D} = \frac{j_0^H}{j_0^D} \exp\left(-\frac{\alpha_H - \alpha_D}{RT} n F \eta\right)$$

mit $\alpha_H > \alpha_D$, d.h. bei einer konstanten Temperatur, nimmt der Separationsfaktor mit steigendem kathodischen Überpotential zu. Dieser Effekt wurde bei der Wasserstoffentwicklung an $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und bei der Deuteriumentwicklung an $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ beobachtet (Abb. 6.7.2).

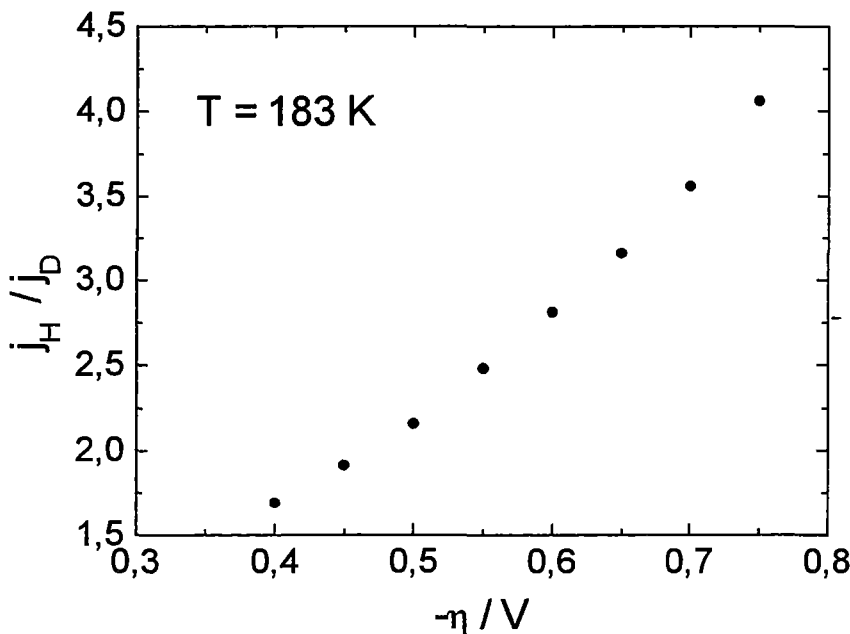


Abb. 6.7.2.
Separationsfaktor S in Abhängigkeit von dem Überpotential $-\eta$ bei $T = 183 \text{ K}$.

Dieses Verhalten entspricht dem in der Literatur beschriebenen Entladungsbereich mit einem Durchtrittsfaktor $\alpha \approx 0.5$ [25, S. 24]. In [25] wurde eine Unterscheidung für Ladungstransferprozesse in Bereiche ohne Aktivierung ($\alpha \approx 0$), normale Entladungsbereiche ($\alpha \approx 0.5$) und Entladungsbereiche ohne Potentialbarriere ($\alpha \approx 1$) gemacht.

In der Arbeit von Tsionskii et al. [70] wurde die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden in 0.5 M HCL -Lösung in H_2O und die Deuteriumentwicklung an Quecksilberelektroden in 0.5 M DCL -Lösung in D_2O in einem Temperaturbereich von 383 K bis 513 K untersucht. Es wurden in der halblogarithmischen Auftragung der Stromdichte in Abhängigkeit vom Überpotential sowohl normale Entladungsbereiche ($\alpha \approx 0.5$) als auch Bereiche ohne Potentialbarriere ($\alpha \approx 1$) gefunden.

Für die normale Entladung im Temperaturbereich von 383 *K* bis 461 *K* lagen die Werte für den präexponentiellen Faktor, die Aktivierungsenergie und den Durchtrittsfaktor im Fall der Wasserstoffentwicklung höher als bei der Deuteriumentwicklung. Bei konstanter Temperatur wurde eine Zunahme des Isotopeneffektes mit steigendem kathodischen Überpotential beobachtet. Im Entladungsbereich ohne Potentialbarriere ergaben sich im Temperaturintervall von 123 *K* bis 240 *K* höhere Werte für den präexponentiellen Faktor und die Aktivierungsenergie im protonierten Fall im Vergleich zum deuterierten Fall. Der Durchtrittsfaktor für die Wasserstoffentwicklung war jedoch kleiner als für die Deuteriumentwicklung, was bei konstanter Temperatur zu einer Abnahme des Separationsfaktors mit zunehmendem kathodischem Überpotential führte, wie es z.B. auch in der Arbeit von Bockris und Matthews [71] für den Separationsfaktor der Wasserstoff- und Tritiumentwicklung an Quecksilberelektroden in konzentrierten HCl-Lösungen bei einer Temperatur von 202 *K* beobachtet wurde.

Die Kinetik des Ladungstransfermechanismus der Wasserstoffentwicklung an $\text{Ag}/\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und der Deuteriumentwicklung an $\text{Ag}/\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ wird in Kapitel 7 theoretisch untersucht. Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildet dabei der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Dabei deutet die starke Abhängigkeit des experimentell ermittelten präexponentiellen Faktors darauf hin, daß sich auf der Silberelektrode schon adsorbierte Wasserstoffatome befinden. In Analogie zu Kapitel 4 werden diabatische Übergänge des Protons betrachtet, wobei der Donator ein H_3O^+ -Ion und der Akzeptor ein auf der Silberelektrode adsorbiertes Wasserstoffatom ist.

7. Theoretische Untersuchung der Wasserstoffentwicklung bei tiefen Temperaturen

Viele elektrochemische Reaktionen finden über den Ladungstransfer des Elektrons oder Protons an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt statt. In einem ersten theoretischen Modell von Gurney [72] wurde der quantenmechanische Charakter des Elektronen- bzw. Protonentransfers postuliert. Die Stromdichte wurde durch den Transfer eines Elektrons von der Metallelektrode zu einem Akzeptor in Lösung bestimmt, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit theoretisch durch die Gamovformel gegeben wurde. In der Folgezeit entwickelten sich unabhängig voneinander zwei theoretische Beschreibungsweisen elektrochemischer Kinetik.

Ein Modell zur Beschreibung des Ladungstransfers an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt geht auf die Arbeiten von Horiuti und Polanyi zurück, die die Dehnung der chemischen Donator-Wasserstoffbindung als Grundlage des Transferprozesses betrachteten [73]. Sie führten erste Arbeiten zum Separationsfaktor als charakteristische Größe des Isotopeneffektes bei Protonentransferreaktionen durch. Die Weiterentwicklung dieses Modells und der Vergleich mit experimentellen Untersuchungen erfolgte von der Gruppe um Bockris [51], [71]. Conway und Salomon [51] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Quecksilber- und Platinelektroden bis $T = 123\text{ K}$, sowie den Isotopeneffekt für die Wasserstoffentwicklung an Quecksilber in $\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}$ und die Deuteriumentwicklung an Quecksilber in $\text{CH}_3\text{OD} / \text{DCl}$. Sie fanden eine Zunahme des Isotopeneffektes mit abnehmender Temperatur. Bockris und Matthews [71] untersuchten die Wasserstoff- und Tritiumentwicklung an Quecksilber als Funktion des Potentials und der Zusammensetzung in saurer Lösung im Temperaturbereich von 323 K bis 202 K . Sie bestimmten eine lineare Abnahme des Separationsfaktors mit zunehmendem kathodischen Überpotential. Bei einem klassischen Protonentransferprozess würde man erwarten, daß der Separationsfaktor unabhängig von dem Überpotential ist. Die starke Abhängigkeit vom Potential weist auf einen Tunnelmechanismus hin. Die Tunnelbarriere für das Proton nimmt mit niedrigerem Überpotential zu, damit wächst der Separationsfaktor an.

Das zweite theoretische Modell zur Beschreibung des Ladungstransfers an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt geht auf die Arbeiten von Marcus [45], [74] und Levich,

Dogonadze und Kuznetsov [75] zurück. Der Protonentransfer von der Lösung zur Metallelektrode wird bestimmt durch Fluktuationen der Polarisierung des Lösungsmittels, die die Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmen. Das Protonentunneln erfolgt durch eine sich ändernde Potentialbarriere für das Proton.

Die Weiterentwicklung dieses Modells erfolgte z.B. von Kharkats und Ulstrup [76], die die Schwingungen der H_2O -Moleküle und H_3O^+ -Ionen im Verlauf des Protonentransfers detailliert untersuchten. In der Arbeit von Dogonadze et al. [77] wurde die Übergangswahrscheinlichkeit für diabatische chemische Reaktionen in kondensierter Materie bei niedrigen Temperaturen unter dem Aspekt verschiedener Absorptionsspektren des Mediums und unterschiedlich starker Kopplung der Reaktanden mit dem Medium berechnet. German, Kuznetsov und Dogonadze entwickelten eine Theorie zur Beschreibung des kinetischen Isotopeneffektes für Protonentransferreaktionen in polaren Medien [78]. Sie untersuchten adiabatische Übergänge, den Einfluß der Anharmonizität der Protonenschwingungen und Übergänge zwischen angeregten Zuständen im Anfangs- und Endzustand [79].

Sühnel und Gustav [80] untersuchten auf der Grundlage des Modells für den Isotopeneffekt von German et al. [78] den Einfluß unterschiedlicher Wechselwirkungspotentiale zwischen Donator und Metallelektrode auf das Verhalten von Protonen- und Deuteronentransferabstand. Sie fanden für die Differenz aus Protonen- und Deuteronentransferabstand einen maximalen Wert beim Übergang von flachen zu sehr steilen Potentialen. Die Annahme, daß der Protonen- und Deuteronentransferabstand gleich groß sind, entspricht in der Regel nicht dem Fall realistischer Wechselwirkungspotentiale zwischen Donator und Akzeptor.

Einen zusammenfassenden Überblick der theoretischen Arbeiten über die Beschreibung der Elektrodenkinetik findet man in [81], [82] und in [44, Kapitel 4].

Ein kritischer Vergleich des Horiuti-Polanyi Modells [73] und des Modells von Dogonadze et al. [75] für Protonentransferreaktionen an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt wurde detailliert in [83] und in [25, S.126-162] durchgeführt.

Im Horiuti-Polanyi Modell ist die Reaktionskoordinate die Protonentransferkoordinate. Die Aktivierungsenergie wird durch die Energie bestimmt, die für die Dehnung der Donator-Wasserstoffbindung notwendig ist. Der Tunnelprozeß erfolgt durch dieselbe Barriere, die auch die Aktivierungsenergie bestimmt.

Im Modell von Dogonadze et al. ist die Reaktionskoordinate die Polarisierung des Lösungsmittels. Die Aktivierungsenergie wird bestimmt durch die Energie, die zur Umorientierung des Lösungsmittels erforderlich ist. Der Prozeß, der die Aktivierungsenergie bestimmt, ist von dem Tunnelprozeß des Protons getrennt.

Die in Kapitel 6 vorgestellten experimentellen Ergebnisse der Strom / Spannungskurven für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und der beobachtete Isotopeneffekt werden in diesem Kapitel auf der Grundlage der Theorie von Dogonadze und Kuznetsov untersucht. Diese Theorie wurde ebenfalls zur Beschreibung des Leitfähigkeitmechanismus im Volumenelektrolyten benutzt [7].

Die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ läuft vermutlich nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ab. Den Ausgangspunkt für die theoretischen Überlegungen bilden wie im Fall des Volumenelektrolyten diabatische Übergänge des Protons (Kapitel 4.2). Der Protonentransfer findet zwischen einem H_3O^+ -Ion als Donator und einem auf der Silberoberfläche adsorbierten Wasserstoffatom als Akzeptor statt. Die wesentlichen Mechanismen, die zum Protonentransfer beitragen, sind lokale Schwingungen der zum Protonendonator benachbarten Wassermoleküle und symmetrische Schwingungen des Donators in Richtung der Metallelektrode. Diese Schwingungen führen zu einer Reduzierung des Transferabstands und damit zu einer Änderung in der Potentialbarriere zwischen Donator und Akzeptor und ermöglichen so den Tunnelprozeß des Protons.

7.1. Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Übergangswahrscheinlichkeit

Im Fall diabatischer Übergänge (Abb. 7.1.1) von dem Protonendonator (H_3O^+) zum Akzeptor (H_{ads}) wird die kathodische Stromdichte j bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $W(\varepsilon)$, die von der Elektronenenergie ε abhängt [84].

$$j = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \int d\varepsilon f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) W(\varepsilon) \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnet e die Elementarladung, c die Konzentration der Elektronen, δx die Breite des Reaktionsraums, $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon - \varepsilon_F) + 1}$ die Fermifunktion und $\rho(\varepsilon)$ die Zustandsdichte. Der Hauptbeitrag für die Stromdichte wird am Fermi-niveau $\varepsilon = \varepsilon_F$ gegeben.

$$j = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \rho(\varepsilon_F) \cdot f(\varepsilon_F) \cdot \Delta\varepsilon \cdot W(\varepsilon = \varepsilon_F) \quad (7.2)$$

mit $f(\varepsilon_F) = 1/2$ und $\Delta\varepsilon \approx k_B \cdot T$ mit der Boltzmannkonstanten k_B .

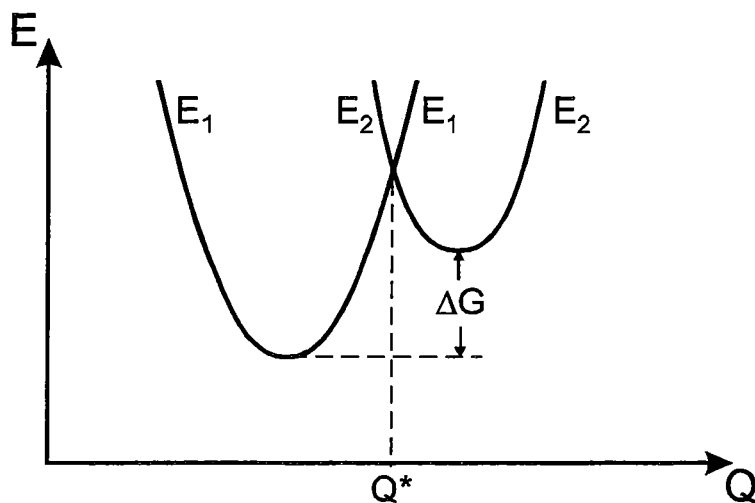


Abb. 7.1.1.
Energieverlauf E_1 , E_2 in
Abhängigkeit von der
Reaktionskoordinate Q .
 ΔG ist die Freie Reak-
tionsenthalpie.

7.2. Diabatische Übergänge

Die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons vom Donator (H_3O^+) zum Akzeptor (H_{ads}) kann ebenfalls mit (Gl. 4.7) berechnet werden, wobei im Fall der Reaktion an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt die Abhängigkeit von der Elektronenenergie ε und dem Überpotential η zu berücksichtigen ist.

$$W(\varepsilon) = \beta \cdot \hbar^{-1} \cdot V^2 \cdot \Delta\theta \cdot \exp\left[-\beta \theta^* \Delta G(\varepsilon) - \Phi(\theta^*)\right] \quad (7.3)$$

mit $\beta = 1/k_B T$, dem Übergangsmatrixelement V , dem Symmetriefaktor θ^* , der die Position des Schnittpunkts diabatischer Potentialenergieoberflächen beschreibt, der effektiven Breite $\Delta\theta$ um den Sattelpunkt, der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G(\varepsilon)$ und dem Franck-Condon Term $\Phi(\theta^*)$.

Die heterogene Protonentransferreaktion liefert für die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = e\eta - (\varepsilon - \varepsilon_F), \quad (7.4)$$

im Gegensatz zu $\Delta G = 0$ (Gl. 4.8) bei der Betrachtung der homogenen Protonentransferreaktion.

Dabei wurde die Annahme gemacht, daß lokale Feldeffekte am Ort des sich entladenden H_3O^+ -Ions [85], die mit einem Potential Ψ_i bezeichnet werden, nicht auftreten ($\Psi_i = 0$). Man vernachlässigt damit im Fall der Wasserstoff- bzw. Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in den Elektrolyten $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ ($c = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol / cm}^3$) die spezifische Adsorption von ClO_4^- -Anionen an der Metallelektrode und betrachtet keine diffuse Doppelschicht.

Einsetzen von Gl. (7.4) und Gl. (7.3) in Gl. (7.2) liefert den Ausdruck für die Stromdichte j :

$$j = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \rho(\varepsilon_F) \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \frac{1}{k_B T} \cdot \hbar^{-1} \cdot V^2 \cdot \Delta\theta \cdot \exp\left[-\theta^* \frac{e\eta}{k_B T} - \Phi(\theta^*)\right] \quad (7.5)$$

Ein weiterer wesentlicher Unterschied im Fall der Übergangswahrscheinlichkeit für heterogene chemische Reaktionen, im Vergleich zur Beschreibung des Leitfähigkeitsmechanismus, besteht im Symmetriefaktor θ^* :

Der Symmetriefaktor ist gleich dem Durchtrittsfaktor α [86,77,81]:

$$\theta^* = \alpha = -k_B T \frac{d \ln j}{d e \eta} \quad (7.6)$$

Für die Stromdichte j in Abhängigkeit von dem Überpotential η und der Temperatur T ergibt sich nach Einsetzen von Gl. (7.6) in Gl. (7.5)

$$j = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \rho(\varepsilon_F) \cdot \frac{1}{2} \Delta \varepsilon \cdot A \cdot \exp \left[-\frac{\alpha e \eta}{k_B T} - \Phi(\alpha) \right] \quad (7.7)$$

mit dem präexponentiellen Faktor A , dem Franck-Condon Faktor $\Phi(\alpha)$ und dem Durchtrittsfaktor α .

Der Franck-Condon Faktor $\Phi(\alpha)$ kann sich aus dem Beitrag der dielektrischen Kontinuumschwingungen und dem Beitrag lokaler Schwingungen zusammensetzen (Gl. 4.11). Bei der theoretischen Untersuchung des Beitrags der dielektrischen Kontinuumschwingungen zeigte sich jedoch, daß sie keinen Beitrag zum Leitfähigkeitsmechanismus liefern (siehe Kapitel 4.2.1, Abb. 4.2.2). Sie werden daher auch bei der Beschreibung des heterogenen Ladungstransferprozesses vernachlässigt. Damit wird der Franck-Condon Faktor durch lokale Schwingungen, z.B. Umorientierungen der Wassermoleküle, bestimmt: $\Phi(\alpha) = \Phi_L(\alpha)$.

Für den präexponentiellen Faktor gilt nach Gl. (4.12)

$$A = \left(\frac{\pi}{k_B T E_r \hbar^2} \right)^{1/2} \cdot |V|^2$$

und dem Übergangsmatrixelement (Gl. 4.15)

$$|V|^2 = \left(\frac{\hbar \omega_p}{2\pi} \right)^2 \exp[-\varphi_t]$$

mit der Umorientierungsenergie E_r , die hier durch lokale Schwingungen bestimmt wird: $E_r = E_{rL}$, und dem Tunnelfaktor φ_t .

Die Tunnelbarriere zwischen dem Donator und dem Akzeptor wird durch den Transferabstand a , für das Proton beeinflusst. Durch Umorientierungs- und Translationsbewegungen kann dieser Transferabstand verringert werden (Abb. 7.2.1).

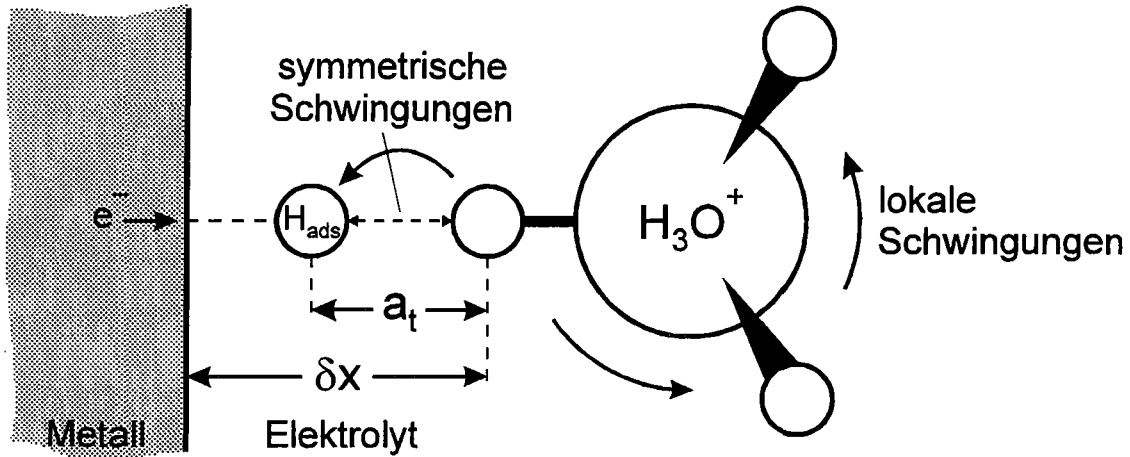


Abb. 7.2.1.

Protonentransfer vom Donator (H_3O^+ - Molekül) zum Akzeptor (H_{ads})

a_t : Protonentransferabstand, δx : Breite des Reaktionsraums

Das Ergebnis für die Stromdichte j in Abhängigkeit von der Temperatur T und vom Überpotential η lautet somit

$$j = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \rho(\varepsilon_F) \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot W(\varepsilon = \varepsilon_F)$$

mit

$$W(\varepsilon = \varepsilon_F) = \left(\frac{\pi}{k_B \cdot T \cdot E_{rL} \cdot \hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{\hbar \omega_p}{2\pi} \right)^2 \exp \left[-\frac{\alpha e \eta}{k_B T} - \Phi_L(\alpha) - \varphi_t \right] \quad (7.8)$$

Dabei bezeichnet e die Elementarladung, c die Konzentration der Elektronen, δx die Breite der Reaktionszone, $\rho(\varepsilon_F)$ die Zustandsdichte am Fermi-niveau, k_B die Boltzmann-konstante, E_{rL} die Umorientierungsenergie, ω_p die Protonenfrequenz, φ_t den Tunnelfaktor, α den Durchtrittsfaktor und $\Phi_L(\alpha)$ den Franck-Condon Faktor für lokale Schwingungen.

Der Isotopeneffekt wird durch den Separationsfaktor S , der über das Verhältnis aus der Stromdichte im protonierten zu der Stromdichte im deuterierten Zustand definiert ist [25, S.139], charakterisiert.

$$\begin{aligned} S &\equiv \frac{j_H}{j_D} \\ &= S_L \cdot S_t \cdot \exp \left[-\frac{(\alpha_H - \alpha_D) e \eta}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (7.9)$$

mit dem Beitrag des Tunnelfaktors

$$S_t = \left[\frac{\Delta E^H}{\Delta E^D} \right]^2 \quad (7.10)$$

und dem Beitrag der lokalen Schwingungen

$$S_L = \exp \left[- \left(\Phi_L^H(\alpha_H) - \Phi_L^D(\alpha_D) \right) \right] \quad (7.11)$$

7.2.1. Lokale Schwingungen

Der Protonentransfer findet von dem Donator (H_3O^+ -Ion) zum Akzeptor (H_{ads}) statt. Betrachtet man die Wechselwirkung des Protons mit den Schwingungen und Umorientierungen der nächsten Nachbarn des Donators, so erhält man in harmonischer Näherung und unter Vernachlässigung angeregter Zustände [81]:

$$\Phi_L(\alpha) = \frac{2 \cdot E_{rL}}{\hbar \omega_L} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{\hbar \omega_L}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha)\right) \cdot \tanh\left(\frac{\hbar \omega_L}{2k_B T} \cdot \alpha\right)}{\tanh\left(\frac{\hbar \omega_L}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha)\right) + \tanh\left(\frac{\hbar \omega_L}{2k_B T} \cdot \alpha\right)} \quad (7.12)$$

mit dem Durchtrittsfaktor α , der Umorientierungsenergie E_{rL} aufgrund des Protonenübergangs und der Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L .

Die Umorientierungsenergie E_{rL} des H_3O^+ - bzw. D_3O^+ -Ions bestimmt die Aktivierungsenergie E_a für die Wasserstoff- bzw. Deuteriumentwicklung an der Grenzfläche Ag / Elektrolyt. Es handelt sich um einen Prozess im Volumenelektrolyten, der nicht vom Potential beeinflusst wird.

Da das Proton an verschiedene Schwingungsformen gekoppelt sein kann, müssen die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L abgeschätzt werden (siehe auch Kapitel 4.2.2, Gl. 4.31).

Da die homogene Protonentransferreaktion vom H_3O^+ -Ion zum H_2O -Molekül und die heterogene Protonentransferreaktion vom H_3O^+ -Ion zum auf der Silberelektrode adsorbierten Wasserstoffatom von demselben Donator (H_3O^+ -Ion) ausgehen, ist nach der Marcus-Theorie die Umorientierungsenergie im heterogenen Fall nur halb so groß wie im homogenen Fall [25, S.257-258]. Aus den Untersuchungen des Leitfähigkeitsmechanismus ergaben sich Werte für die Umorientierungsenergie von 0.55 eV (Ergebnis aus dem in Abb. 4.2.4 dargestellten Fit), d.h. für den heterogenen Fall kann die

Umorientierungsenergie, bedingt durch lokale Schwingungen, mit Werten zwischen 0.2 eV und 0.3 eV abgeschätzt werden.

Die Frequenz der lokalen Schwingungen kann abgeschätzt werden mit:

$$5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} < \omega_L < 2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

wobei die obere Frequenzgrenze einer mittleren Energie pro Sauerstoff-Wasserstoffbindung von $\hbar\omega_{OH} = 0.17 \text{ eV}$ [26, Band 6] entspricht.

Die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L sollten keine große Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Betrachtet man den Isotopeneffekt, so ergibt sich für den Beitrag der lokalen Schwingungen zum Separationsfaktor S_L (Gl. 7.11)

$$S_L = \exp(-\Phi_L^H(\alpha_H) + \Phi_L^D(\alpha_D))$$

wobei in dem Franck-Condon Faktor $\Phi_L(\alpha)$ (Gl. 7.12) der Durchtrittsfaktor α_H (α_D) und die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L^H (ω_L^D) mit $\omega_L^D \leq \omega_L^H$ sind.

Die Umorientierungsenergie ändert sich beim Übergang zum deuterierten System nicht (siehe Kapitel 4.2.2, Gl. 4.32).

7.2.2. Tunnelfaktor

Der präexponentielle Faktor A in Gl. (7.7) wird gegeben durch Gl. (4.12)

$$A = |V|^2 \cdot \left(\frac{\pi}{\hbar^2 \cdot k_B \cdot T \cdot E_{rL}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

wobei die Umorientierungsenergie E_{rL} durch die lokalen Schwingungen bestimmt wird, und enthält das Übergangsmatrixelement $|V|^2$ (Gl. 4.15):

$$|V|^2 = \left(\frac{\hbar\omega_p}{2\pi} \right)^2 \cdot \exp(-\varphi_t)$$

Der Tunnelfaktor φ_t wird in harmonischer Näherung durch Gl. (4.34) bestimmt:

$$\varphi_t = \left(\frac{m_p \omega_p}{2\hbar} \right) \cdot (a_t)^2$$

Die Tunnelbarriere wird durch Änderung des Transferabstands beeinflusst (siehe auch Abb. 7.2.1)

$$a_i = \left(\frac{\hbar}{m_p \omega_p} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (r_0 - \chi \cdot q) \quad (7.13)$$

mit der Kopplungskonstanten χ und der dimensionslosen Koordinaten q der symmetrischen Schwingungen des Donators (H_3O^+) in Richtung Metallelektrode.

Das Übergangsmatrixelement (Gl. 4.14)

$$|V|^2 = \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2$$

wird mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit $\Phi(q)$ für die symmetrischen Schwingungen gemittelt

$$\left\langle \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 \right\rangle = \int dq \Phi(q) \cdot \left(\frac{\hbar \omega_p}{2\pi} \right)^2 \cdot \exp \left(-\frac{(r_0 - \chi q)^2}{2} \right) \quad (7.14)$$

mit

$$\Phi(q) = \exp \left(-q^2 \cdot \left[\tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha_H) \right) + \tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \cdot \alpha_H \right) \right] \right)$$

und der Frequenz der symmetrischen Schwingungen ω_s für das protonierte System.

Nach Integration über die Variable q erhält man für den protonierten Fall

$$\left\langle \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 \right\rangle = \left(\frac{\hbar \omega_p}{2\pi} \right)^2 \sqrt{\frac{\pi}{\Omega_H + \frac{\chi^2}{2}}} \cdot \exp(-\varphi_i^H) \quad (7.15)$$

mit

$$\varphi_i^H = \frac{m_p \omega_p}{2\hbar} \cdot x_i^2 \cdot \frac{\Omega_H}{\Omega_H + \frac{\chi^2}{2}}$$

und

$$\Omega_H = \tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha_H) \right) + \tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \cdot \alpha_H \right)$$

sowie dem Transferabstand des Protons $x_i = \left(\frac{\hbar}{m_p \omega_p} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot r_0^H$.

Betrachten wir den Deuteriumübergang vom D_3O^+ -Ion zur Metallelektrode, so ändern sich in Gl. (7.15) die Frequenz und die Masse des übertragenen Teilchens gemäß

$$\frac{m_D \cdot \omega_D}{m_P \cdot \omega_P} = \sqrt{2}$$

die Frequenz der symmetrischen Schwingungen ω_s zu ω'_s und der Durchtrittsfaktor α_H zu α_D .

Die Kopplungskonstante χ ist als strukturabhängiger Parameter definiert und ändert sich beim Übergang vom protonierten zum deuterierten System nicht, da die Struktur des Clathratsystems in $HClO_4 \cdot 5.5H_2O$ und $DClO_4 \cdot 5.5D_2O$ gleich bleibt. Der Ladungstransferabstand x_t im protonierten und im deuterierten System kann in erster Näherung ebenfalls gleichgesetzt werden.

Für den Beitrag des Tunnelfaktors S_t (Gl. 4.39) zum Separationsfaktor S ergibt sich mit Gl. (7.15)

$$S_t = 2 \cdot \sqrt{\frac{\Omega_D + \frac{\chi^2}{2}}{\Omega_H + \frac{\chi^2}{2}}} \cdot \exp \left(-\frac{m_P \cdot \omega_P}{2\hbar} \cdot x_t^2 \left[\frac{\Omega_H}{\Omega_H + \frac{\chi^2}{2}} - \sqrt{2} \cdot \frac{\Omega_D}{-\Omega_D + \frac{\chi^2}{2}} \right] \right) \quad (7.16)$$

und

$$\begin{aligned} \Omega_H &= \tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha_H) \right) + \tanh \left(\frac{\hbar \omega_s}{2k_B T} \alpha_H \right) \\ \Omega_D &= \tanh \left(\frac{\hbar \omega'_s}{2k_B T} \cdot (1 - \alpha_D) \right) + \tanh \left(\frac{\hbar \omega'_s}{2k_B T} \alpha_D \right) \end{aligned}$$

mit den Frequenzen ω_s , ω'_s der symmetrischen Schwingungen im protonierten bzw. deuterierten System, den Durchtrittsfaktoren α_H und α_D , der Frequenz ω_P des Protons und der Frequenz ω_D des Deuterons, der Kopplungskonstanten χ und dem Transferabstand x_t .

Der Beitrag S_t zum Separationsfaktor liefert eine Sättigung des Isotopeneffektes bei hohen Temperaturen und ein Anwachsen des Isotopeneffektes bei niedrigen Temperaturen.

7.2.3. Mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven

Die Stromdichte j für die Wasserstoffentwicklung an Metallelektroden in Abhängigkeit von dem Überpotential η und der Temperatur T wird im Fall diabatischer Übergänge durch (Gl. 7.8) gegeben. Der theoretische Ausdruck (Gl. 7.8) setzt sich zusammen aus dem präexponentiellen Faktor A , einem Beitrag in Abhängigkeit von dem Überpotential η , dem Franck-Condon Faktor $\Phi_L^H(\alpha_H)$ der lokalen Schwingungen und dem Tunnelfaktor φ_t^H . Für einige der auftretenden Parameter existieren experimentelle Informationen, z.B. können für die symmetrischen und lokalen Schwingungsfrequenzen Daten aus Infrarotspektren für die Schwingungen von Cl-O und O-H-Bindungen als Näherungswerte übernommen werden. Der Wert für die Umorientierungsenergie E_{rL} der H_3O^+ - bzw. D_3O^+ -Ionen kann durch Vergleich mit der homogenen Protonentransferreaktion ermittelt werden (siehe Kap. 7.2.1). Andere Parameter wie die Kopplungskonstante χ der symmetrischen Schwingungen und der Protonentransferabstand x_t müssen durch mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven $\ln|j|$ vs. η für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6.6.1) und die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5\text{D}_2\text{O}$ (Abb. 6.6.2) ermittelt werden. Für die Durchtrittsfaktoren $\alpha_H(T)$ und $\alpha_D(T)$ werden die experimentell ermittelten Werte (Abb. 6.6.4) übernommen. Die Temperaturabhängigkeit der Durchtrittsfaktoren steht in Übereinstimmung mit der Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie (Abb. 6.6.7) und des präexponentiellen Faktors (Abb. 6.6.8) (siehe Kap. 6.7).

Die Anpassung des theoretischen Ausdrucks an die experimentellen Daten erfolgt über:

$$\ln j = \ln \left[C \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{E_{rL}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \alpha_H \frac{e \cdot \eta}{k_B \cdot T} - \Phi_L^H(\alpha_H) - \varphi_t^H \quad (7.17)$$

mit dem Parameter C , dem Franck-Condon Faktor $\Phi_L^H(\alpha_H)$ und dem Tunnelfaktor φ_t^H .

Der Parameter C enthält alle konstanten Vorfaktoren:

$$C = e \cdot c \cdot \delta x \cdot \rho(\varepsilon_f) \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \hbar^{-1} \left(\frac{\hbar \cdot \omega_p}{2\pi} \right)^2 \quad (7.18)$$

mit der Elementarladung $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, der Konzentration der Elektronen in Silber $c = 5.85 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [87], der Breite der Reaktionszone δx , die hier mit $0.25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ab-

geschätzt wird, der Zustandsdichte am Fermi-niveau in Silber $\rho(\varepsilon_f) = 2.2 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{eV}}$ und der Protonenfrequenz $\omega_p = 4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (siehe auch Kapitel 4.2.3). Damit läßt sich C berechnen zu: $C = 1.22 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$.

Der Franck-Condon Faktor $\Phi_L^H(\alpha_H)$ wird für den Protonenübergang vom Donator (H_3O^+ -Ion) zum Akzeptor (H_{ads}) durch Gl. (7.12) gegeben. Für die mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven wurde

$$\Phi_L^H(\alpha_H) = \frac{E_{rL}^H}{T_L^H \cdot k_B} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{T_L^H \cdot (1 - \alpha_H)}{T}\right) \cdot \tanh\left(\frac{T_L^H \cdot \alpha_H}{T}\right)}{\tanh\left(\frac{T_L^H \cdot (1 - \alpha_H)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T_L^H \cdot \alpha_H}{T}\right)} \quad (7.19)$$

mit

$$T_L^H = \frac{\hbar \omega_L^H}{2k_B}$$

benutzt. Die unbekannten Parameter sind die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Variable T_L^H , die durch die Frequenz der lokalen Schwingungen ω_L^H bestimmt wird.

Der Tunnelfaktor φ_t^H wird gegeben durch Gl. (4.34). Es wurden die Fälle für einen festen Transferabstand a_t , d.h.

$$\varphi_t^H = \left(\frac{m_p \cdot \omega_p}{2\hbar} \right) \cdot x_t^2 = \frac{(r_0^H)^2}{2} \quad (7.20)$$

und für die Variation des Transferabstandes durch symmetrische Schwingungen untersucht. In diesem Fall wird der Tunnelfaktor bestimmt durch Gl. (7.15). Die Formel für die Anpassung an die experimentellen Daten lautet

$$\varphi_t^H = \frac{(r_0^H)^2}{2} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{T_s \cdot (1 - \alpha_H)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T_s \cdot \alpha_H}{T}\right)}{\tanh\left(\frac{T_s \cdot (1 - \alpha_H)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T_s \cdot \alpha_H}{T}\right) + \frac{\chi^2}{2}} \quad (7.21)$$

mit

$$T_s = \frac{\hbar \omega_s}{2k_B}$$

Die unbekannten Variablen sind die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate r_0^H und die Variable T_s , die durch die Frequenz der symmetrischen Schwingungen ω_s bestimmt wird.

Für die mathematische Anpassung des theoretischen Ausdrucks für die Stromdichte j (Gl. 7.17) an die experimentellen Strom / Spannungsdaten für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden aus den experimentellen Daten (Abb. 6.6.1) die Meßkurven $\ln|j|$ vs. η für die Temperaturen 1: $T = 203.3 \text{ K}$, 2: $T = 192.8 \text{ K}$, 3: $T = 183.1 \text{ K}$, 4: $T = 173.2 \text{ K}$, 5: $T = 163 \text{ K}$ ausgewählt.

Es wurde zunächst der Fall untersucht, bei dem die Übergangswahrscheinlichkeit des Protons vom Donator (H_3O^+ -Ion) zum Akzeptor (H_{ads}) durch lokale Schwingungen und einen Tunnelprozeß, der einen festen Transferabstand a_t enthält, bestimmt wird. Die mathematische Anpassung erfolgte für jeden einzelnen Meßsatz bei konstanter Temperatur T mit dem Ausdruck

$$\ln j = \ln \left[C \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{E_{rL}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \alpha_H \frac{e \cdot \eta}{k_B \cdot T} - \frac{(r_0^H)^2}{2} - \Phi_L^H(\alpha_H) \quad (7.22)$$

mit $C = 1.22 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ (Gl. 7.18), und dem Franck-Condon Faktor $\Phi_L^H(\alpha_H)$, gegeben durch Gl. (7.19). Für den Durchtrittsfaktor α_H wurden dabei jeweils die entsprechenden Werte aus Abbildung 6.6.4 übernommen. Die unbekannten Parameter in Gl. (7.22) sind die Umorientierungsenergie E_{rL} , die Variable T_L^H und die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate r_0^H .

Es wurde zunächst eine Variation in den drei Parametern E_{rL} , T_L^H und r_0^H für die Temperaturen $T = 203.3 \text{ K}$ bis $T = 163 \text{ K}$ durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der Wert für die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate r_0^H unabhängig von der Temperatur T ist. Es ergab sich ein Wert von $r_0^H = 8.19 \pm 0.12$. Dies entspricht einem Transferabstand $x_t = 1.22 \text{ \AA}$.

Anschließend wurde eine Variation in der Umorientierungsenergie E_{rL} und in T_L^H bei konstantem $r_0^H = 8.19$ durchgeführt. Dabei ergab sich, daß die mit (Gl. 7.22) berechneten Stromwerte deutlich unterhalb der Meßwerte lagen (bei $T = 203.3 \text{ K}$, $T = 192.8 \text{ K}$ und $T = 183.1 \text{ K}$) oder eine temperaturabhängige Variable T_L^H aufwiesen (bei $T = 173.2 \text{ K}$ und $T = 163 \text{ K}$), was einer temperaturabhängigen Frequenz ω_L^H der lokalen Schwingungen entspricht. Für die Umorientierungsenergie E_{rL} ergab sich ein Wert von 0.05 eV , der kleiner ist als der erwartete Wert, der ungefähr zwischen 0.2 eV und 0.3 eV liegen sollte (siehe Kapitel 7.2.1).

Läßt man zusätzlich zur Variation in E_{rL} und T_L^H eine Variation in dem Parameter C (Gl. 7.18) zu, so erhält man für die Umorientierungsenergie eine starke Temperaturabhängigkeit mit einem Anstieg von 0.07 eV auf 0.2 eV im Temperaturbereich von $T = 203.3 \text{ K}$ bis $T = 163 \text{ K}$.

Damit zeigte sich, daß die experimentellen Strom / Spannungsdaten für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ mit Gl. (7.22), die für die Stromdichte einen lokalen Schwingungsbeitrag und einen Tunnelprozeß bei festem Transferabstand liefert, nur mit einer temperaturabhängigen Umorientierungsenergie E_{rL} und temperaturabhängigen Frequenz ω_L^H erklärt werden können. Dies widerspricht der in Kapitel 7.2.1 gemachten Forderung für die Temperaturunabhängigkeit dieser Größen.

Es wurde daher der Fall untersucht, bei dem die Übergangswahrscheinlichkeit für das Proton vom H_3O^+ -Ion zur Metallelektrode durch lokale Schwingungen und einen Tunnelprozeß bestimmt wird, der durch Fluktuationen in der Potentialbarriere gegeben ist.

Aus den experimentellen Daten (Abb. 6.6.1) wurden wiederum die Meßkurven $\ln|j|$ vs. η für die Temperaturen 1: $T = 203.3 \text{ K}$, 2: $T = 192.8 \text{ K}$, 3: $T = 183.1 \text{ K}$, 4: $T = 173.2 \text{ K}$ und 5: $T = 163 \text{ K}$ ausgewählt. Die mathematische Anpassung erfolgte für jeden einzelnen Meßsatz bei konstanter Temperatur T mit dem Ausdruck

$$\ln j = \ln \left(C \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{E_{rL}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\Omega_H + \frac{\chi^2}{2} \right]^{-\frac{1}{2}} \right) - \alpha_H \frac{e\eta}{k_B T} - \varphi_t^H - \Phi_L^H(\alpha_H) \quad (7.23)$$

mit

$$\Omega_H = \tanh\left(\frac{T_s \cdot (1 - \alpha_H)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T_s \cdot \alpha_H}{T}\right)$$

und

$$T_s = \frac{\hbar \cdot \omega_s}{2k_B}$$

In Gl. (7.23) wird die Konstante $C = 1.22 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ (Gl. 7.18) eingesetzt. Der Tunnelfaktor φ_t^H wird gegeben durch Gl. (7.21) und der Franck-Condon Faktor $\Phi_L^H(\alpha_H)$ durch Gl. (7.19). Für den temperaturabhängigen Durchtrittsfaktor α_H wurden jeweils die entsprechenden Werte aus Abbildung 6.6.4 übernommen.

Die mathematische Anpassung von Gl. (7.23) an die experimentellen Daten im Temperaturbereich zwischen $T = 203.3 \text{ K}$ bis $T = 163 \text{ K}$ wurde zunächst mit freier Variation in allen unbekannten Parametern: der dimensionslosen Gleichgewichtskoordinate r_0^H , der Variablen T_s , der Kopplungskonstanten χ , der Umorientierungsenergie E_{rL} und der Variablen T_L^H durchgeführt.

Die Werte für die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate r_0^H und die Kopplungskonstante χ erwiesen sich als temperaturunabhängig. Es ergab sich für die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate r_0^H ein Wert von 13.9, was einem Transferabstand x_t von

2.07 Å entspricht, und für die Kopplungskonstante $\chi = 1.71$. Bei den weiteren Untersuchungen wurden diese beiden Parameter konstant gesetzt.

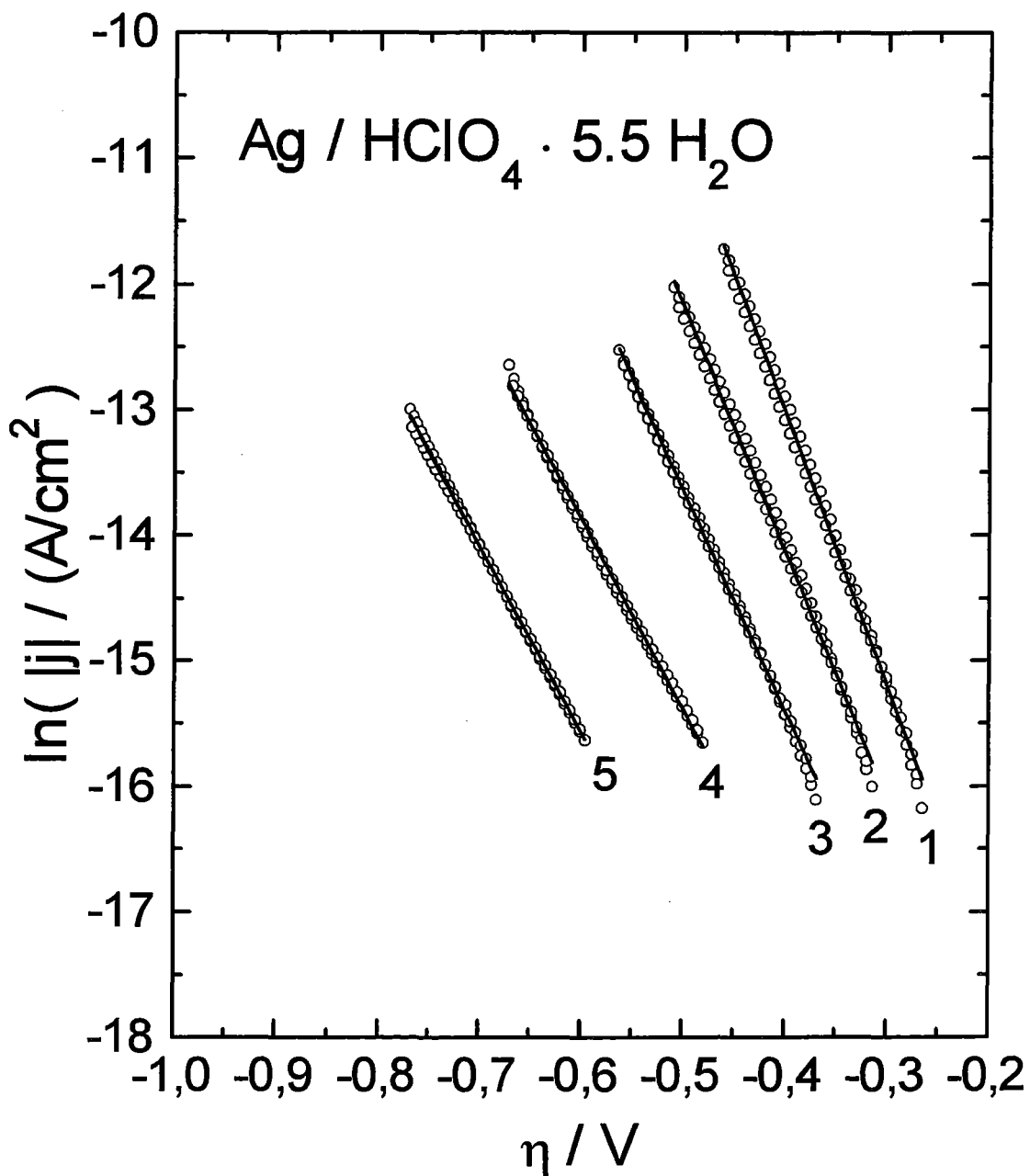
Im nächsten Schritt bei der mathematischen Anpassung der Gl. (7.23) an die experimentellen Daten wurden die Umorientierungsenergie E_{rL} und die Variablen T_L^H und T_s variiert. Es wurden dabei folgende Bedingungen für die Frequenz der lokalen Schwingungen und die Frequenz der symmetrischen Schwingungen berücksichtigt (siehe Kapitel 7.2.1): $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} < \omega_L^H < 2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Für die Frequenz der symmetrischen Schwingungen des Donators (H_3O^+ -Ion) in Richtung Metallelektrode sollen die gleichen Frequenzgrenzen gelten mit $\omega_s \leq \omega_L^H$. Der Wert für die Umorientierungsenergie E_{rL} soll zwischen $0.05 \text{ eV} < E_{rL} < 0.3 \text{ eV}$ liegen.

Die mathematische Anpassung ergab für die Frequenzen der lokalen Schwingungen ω_L^H und der symmetrischen Schwingungen ω_s gleiche Werte und lieferte das Ergebnis:

$$E_{rL} = 0.30 \text{ eV}, \omega_L^H = \omega_s = 3.25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1},$$

wobei sich sowohl die Energie E_{rL} als auch die Frequenzen $\omega_s = \omega_L^H$ als temperaturunabhängig erwiesen. Die Variation der Werte im Temperaturintervall $163 \text{ K} \leq T \leq 203 \text{ K}$ war kleiner als 2 %.

Die Abbildung 7.2.2 zeigt die experimentellen Strom / Spannungsdaten $\ln|j|$ vs. η für die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ für die Temperaturen $T = 203.3 \text{ K}$, $T = 192.8 \text{ K}$, $T = 183.1 \text{ K}$, $T = 173.2 \text{ K}$ und $T = 163 \text{ K}$ und die zugehörigen theoretischen Kurven, die mit Gl. (7.23) berechnet wurden. Dabei ergaben sich für alle Temperaturen ein Transferabstand von $x_t = 2.07 \text{ Å}$, eine Kopplungskonstante $\chi = 1.71$, eine Umorientierungsenergie $E_{rL} = 0.3 \text{ eV}$ und für die Frequenzen der lokalen und symmetrischen Schwingungen ein Wert von $\omega_s = \omega_L^H = 3.25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

**Abb. 7.2.2.**

Mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven der Wasserstoffentwicklung in dem System $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$. Die durchgezogene Linie entspricht der Theorie (Ergebnisse siehe Text).

1: $T = 203.3 \text{ K}$, 2: $T = 192.8 \text{ K}$, 3: $T = 183.1 \text{ K}$, 4: $T = 173.2 \text{ K}$, 5: $T = 163 \text{ K}$

Analog dazu wurden die experimentellen Strom/Spannungsdaten $\ln|j|$ vs. η für die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$ (Abb. 6.6.2) für die Temperaturen $T = 203 \text{ K}$, $T = 193 \text{ K}$, $T = 183 \text{ K}$, $T = 173 \text{ K}$ und $T = 163 \text{ K}$ untersucht. Bei

der mathematischen Anpassung an die experimentellen Daten muß in Gl. (7.23) der Isotopeneffekt berücksichtigt werden.

Im deuterierten Fall ändern sich die Masse und die Frequenz des übertragenen Teilchens gemäß

$$\frac{m_D \omega_D}{m_P \omega_P} = \sqrt{2}$$

Die Werte für den temperaturabhängigen Durchtrittsfaktor α_D ändern sich (Abb. 6.6.4). Die Frequenz der symmetrischen Schwingung ω'_s und der lokalen Schwingung ω_L^D und die Umorientierungsenergie E_{rL} können sich ändern. Der Transferabstand x_t und die Kopplungskonstante χ ($\chi = 1.71$) ändern sich beim Übergang vom protonierten zum deuterierten System dagegen nicht (siehe auch Kapitel 7.2.1 und Kapitel 7.2.2).

Damit ergibt sich für die Stromdichte:

$$\ln j = \ln \left(\frac{C}{2} \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{E_{rL}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \left[\Omega_D + \frac{\chi^2}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \right) - \alpha_D \frac{e\eta}{k_B T} - \varphi_t^D - \Phi_L^D(\alpha_D) \quad (7.24)$$

mit

$$\Omega_D = \tanh\left(\frac{T'_s \cdot (1 - \alpha_D)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T'_s \cdot \alpha_D}{T}\right)$$

und

$$T'_s = \frac{\hbar \cdot \omega'_s}{2k_B}$$

In Gl. (7.24) wird die Konstante $C = 1.22 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ (Gl. 7.18) gesetzt.

Der Franck-Condon Faktor $\Phi_L^D(\alpha_D)$ wird mit Gl. (7.12) gegeben durch

$$\Phi_L^D(\alpha_D) = \frac{E_{rL}}{T_L^D \cdot k_B} \cdot \frac{\tanh\left(\frac{T_L^D \cdot (1 - \alpha_D)}{T}\right) \cdot \tanh\left(\frac{T_L^D \cdot \alpha_D}{T}\right)}{\tanh\left(\frac{T_L^D \cdot (1 - \alpha_D)}{T}\right) + \tanh\left(\frac{T_L^D \cdot \alpha_D}{T}\right)} \quad (7.25)$$

mit

$$T_L^D = \frac{\hbar \omega_L}{2k_B}$$

Der Tunnelfaktor φ_t^D wird gegeben durch

$$\varphi_t^D = \frac{(r_0^D)^2}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{\Omega_D}{\Omega_D + \frac{\chi^2}{2}} \quad (7.26)$$

und

$$x_t = \left(\frac{\hbar}{m_D \omega_D} \right)^{1/2} r_0^D$$

Aus der Forderung $x_t^H = x_t^D = x_t$ ergibt sich für die dimensionslose Gleichgewichtskoordinate mit $r_0^H = 13.9$ ein Wert von

$$r_0^D = 2^{1/4} r_0^H = 16.52$$

Die mathematische Anpassung der Gl. (7.24) an die experimentellen Daten aus Abb. 6.6.2 für die Temperaturen 1: $T = 203 \text{ K}$, 2: $T = 193.1 \text{ K}$, 3: $T = 183 \text{ K}$, 4: $T = 173 \text{ K}$ und 5: $T = 163 \text{ K}$ erfolgte durch Variation in der Umorientierungsenergie E_{rL} , ($0.05 \text{ eV} < E_{rL} < 0.3 \text{ eV}$) und in den Variablen T_L^D und T_s' . Für die Frequenzen der lokalen Schwingungen und der symmetrischen Schwingungen des Donators (D_3O^+ -Ion) in Richtung Metallelektrode gelten die gleichen Bedingungen wie im protonierten Fall:

$$5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} < \omega_L^D < 2.6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

und

$$\omega_s' \leq \omega_L^D.$$

Die mathematische Anpassung an die experimentellen Daten zeigte wieder gleiche Frequenzwerte für die symmetrischen und lokalen Schwingungen und lieferte das Ergebnis:

$$E_{rL} = 0.30 \text{ eV}, \omega_s' = \omega_L^D = 1.29 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Die Energie E_{rL} und die Frequenzen erwiesen sich als temperaturunabhängig im Temperaturintervall $163 \text{ K} \leq T \leq 203 \text{ K}$ (Abweichung kleiner als 2%).

Die Abbildung 7.2.3 zeigt die experimentellen Strom / Spannungsdaten $\ln|j|$ vs. η für die Deuteriumentwicklung an Silberelektroden in $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ für die Temperaturen $T = 203 \text{ K}$, $T = 193.1 \text{ K}$, $T = 183 \text{ K}$, $T = 173 \text{ K}$ und $T = 163 \text{ K}$ und die zugehörigen theoretischen Kurven, die mit Gl. (7.24) berechnet wurden. Es ergaben sich für alle Temperaturen ein Transferabstand $x_t = 2.07 \text{ \AA}$ eine Kopplungskonstante $\chi = 1.71$, eine Umorientierungsenergie $E_{rL} = 0.3 \text{ eV}$ und für die Frequenzen der lokalen und symmetrischen Schwingungen ein Wert von $\omega_s' = \omega_L^D = 1.29 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

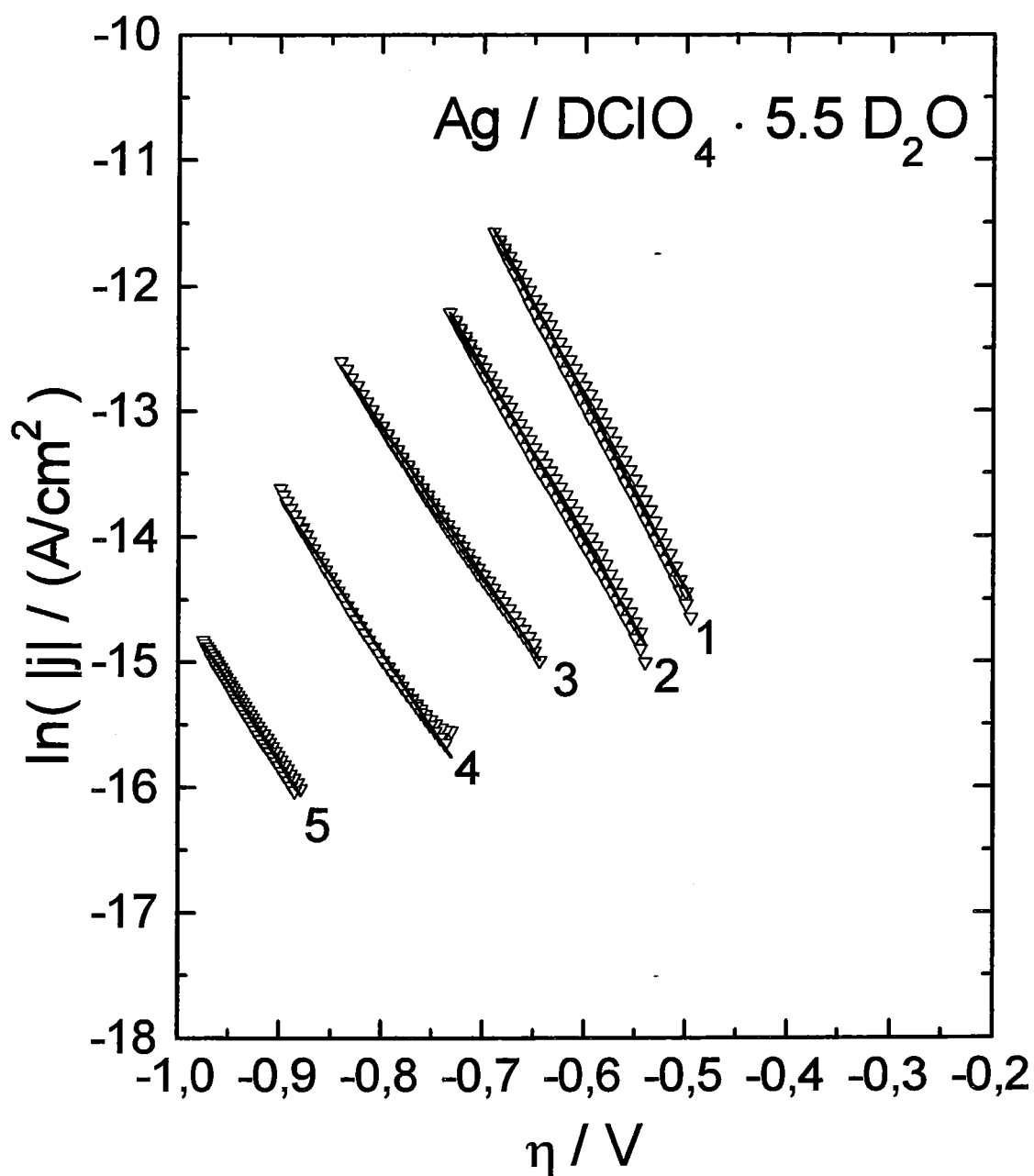


Abb. 7.2.3.

Mathematische Anpassung an die experimentellen Strom / Spannungskurven der Deuteriumentwicklung in dem System $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$. Die durchgezogene Linie entspricht der Theorie (Ergebnisse siehe Text).

1: $T = 203 \text{ K}$, 2: $T = 193.1 \text{ K}$, 3: $T = 183 \text{ K}$, 4: $T = 173 \text{ K}$, 5: $T = 163 \text{ K}$

7.3. Diskussion: Theoretische Beschreibung der Kinetik für die Wasserstoffentwicklung

Die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ wurde experimentell durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen und hinsichtlich des Isotopeneffektes untersucht. Die Auswertung (Kap. 6.7) zeigt, daß die Reaktion vermutlich nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft.

Die starke Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors vom Überpotential weist darauf hin, daß auf der Silberelektrode Wasserstoff im adsorbierten Zustand vorhanden ist. Dies deutet auf die Heyrovsky-Reaktion hin. Die reziproken Steigungen der Strom / Spannungskurven liegen für die Wasserstoffentwicklung an $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und für die Deuteriumentwicklung an $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ bei hohen Temperaturen zwischen 50 und 55 mV und stimmen mit den theoretisch ermittelten Werten für die Volmer-Reaktion bei $T = 298 \text{ K}$ und $\alpha = 0.5$ überein.

Die Stromdichte in Abhängigkeit von dem Überpotential und der Temperatur wird mit dem Protonentransfer von einem H_3O^+ -Ion (Donator), das sich in der Nähe der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt befindet, zu einem auf der Silberoberfläche adsorbierten Wasserstoffatom (Akzeptor) beschrieben. Die zentrale Größe im theoretischen Ausdruck für die Stromdichte ist die Wahrscheinlichkeit für diabatische Übergänge des Protons zwischen Donator (H_3O^+) und Akzeptor (H_{ads}). Sie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: einem präexponentiellen Faktor, der den Tunnelmechanismus beschreibt, und einer Exponentialfunktion, die als Argument den Franck-Condon Faktor enthält. Die Mechanismen, die den Protonentransfer ermöglichen, sind einerseits lokale Schwingungen der zum Protonendonator (H_3O^+) benachbarten Wassermoleküle, andererseits symmetrische Schwingungen des Donators in Richtung Metallelektrode.

Die lokalen Schwingungen sind durch eine Frequenz und eine Umorientierungsenergie gekennzeichnet, die im wesentlichen die Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmt. Es handelt sich dabei um einen Prozess im Elektrolyten, der nicht von dem Elektrodenpotential beeinflusst wird.

Die symmetrischen Schwingungen führen zu einer Verringerung des Transferabstandes zwischen Donator und Akzeptor und damit zu Veränderungen in der Potentialbarriere und ermöglichen so den Tunnelprozeß. Sie sind durch eine Frequenz und eine Kopplungskonstante gekennzeichnet.

Der Isotopeneffekt kann durch die Änderung in der Masse und Frequenz des übertragenen Teilchens und in den Frequenzen der symmetrischen und lokalen Schwingungen erklärt werden. Der Beitrag der Stromdichte in Abhängigkeit von dem Überpotential und den Durchtrittsfaktoren liefert bei konstanter Temperatur eine Zunahme des Isotopeneffektes mit steigendem kathodischen Überpotential, in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die experimentellen Strom / Spannungskurven bei verschiedenen Temperaturen und der auftretende Isotopeneffekt können mit dem oben beschriebenen Modell erklärt werden, wobei sich für die Umorientierungsenergie ein Wert von 0.3 eV , für den Transferabstand $2.07 \text{ \AA}$, für die Kopplungskonstante der symmetrischen Schwingungen ein Wert von 1.71 und für die symmetrischen und lokalen Schwingungen im protonierten Fall eine Frequenz von $3.25 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, im deuterierten Fall eine Frequenz von $1.29 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

Für die im theoretischen Modell auftretenden Parameter existieren zum Teil experimentelle Werte, die eine Abschätzung ermöglichen. Für die Frequenzen der symmetrischen und lokalen Schwingungen von O-H- und Cl-O-Bindungen in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ existieren Daten aus Infrarotspektren, die in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} [17] liegen.

Die Umorientierungsenergie, die einen wesentlichen Beitrag zur scheinbaren Aktivierungsenergie im heterogenen Ladungstransferprozess liefert, muß nach der Marcus-Theorie halb so groß sein wie im homogenen Prozeß, da in beiden Fällen derselbe Donator (H_3O^+ -Ion) vorliegt. Der Protonentransferabstand und die Kopplungskonstante der symmetrischen Schwingungen erweisen sich nach Vergleich der theoretischen Strom / Spannungsbeziehungen als temperaturunabhängige Konstanten.

Bei der mathematischen Anpassung des theoretischen Modells an die experimentellen Daten der Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Überpotential wurde der experimentell ermittelte Temperaturverlauf des Durchtrittsfaktors berücksichtigt. Er spiegelt die Abhängigkeit der experimentell ermittelten Werte für Aktivierungsenergie und präexponentiellen Faktor vom Überpotential wieder (Kap. 6.7).

Mit dem oben beschriebenen Modell ist keine korrekte theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors möglich, da sie zusätzlich eine Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors von dem Überpotential beinhalten würde [88, 82], was experimentell nicht beobachtet wurde.

8. Die Temperaturabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen

Als Beispielreaktion wurde die Wasserstoffentwicklung an Silberelektroden in $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft. Die experimentell gemessenen Strom / Spannungskurven weisen bei einer konstanten Temperatur eine logarithmische Abhängigkeit des Stroms von dem Überpotential auf.

Der Durchtrittsfaktor besteht aus einem enthalpischen und einem entropischen Beitrag und zeigt im Temperaturintervall von 250 K bis 140 K eine deutliche Abnahme mit der Temperatur. Der enthalpische Anteil des Durchtrittsfaktors erklärt den leichten Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergie mit steigendem kathodischen Überpotential, wohingegen der entropische Anteil den exponentiellen Anstieg des präexponentiellen Faktors mit steigendem Überpotential widerspiegelt.

Die starke Potentialabhängigkeit des Durchtrittsfaktors ist ein Hinweis darauf, daß auf der Metallelektrode – wie bei der Heyrovsky-Reaktion der Fall – adsorbierte Wasserstoffatome vorhanden sind, deren Position und Anzahl von dem Elektrodenpotential beeinflußt werden.

Ein Vergleich der Stromdichtedaten für die Wasserstoffentwicklung in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ und für die Deuteriumentwicklung in der Halbzelle $\text{Ag} / \text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ bei gleicher Temperatur und gleichem Überpotential zeigt, daß die Stromdichte bei der Wasserstoffentwicklung um mehr als einen Faktor 10 größer ist als bei der Deuteriumentwicklung. Der Isotopeneffekt vergrößert sich bei niedrigeren Temperaturen und größeren kathodischen Überpotentialen. Der Durchtrittsfaktor im deuterierten Fall weist im gesamten untersuchten Temperaturbereich niedrigere Werte auf als im protonierten System. Die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie für den protonierten und den deuterierten Fall weichen dagegen nur geringfügig voneinander ab, wohingegen der präexponentielle Faktor für $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$ deutlich oberhalb des Wertes für $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$ liegt.

Der heterogene Ladungstransferprozeß kann theoretisch mit einem diabatischen Protonenübergang zwischen einem in der Grenzschicht Elektrode / Elektrolyt befindlichen

H_3O^+ -Ion zu einem auf der Metallelektrode adsorbierten Wasserstoffatom erklärt werden.

Das H_3O^+ -Ion besitzt lokale Freiheitsgrade und kann sich daher in eine für den Protonenübergang günstige Ausgangsposition umorientieren. Die Umorientierung des H_3O^+ -Ions ist mit einer Energie (0.3 eV) verbunden, die einen wesentlichen Beitrag zur scheinbaren Aktivierungsenergie liefert, und wird, da es sich um einen Prozeß im Elektrolyten handelt, nicht vom Elektrodenpotential beeinflusst.

Der Protonendonator kann außerdem durch symmetrische Schwingungen in Richtung Metallelektrode den Abstand zu dem auf der Metallelektrode adsorbierten Wasserstoffatom verringern. Dies führt zu Fluktuationen in der Potentialbarriere zwischen Donator und Akzeptor und ermöglicht so den Tunnelprozeß des Protons.

Der Protonentransferabstand wurde durch quantitativen Vergleich des theoretischen Modells mit den experimentell gemessenen Strom / Spannungsdaten zu $2.07 \text{ \AA}$ bestimmt. Er liegt damit deutlich unterhalb des Wertes für die O–O-Bindungslänge in der Clathrat-I-Struktur ($2.48 - 2.49 \text{ \AA}$) [17].

Der oben beschriebene Mechanismus ist unabhängig von den spezifischen Eigenschaften der Silberelektrode und der speziellen Geometrie der Clathrathydrate, so daß er allgemein auf die Wasserstoffentwicklung in einer Halbzelle Metall / wasserhaltiger Protonenleiter übertragen werden kann.

9. Gesamtmodell

Die elektrischen Eigenschaften des Elektrolyten und das elektrochemische Verhalten an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt wurden in dieser Arbeit experimentell und theoretisch an Modellsystemen für Festelektrolyte untersucht. Wichtige Größen waren dabei die Temperatur, der Phasenzustand des Elektrolyten und der Isotopeneffekt.

Untersucht wurden die Säuren $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{HBF}_4 \cdot 5.75 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$. Sie bilden im festen Zustand eine Clathrat I-Struktur, die von Wassermolekülen gebildet wird, wobei die Protonen in dem Clathratsystem beweglich sind. Die FREECE (Frozen Electrolyte Electrochemistry)-Technik ermöglichte es, experimentell elektrische und elektrochemische Untersuchungen in einem weiten Temperaturbereich durchzuführen. Die elektrischen Eigenschaften Doppelschichtkapazität, Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante wurden an einer Zwei-Elektrodenanordnung $\text{Au} / \text{Elektrolyt} / \text{Au}$ mit Hilfe von Impedanzmessungen in einem weiten Frequenzbereich bestimmt. Das elektrochemische Verhalten für die Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche $\text{Ag} / \text{Elektrolyt}$ wurde durch die Aufnahme von Strom / Spannungskurven untersucht.

Die reziproke Steigung der Strom / Spannungskurven und die starke Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors vom Überpotential lieferten Hinweise darauf, daß die Reaktion nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft.

Das Verhalten der Leitfähigkeit als eine charakteristische Größe des Volumenelektrolyten und das Verhalten der Stromdichte an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt werden durch den Protonentransfer zwischen einem Donator und einem Akzeptor bestimmt, da die Protonen in dem Clathrat I-System beweglich sind.

Der Protonentransfer erfolgt im Volumenelektrolyten zwischen einem H_3O^+ -Ion und einem H_2O -Molekül und an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt von einem H_3O^+ -Ion zu einem auf der Metalloberfläche adsorbierten Wasserstoffatom. In beiden Fällen wurden diabatische Übergänge betrachtet. Der theoretische Ausdruck für die Leitfähigkeit einerseits und die Stromdichte andererseits enthält als charakteristische Größe die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Donator und Akzeptor. Im Fall der Leitfähigkeit werden symmetrische Übergänge betrachtet und die freie Reaktionsenthalpie ist gleich Null. Die freie Reaktionsenthalpie für die Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt wird durch das Überpotential bestimmt. Zusätzlich ist der Einfluß des Durchtrittsfaktors zu berücksichtigen, der mit abnehmender Temperatur abnimmt.

Der Protonenübergang wird durch einen Aktivierungs- und einen Tunnelprozess bestimmt. Der Aktivierungsmechanismus für den Protonentransfer im Volumenelektrolyten basiert auf lokalen Schwingungen der zum Protonendonator (H_3O^+ -Ion) und Akzeptor (H_2O -Molekül) benachbarten Wassermoleküle, die zu einer Umorientierung in eine für den Protonentransfer günstige Ausgangsposition führen. Die Frequenz dieser Schwingungen kann aus Infrarotspektren abgeschätzt werden. Im Fall der Reaktion an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt erfolgt diese Umorientierung nur für den Protonendonator. Die lokalen Schwingungen sind durch eine Umorientierungsenergie und eine Frequenz gekennzeichnet, wobei diese für den heterogenen Fall halb so groß ist wie im homogenen Fall, da der Protonentransfer von demselben Donator (H_3O^+ -Ion) erfolgt. Die Umorientierungsenergie ist im Fall der Leitfähigkeitsuntersuchung mit der Aktivierungsenergie ($\approx 0.5 \text{ eV}$) identisch. Für die Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt liefert sie einen wesentlichen Beitrag ($\approx 0.3 \text{ eV}$) zur scheinbaren Aktivierungsenergie. Bei der Umorientierung des Donators (H_3O^+ -Ion) handelt es sich um einen Prozess, der nicht von dem Elektrodenpotential beeinflusst wird. Das erklärt die nur leichte Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie mit dem Überpotential.

Symmetrische Schwingungen zwischen Donator und Akzeptor, gekoppelt an eine Gleichgewichtsposition, führen zu einer Verringerung des Transferabstands. Im homogenen Fall sind dies Schwingungen zwischen einem H_3O^+ -Ion und einem H_2O -Molekül. Im heterogenen Fall handelt es sich um Schwingungen des H_3O^+ -Ions in Richtung Metallelektrode. Diese Schwingungen führen zu einer Veränderung in der Potentialbarriere zwischen Donator und Akzeptor und ermöglichen so den Tunnelprozeß.

Der Isotopeneffekt beim homogenen Protonentransfer läßt sich durch Änderung in der Masse und Frequenz des übertragenen Teilchens erklären. Das theoretische Modell sagt eine Zunahme des Isotopeneffektes mit abnehmender Temperatur und eine Tendenz zur Sättigung bei niedrigen Temperaturen voraus, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Im Fall des heterogenen Ladungstransferprozesses zeigten die experimentell ermittelten Strom / Spannungskurven bei gleicher Temperatur und gleichem Überpotential, daß die Stromdichte im protonierten Fall um mehr als eine Größenordnung höher ist als bei der Deuteriumentwicklung. Der Isotopeneffekt vergrößert sich bei niedrigen Temperaturen und steigenden kathodischen Überpotentialen. Im Rahmen des oben beschriebenen theoretischen Modells konnte der Isotopeneffekt durch eine Änderung in der Masse und Frequenz des übertragenen Teilchens und einer Änderung der Frequenz der symmetrischen und lokalen Schwingungen erklärt werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte theoretische Modell unterliegt noch einigen Vereinfachungen. Da die spezifischen Eigenschaften der benutzten Metallelektrode und die spezielle Struktur der Clathrathydrate jedoch nicht in die Beschreibung des Ladungstransfermechanismus eingehen, ist es möglich, die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit und den Isotopeneffekt auf den Leitfähigkeitsmechanismus in wasserhaltigen Protonenleitern und die Reaktionskinetik an der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und wässrigem Elektrolyten zu übertragen. Damit wird ein tieferer Einblick in den Leitfähigkeitsmechanismus und die Grenzflächen-Reaktionskinetik wasserhaltiger Protonenleiter möglich.

Literatur

- 1) T. H. Huang, R. A. Davis, U. Frese und U. Stimming, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 6874
- 2) U. Stimming, in M. Soriaga (ed.), *ACS Symposium Series*, Vol. **378** (1988) 275
- 3) M. Cappadonia and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **300** (1991) 235
- 4) S. Aschrafi-Mahabadi, M. Cappadonia und U. Stimming, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 311
- 5) A. M. Kuznetsov, *Modern Aspects of Electrochemistry* **20** (1989) 95
- 6) A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup und M. A. Vorotyntsev, in *The Chemical Physics of Solvation*, Part C, eds.: R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev und J. Ulstrup, Elsevier, Amsterdam (1988), S. 163
- 7) M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov und U. Stimming, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 7672
- 8) U. Frese und U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **198** (1986) 409
- 9) H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **61** (1948)
- 10) D. W. Davidson, *Clathrate Hydrates*, in *Water, a comprehensive Treatise*, Vol. 2: *Water in Crystalline Hydrates, Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*, ed.: F. Francks, Plenum Press, New York (1973), S. 115-234
- 11) G. A. Jeffrey, *Hydrate Inclusion Compounds*, in *Inclusion Compounds*, Vol. 1, eds.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies und D. D. Mac Nicol, Academic Press, London (1984), S. 135-190
- 12) A. Saji, H. Yoshida, M. Sakai, T. Tanii, T. Kamata und H. Kitamura, *Fixation of Carbon Dioxide by Clathrate-Hydrate*, Proceeding of the International Symposium on Chemical Fixation of Carbon Dioxide, Nagoya, Japan, Dec. 2-4 (1991)
- 13) M. von Stackelberg und H. R. Müller, *Naturwiss.* **38** (1951) 456; *ibid.* **39** (1952) 20; *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1319

- 14) W. F. Claussen, J. Chem. Phys. **19** (1951) 259, 662 und 1425
- 15) L. Pauling und R. E. Marsh, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **38** (1952) 112
- 16) D. Mootz, E.-J. Oellers, M. Wiebcke, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 1200
- 17) A.I. Karelin, Zhurnal Strukturnoi Khimii **32** (1991) 51
- 18) Z. Borkowska und U. Stimming, in *Structure of Interfaces*, eds.: J. Lipkowski und P.N. Ross, VCH, New York (1993), S. 277 f.
- 19) Z. Borkowska, M. Cappadonia und U. Stimming, Electrochimica Acta **37** (1992) 565
- 20) A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980), S. 316 f.
- 21) Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry (1985)
- 22) B. Boukamp, *The Computer assisted electrochemical ac-impedance data analysis system*, Universität Twente (1988)
- 23) A. Ruder, H. P. Buchkremer, H. Jansen, W. Mallener und D. Stoever, Surface Coatings Technol. **53** (1992) 71
- 24) C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie I*, Verlag Chemie (1985)
- 25) L. I. Krishtalik, *Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes*, Consultants Bureau, New York (1986)
- 26) F. Francks (ed.) in *Water, a comprehensive Treatise*, Vol. 1, Plenum Press, New York (1972), S. 115
- 27) T. Iwasita, R. Röttgermann und W. Schmickler, J. Electroanal. Chem. **196** (1985) 203
- 28) N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Mater. Fys. Medd. **27** (1951) 56
- 29) F. Francks, *The Physics and Physical Chemistry of Water*, in *Water, a comprehensive Treatise*, Vol. 2, Kap. 4, Plenum Press, New York (1972)

- 30) C. Jaccard, in *Water and Aqueous Solutions*, ed. R. A. Horn, Wiley, New York (1972), S. 25
- 31) H. Gränicher, C. Jaccard, P. Scherrer und A. Steinemann, *Discuss. Faraday Soc.* **23** (1957) 50
- 32) H. Gränicher, *Phys. Kondensed Mater.* **1** (1963) 1
- 33) M. Eigen und L. de Maeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **60** (1956) 1037, M. Eigen, L. de Maeyer and H.-Ch. Spatz, *ibid.* **68** (1964) 19
- 34) C. Jaccard, *Helv. Phys. Acta* **32** (1958) 89
- 35) P. Gosar, *Nuovo Cimento* **30** (1963) 931
- 36) P. Gosar und M. Pintar, *Phys. Status Solidi* **4** (1964) 675
- 37) S. I. Kubarev und M. I. Shedrin, *Int. J. Quantum Chem.* **3** (1969) 893
- 38) S. F. Fischer und G. L. Hofacker, in *Physics of Ice*, ed. N. Riel, B. Bullemer und H. Engelhardt, Plenum, New York (1969), S. 369
- 39) J. K. Fang, K. Godzik und O. L. Hofacker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77** (1973) 980
- 40) X. Y. Wang und S. Q. Wang, *Europhys. Lett.* **16** (1991) 461
- 41) Ph. Colomban und A. Novak, *J. Mol. Struct.* **177** (1988) 277
- 42) K. D. Kreuer, *J. Mol. Struct.* **177** (1988) 265
- 43) Th. Dippel und K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **46** (1991) 3
- 44) J. O'M. Bockris und S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach*, Plenum, New York (1993)
- 45) R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **24** (1956) 966
- 46) N.G. Hainovsky, Yu.T.Pavlukhin und E.F.Hairetdinov, *Solid State Ion.* **20** (1986) 249
- 47) K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin (1961)

- 48) J. O'M. Bockris und A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1970)
- 49) C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II*, Verlag Chemie (1981)
- 50) G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie (1966), S. 453
- 51) B. E. Conway und M. Salomon, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3169
- 52) V. M. Tsionskii und L. B. Kriksunov, *J. Electroanal. Chem.* **204** (1986) 131
- 53) U. Frese, T. Iwasita, W. Schmickler, and U. Stimming, *J. Phys. Chem.* **89** (1988) 1059
- 54) U. Frese, *Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Entladung des ersten Protons bei der Wasserstoffentwicklung an Gold- und Silberelektroden*, Dissertation, Universität Bonn (1988)
- 55) U. Frese und U. Stimming, *Dechema Monographien Band 102*, VCH Verlagsgesellschaft (1986)
- 56) L.-P. Cheng, M. S. Thesis, Columbia University, New York, 1989
- 57) N. Alonso-Vante, H. Colell, U. Stimming und H. Tributsch, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7381
- 58) B. E. Conway, in: B. E. Conway, R. E. White, J. O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Nr. 16, Plenum Press, New York (1985), S. 103
- 59) J. Tafel, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **50** (1905) 641
- 60) J. N. Agar, *Discuss. Faraday Soc.* **1** (1947) 81
- 61) W. Roiter und R. Yampolskaya, *Acta Physicochim. URSSS* **7** (1937) 247
- 62) H. P. Stout, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 64
- 63) J. O'M. Bockris, R. Parsons und H. Rosenberg, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 766
- 64) J. O'M. Bockris und R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **45** (1949) 916; *ibid.* **47** (1951) 914

- 65) B. E. Conway, D. J. MacKinnon und B. V. Tilak, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 1203
- 66) B. E. Conway, L. Bai und D. F. Tessier, *J. Electroanal. Chem.* **161** (1984) 39
- 67) B. E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, M. A. Sattar und B. V. Tilak, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1825
- 68) A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 1158 und 641
- 69) E. Yeager, D. Scherson und B. Simic-Glavaski, *Extended Abstracts of the Spring Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco* (1983), S. 1043
- 70) V. M. Tsionskii, L. B. Kriksunov und L. I. Krishtalik, *Electrochimica Acta* **36** (1991) 411
- 71) J. O'M. Bockris, D. B. Matthews, *Electrochimica Acta* **11** (1966) 143
- 72) R. W. Gurney, *Proc. Roy. Soc. A* **134** (1931) 137
- 73) J. Horiuti, G. Okomoto und H. Hiroto, *Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* **29** (1936) 223
- 74) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 679; *ibid.* **67** (1963) 857, 2859
- 75) R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov und V. G. Levich, *Electrochimica Acta* **13** (1968) 1025
- 76) U. I. Kharkats und J. Ulstrup, *Electroanal. Chem.* **65** (1975) 555
- 77) R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, M. A. Vorotyntsev, M. G. Zaqaraia, *Electroanal. Chem.* **75** (1977) 315
- 78) E. D. German, A. M. Kuznetsov und R. R. Dogonadze, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **76** (1980) 1128
- 79) E. D. German und A. M. Kuznetsov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 397
- 80) J. Sühnel und K. Gustav, *Chemical Physics* **70** (1982) 109

- 81) R. R. Dogonadze und A. M. Kuznetsov, *Quantum Electrochemical Kinetics: Continuum Theory*, in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Band 7, eds.: B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager und S. U. M. Khan, (1983), S. 1-40
- 82) A. M. Kuznetsov, *Electrochimica Acta* **32** (1987) 1271
- 83) L. I. Krishtalik und V. M. Tsionskii, *J. Electroanal. Chem.* **31** (1971) 363
- 84) A. M. Kuznetsov, *J. Electroanal. Chem.* **151** (1983) 227
- 85) V. M. Tsionskii, L. I. Krishtalik und L. B. Kriksunov, *Electrochimica Acta* **33** (1988) 623
- 86) J. Ulstrup, *Electrochimica Acta* **29** (1984) 1377
- 87) Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, Wien (1988)
- 88) A. M. Kuznetsov, *J. Electroanal. Chem.* **180** (1984) 121

Symbolliste

Symbol	Größe	Einheit
a	Gitterkonstante	$\text{\AA}$
a	Ladungstransferabstand	$\text{\AA}$
a_t	Transferabstand Proton	$\text{\AA}$
a_j	Aktivität einer Spezies i	mol/cm^3
A	Querschnittsfläche	cm^2
A	präexponentieller Faktor	s^{-1}
b	reziproke Steigung der halblogarithmischen Strom-Spannungs-Kurven (Tafelfaktor)	mV
c	Konzentration	mol/cm^3
c	Konzentration der Ladungsträger	cm^{-3}
C	Kapazität	$F, \mu F$
C_D	Doppelschichtkapazität	$\mu F, \mu F/\text{cm}^2$
C_g	geometrische Kapazität	$\mu F/\text{cm}^2$
d	Elektrodenabstand	cm
d/A	Zellkonstante	cm^{-1}
$\vec{D}, \vec{D} $	elektrostatische Induktion, dielektrische Verschiebung	As/cm^2
$\vec{E}, \vec{E} $	elektrische Feldstärke	V/cm
e	Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
ΔE	Energieaufspaltung	eV
E	Energie	eV
E_a	Aktivierungsenergie	eV, J
E_r	Umorientierungsenergie	eV

E_{rL}	Umorientierungsenergie durch lokale Schwingungen	eV
E_p	Polarisationsenergie	eV
f	Frequenz	s^{-1}
f	Verteilungsfunktion	-
F	Faradaykonstante	$9.648 \cdot 10^4 \text{ Asmol}^{-1}$
$f(\epsilon)$	Fermifunktion	-
G	Freie Enthalpie	kJ / mol
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	kJ / mol
ΔH	Reaktionsenthalpie	kJ / mol
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum	$1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js},$ $6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$
i	elektrische Stromstärke	A, mA
$\vec{j}, j$	Stromdichte	A/cm^2
j_0	Austauschstromdichte	A/cm^2
k_B	Boltzmannkonstante	$1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1},$ $8.628 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$
m_p	Masse des Protons	$1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
m_D	Masse des Deuterons	$2 \cdot m_p$
n	Elektrodenreaktionswertigkeit	-
p	Druck	mbar
q	Ortskoordinate der symmetrischen Schwingungen	-
Q	Ladungsmenge	C
Q	Reaktionskoordinate	-
R	elektrischer Widerstand	Ω
R_Ω	Ohmscher Widerstand des Elektrolyten	Ω
$\vec{r}, \vec{r} $	Ortsvektor	$m, \text{\AA}$
$\dot{r}$	Geschwindigkeit	cm/s

r_0^i	Transferabstand (Gleichgewichtskoordinate) $i = H, D$	-
R	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ΔS	Reaktionsentropie	kJ / K
S	Separationsfaktor	-
S_L	Separationsfaktor lokale Schwingungen	-
S_P	Separationsfaktor dielektrische Kontinuums- schwingungen	-
S_t	Separationsfaktor Tunnelbeitrag	-
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
U	Elektrodenpotential	V
ΔU	Spannung	V
U_0	Gleichgewichtspotential (Nernst)	V
U^0	Standardpotential	V
U_M	experimentell gemessenes Elektrodenpotential	V
$\frac{dU}{dt}$	lineare Potentialvorschubgeschwindigkeit	mV/s
V	Übergangsmatrixelement	J, eV
V	Volumen	cm^3
W, W_0	Übergangswahrscheinlichkeit	s^{-1}
W'	Ableitung der Übergangswahrscheinlichkeit	-
x_t^i	Transferabstand des Protons bzw. Deuterons ($i = H, D$)	$\text{\AA}$
δx	Breite des Reaktionsraums	$\text{\AA}$
$Z, Z $	Impedanz	Ω
α	Durchtrittsfaktor	-
β	Boltzmannfaktor $\frac{1}{k_B T}$	$1/J$

χ	Kopplungskonstante	-
ϵ_0	Influenzkonstante, Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8.854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$
ϵ_s	statische Dielektrizitätskonstante	-
ϵ_H	statische Dielektrizitätskonstante $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{ H}_2\text{O}$	-
ϵ_D	statische Dielektrizitätskonstante $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{ D}_2\text{O}$	-
$\epsilon(\omega)$	frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante	-
ϵ_∞	hochfrequenter Grenzwert der Dielektrizitätskonstanten	-
ϵ	Energie der Elektronen	eV
ϵ_F	Fermienergie	eV
$\Delta\epsilon$	Energiebreite am Ferminiveau $\Delta\epsilon = k_B T$	eV
ϕ	Phasenwinkel	<i>Grad, rad</i>
$\Phi_j(\theta^*)$	Franck-Condon-Faktor, $j = \text{L, P}$	-
γ	Kopplungskonstante	-
η	Überpotential	V, mV
ϕ_i^i	Tunnelfaktor, $i = \text{H, D}$	-
ν	Anzahl der nächsten Nachbarn	-
θ^*	Symmetriefaktor	-
$\rho(\epsilon)$	Zustandsdichte	$\mathcal{J}^{-1}, \text{eV}^{-1}$
σ	Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
τ	Zeitkonstante	s
τ	Relaxationszeit	s
ω	Frequenz	s^{-1}
ω_p	Frequenz des Protons	s^{-1}
ω_D	Frequenz des Deuterons	s^{-1}
ω_L^i	Frequenz der lokalen Schwingungen, $i = \text{H, D}$	s^{-1}

ω_s	Frequenz der symmetrischen Schwingungen, protoniert	s^{-1}
ω'_s	Frequenz der symmetrischen Schwingungen, deuteriert	s^{-1}
Ψ_1	Potential am Ort des sich entladenden Ions	V

Bemerkung:

Indizierung einer beliebigen Größe X bedeutet

$$X_i \quad \text{mit} \quad \begin{cases} i = H \\ i = D \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \text{protoniert} \\ \text{deuteriert} \end{cases}$$

oder

$$X_j^i \quad \text{mit} \quad i = H, D \quad \text{und} \quad \begin{cases} j = L \\ j = P \\ j = t \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \text{lokale Schwingungen} \\ \text{dielektrische Kontinuumschwingungen} \\ \text{Tunnelbeitrag} \end{cases}$$

$\text{Im } X$ Imaginärteil einer komplexen Größe

$\text{Re } X$ Realteil einer komplexen Größe

$|X|$ Betrag

ΔX Änderung

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Artikel in Fachzeitschriften:

- 1) S. Aschrafi-Mahabadi, M. Cappadonia und U. Stimming, *Proton transport in solid electrolytes with clathrate structure*, Solid State Ionics **70/71** (1994) 311
- 2) M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov und U. Stimming, *Low-temperature proton transport in clathrates*, J. Chem. Phys. **101** (1994) 7672

Vorträge und Posterbeiträge auf Konferenzen:

- 1) S. Aschrafi-Mahabadi, M. Cappadonia und U. Stimming, *Proton transport in solid electrolytes with clathrate structure*, 9th International Conference on SSI , 13.-17. September 1993, Den Haag (NL)
- 2) M. Cappadonia, S. Krause und U. Stimming, *Electrical properties of solid acid electrolytes with clathrate structure*, 6th International Fischer Symposium, 13.-16. Juni 1994, Karlsruhe (D)
- 3) M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov und U. Stimming, *Theoretical description of the conductivity in solid $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{DClO}_4 \cdot 5.5 \text{D}_2\text{O}$* , VIIth International Conference on Solid State Protonic Conductors, 29. August - 1. September 1994, Schwäbisch Gmünd (D)
- 4) M. Cappadonia, S. Krause und U. Stimming, *Study of the kinetics of hydrogen evolution on silver in solid acids electrolyte*, VIIth International Conference on Solid State Protonic Conductors, 29. August - 1. September 1994, Schwäbisch Gmünd (D)
- 5) M. Cappadonia, S. Krause und U. Stimming, *Investigation of the isotope effect (D vs H) on the electrical and electrochemical properties of $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ between 10 and 300 K*, 1st Euroconferences on Solid State Ionics, 11.-18. September 1994, Zakynthos (GR)
- 6) M. Cappadonia, S. Krause und U. Stimming, *Studio dello sviluppo di idrogeno in acido perclorico in funzione della temperatura e dello scambio isotopico (D vs H)*, Giornate dell' Elettrochimica Italiana, 11.-14. Oktober 1994, Padua (I)

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. U. Stimming, der die Arbeit am Institut für Energieverfahrenstechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH ermöglicht hat, für seine vielfältige Unterstützung und für seine Anregungen und Ratschläge.

Meiner Betreuerin, Frau Dr. Marcella Cappadonia, danke ich für ihre tägliche Unterstützung in der Planungs-, Aufbau- und Experimentierphase der Arbeit. Ihr Rat in vielen fruchtbaren Diskussionen und ihre Hilfe beim Aufbau und bei den Messungen haben wesentlich zum schnellen Fortgang der Arbeit beigetragen.

Bei den Herren Prof. Dr. A. A. Kornyshev und Prof. Dr. A. M. Kuznetsov (A. N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Moskau) möchte ich mich für ihre Hilfe und Diskussionsbereitschaft bei den theoretischen Arbeiten bedanken.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Herren Wilm Erning, Thomas v. d. Heyden, Jochen Schmidberger, Michael Lehmann und Thomas Matzke danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, unzählige Tassen Tee und Schokolade.

Bei Herrn Dr. Bert de Haart möchte ich mich für viel Geduld bei den Impedanzmessungen bedanken.

Unserer Sekretärin, Frau F. Poppl, danke ich für ihre stets gute Laune.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten möchte ich für ihre vielfältige Hilfe bei der Realisierung des Aufbaus danken.

Allen anderen Institutsangehörigen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und für die gute Arbeitsatmosphäre.

Bei meinem lieben Ehemann Jochen Krause bedanke ich mich für seine tatkräftige Unterstützung und seine große Geduld.

Jül-3128
Oktober 1995
ISSN 0944-2952