

Visualisierung des elektrochemischen Oxidationsverhaltens der Ru(0001)-Oberfläche

Genehmigte Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

am Fachbereich Chemie und Biologie

der

Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Philipp Paul Tim Krause

aus Erkelenz

Gießen 2015

Betreuer und 1. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over
2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly
Prüfer: Prof. Dr. Derck Schlettwein
Prüfer: Prof. Dr. Michael Dürr

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 2015

„Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Philipp P. T. Krause

Publikationsliste

- I. Adsorption of chlorine on Ru(0001) – A combined density functional theory and quantitative low energy electron diffraction study,**
J.P. Hofmann, S.F. Rohrlack, F. Hess, J.Goritzka, P.P.T. Krause, H. Over; *Surface Science*, 606, 297-304, **2012**
- II. One-Dimensional Confinement in Heterogenous Catalysis: Trapped Oxygen on RuO₂(110) Model Catalysts,**
F. Hess, P.P.T. Krause, S.F. Rohrlack, J.P. Hofmann, A. Farkas, H. Over; *Surface Science*, 606, L69-L73, **2012**
- III. Insights into the gas phase oxidation of Ru(0001) on the mesoscopic scale using molecular oxygen,**
J. C. Goritzka, B. Herd, P.P.T. Krause, J. Falta, J. I. Flege, H.Over; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 13895-13903, **2015**

Inhalt

1 Einleitung und Motivation	1
2 Experimentelle Methoden	7
2.1 Elektrochemische Methoden und Theorie.....	8
2.1.1 Aufbau und Elektrodenanordnung	8
2.1.2 Referenzelektroden.....	9
2.1.3 Zyklovoltammetrie	10
2.1.4 Chronoamperometrie.....	12
2.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX.....	13
2.3 Beugungsmethoden	21
2.3.1 Oberflächensensitive Röntgenbeugung	23
2.3.2 Beugung hochenergetischer Elektronen unter Reflexion	24
2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
3 Experimenteller Aufbau	31
3.1 Elektrochemische Zellen	32
3.1.1 Die Hanging-Meniscus-Zelle	32
3.1.2 Die ALS- und Silikon-Zelle	34
3.1.3 SXRD Zelle (Grenoble).....	36
3.2 UHV-Apparaturen	37
3.2.1 Präparationskammer	37

VIII

3.2.2 Die RAIRS-Kammer	38
4 Literaturüberblick.....	41
4.1 Die Gasphasen-Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche	41
4.2 Rutheniumdioxid – Eigenschaften und Struktur	45
4.3 Präparation des hydratisierten Rutheniumdioxids.....	48
4.4 Struktur und Eigenschaften des hydratisierten Rutheniumdioxids.....	53
4.5 Pseudokapazitive Eigenschaften des hydratisierten RuO ₂ (Faradaysche Kapazität).....	58
5 Probenpräparation und elektrochemische Experimente	63
5.1 Reinigung eines stark aufgerauten Ru(0001)-Einkristalls.....	63
5.2 Elektrochemischer Test auf Reinheit.....	65
5.3 Elektrochemische Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche	66
6 Temperaturabhängige XPS-Messungen einer elektrochemisch oxidierten Ru(0001)- Oberfläche	71
6.1 Probenlagerung unter atmosphärischen Bedingungen	71
6.2 Nach Präparation in N ₂ gelagerte Probe	77
6.3 Extrem dicke und extrem dünne Proben	81
6.4 Zusammenfassende Diskussion der XPS-Daten	83
7 Strukturanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittel Oberflächensensitiver Röntgenbeugung	85
7.1 Elektrochemische Präparation.....	85
7.2 Temperaturabhängiges Verhalten der hydratisierten Rutheniumdioxid-Schicht.....	88
7.3 Zusammenfassung SXRD-Daten.....	92

8 Strukturanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion.....	95
9 Morphologieanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittels Rasterelektronen-mikroskopie	101
9.1 Schwarze Bereiche auf der Oberfläche	103
9.2 Rauigkeit der Oberfläche.....	107
9.3 Temperaturabhängigkeit der Inselformation	111
9.4 Bildung von Nanokristalliten	113
9.5 Abschließende Diskussion der REM-Daten.....	119
10 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	123
10.1 Die initiale elektrochemische Oxidation	123
10.2 Temperaturinduzierte Änderungen der elektrochemisch präparierten $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Phase	126
10.3 Mechanistische Betrachtung der elektrochemischen Oxidation.....	128
10.4 Elektrochemische vs. Gasphasenoxidation.....	130
10.5 Zusammenfassung und Ausblick.....	131
Anhang A – Deutschsprachige Zusammenfassung	135
Anhang B – Englischsprachige Zusammenfassung	137
Anhang C - Danksagung	139
Literaturverzeichnis.....	141
Abbildungsverzeichnis	151

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Denkt man an den 11. März 2011 06:47 Uhr (MEZ) zurück, erinnert man sich in der Regel nicht sofort an das sog. Tōhoku-Erdbeben, ein Seebeben vor der Küste Japans, ca. 370 km nordöstlich von Tokio. Den meisten Menschen werden jedoch die Folgen dieses Bebens noch für viele Dekaden im Gedächtnis bleiben. Denn das Beben induzierte eine Flutwelle, welche u. a. für den Ausfall von vier (von insgesamt sechs) Reaktorblöcken im japanischen Kernkraftwerk Fukushima Daiichi (Fukushima I) verantwortlich war, so wie eine Reihe schwerer Störfälle, welche am Ende unkontrollierte Kernschmelzen in den Blöcken I bis III nach sich zogen. Als Folge dieser Katastrophe begannen weitreichende Diskussionen, welche in vielen Ländern zu dem Plan eines endgültigen Ausstiegs aus der Atomenergie bis 2040 führten. So beschlossen der deutsche Bundesrat und Bundestag mit deutlicher Mehrheit, dass zunächst mit sofortiger Wirkung die sieben ältesten Kernkraftwerke Deutschlands stillzulegen sind. Alle Übrigen jedoch bis 2022 ebenfalls vom Netz gehen sollen, was zu einem Hauptziel der sogenannten Energiewende in Deutschland wurde. [1]

Als weitere Ziele wurden der stetige Ausbau erneuerbarer Energien, Steigerung der Energieeffizienz sowie Klimaschutz durch die Reduktion der Treibhausgasemissionen. Daraus ergeben sich die, in Tabelle 1.1 dargestellten, konkreten Ziele der Energiewende bis 2050 in der Bundesrepublik Deutschland. [2]

Wie dort aufgelistet, bilden die erneuerbaren Energien die tragenden Säulen der zukünftigen energieeffizienten Energieversorgung. Ein zentrales Problem dieser Formen der Energiegewinnung, zu denen bspw. Wind- und Sonnenenergie zählen, ist zum Beispiel die dezentrale Gewinnung in Offshore-Windparks in der Nord- und Ostsee oder in großen Solaranlagen, wie sie zur Zeit vornehmlich im Süden der Republik zu finden sind. Neben einem intelligenten Netzausbau dieser weit verzweigten Energieerzeugungsanlagen muss ein weiterer Kernpunkt im Auf- bzw. Ausbau der Energiespeicherung bestehen. Denn wenn aus Wind und Sonne mehr Energie erzeugt als verbraucht wird, muss die überschüssige Energie für die Zeit, in welcher zu wenig Energie erzeugt werden kann, gespeichert werden.

Tabelle 1.1: Quantitative Ziele der Energiewende in der Bundesrepublik Deutschland bis 2015
[2]

Kategorie	2020	2050		
		2030	2040	2050
Treibhausgasemissionen				
Treibhausgasemissionen (gegenüber dem Jahr 1990)	-40 %	-55 %	-70 %	-80 % bis -95 %
Erneuerbare Energien				
Anteil am Bruttostromverbrauch	mindestens 35 %	mindestens 50 % (2025:40 bis 45 %)	mindestens 65 % (2035: 55 bis 60 %)	mindestens 80 %
Anteil am Bruttoendenergieverbrauch	18 %	30 %	45 %	60 %
Effizienz				
Primärenergieverbrauch (gegenüber dem Jahr 2008)	-20 %		-50 %	
Bruttostromverbrauch (gegenüber dem Jahr 2008)	-10 %		-25 %	
Anteil der Stromerzeugung aus Kraft-Wärme-Kopplung	25 %		-	
Endenergieproduktivität	2,1 % pro Jahr (2008-2050)		-	
Gebäudebestand				
Primärenergiebedarf	-		in der Größenordnung von -80 %	
Wärmebedarf	-20 %		-	
Sanierungsrate			Verdopplung auf 2% pro Jahr	
Verkehrsbereich				
Endenergieverbrauch (gegenüber dem Jahr 2005)	-10 %		-40 %	
Anzahl Elektrofahrzeuge	1 Million	6 Millionen		-

Um eben diese Probleme der erneuerbaren Energien zu umgehen, werden effiziente Energiespeicher zum Ausgleich dieser Schwankungen gesucht. Hierfür sind neben klassischen Methoden, wie Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher oder chemische Speicherverfahren, wie die Wasserstoffspeicherung, der Ausbau weiterer elektrochemischer Speichermedien, wie Batterien und Superkondensatoren, zwingend notwendig.

Bei Letzteren bilden die Super- oder Ultrakondensatoren aktuell im Vergleich zu Akkumulatoren noch eine Minorität, weisen jedoch einige Vorteile auf. Formuliert man die Anforderungen an elektrische Energiespeicher, so wird im Allgemeinen ein großer Wert auf kostengünstige und umweltfreundliche Herstellung, Nutzung und Entsorgung gelegt. Im Detail jedoch sollen sie eine hohe Energie- und Leistungsdichte sowie eine lange Lebensdauer unter diversen Bedingungen gewährleisten. Akkumulatoren erfüllen diese lediglich partiell, wohingegen Superkondensatoren nahezu alle dieser Anforderungen erfüllen. Sie besitzen

- ein extrem schnelles Lade- und Entladevermögen
- eine hohe Reversibilität
- eine hohe Lebensdauer (> 300 000 Lade-/Entlade-Zyklen)
- eine geringe Toxizität der eingesetzten Materialien
- eine hohe Effizienz (≥ 95 % pro Zyklus).

Superkondensatoren besitzen im Vergleich zu Akkumulatoren eine hohe Leistungsdichte und sind interessant für Bereiche, in denen möglichst große Mengen an Leistung gespeichert werden sollen, die aber in einem kurzen Zeitraum wieder abgegeben werden müssen. Batterien bzw. Akkumulatoren hingegen sind zu bevorzugen, wenn eine vergleichsweise geringe Leistung über einen langen Zeitraum gespeichert bzw. abgegriffen werden soll. Deutlich wird dieser Vergleich beim Betrachten des Ragone-Diagramms in Abbildung 1.1. [3]

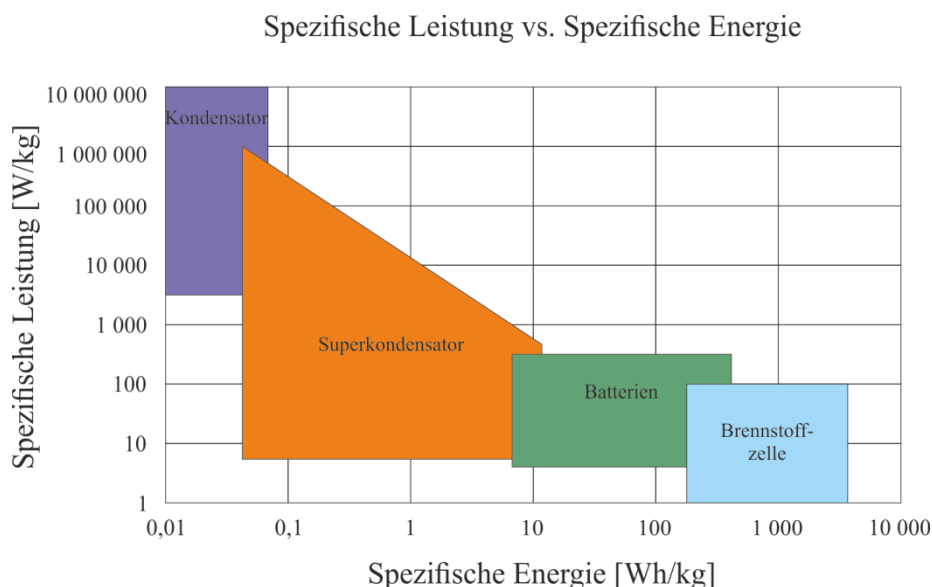


Abbildung 1.1: Ragone-Diagramm zum Vergleich der Leistungs- bzw. Energiedichte von Batterien und Superkondensatoren [3]

Man kann zur Verdeutlichung bei der Betrachtung von Akkumulatoren und Superkondensatoren eine Analogie zu Läufern ziehen. Zersenay Tadese, welcher den aktuellen Weltrekord im Halbmarathon (21,0975 km) mit einer Zeit von 58:23 Minuten läuft, entspräche hierbei den Akkumulatoren mit einer geringen Leistung, welche auf einen langen Zeitraum mobilisiert werden kann. Usain Bolt dagegen, welcher die Strecke von 200 m in 19,19 Sekunden gelaufen ist, steht in dieser Analogie für die Superkondensatoren – nämlich hohe Leistung für einen kurzen Zeitraum. [4, 5] Je nach Anwendungsbereich müssen also die jeweiligen Vor- und Nachteile des einzusetzenden Speichermediums abgewogen werden. So sind Superkondensatoren derzeit primär in wartungsfreien Applikationen, wie dem öffentlichen Verkehrswesen, Energie-Back-Up-Systemen und Energie-Rückgewinnungs-Applikationen (z. B. Bremsanlagen in Hybridautos) zu finden.

Superkondensatoren können aufgrund ihrer unterschiedlichen Speichermechanismen in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe stellen die elektrischen Doppelschichtkondensatoren dar. Diese speichern die Ladung über normale Adsorptions- und Desorptionsprozesse. Die Pseudokondensatoren stellen die zweite Gruppe der Kondensatoren dar, bei welcher die Ladung durch reversible Redoxreaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode gespeichert wird. [6, 7] Die Doppelschichtkondensatoren bestehen größtenteils aus Graphit-Nanostrukturen, Kohlenstoffnanoröhren und Aktivkohle. Für Pseudokondensatoren werden Elektrodenmaterialien aus Übergangsmetalloxiden, wie V_2O_5 , RuO_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 , In_2O_3 , $NiO/Ni(OH)_2$ und binären Ni-Co Hydroxiden, oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen, eingesetzt. Diese Materialien ermöglichen die Erhöhung der Energiedichte durch schnelle Redoxreaktionen an der Oberfläche in Kombination mit Ionen-Adsorption zur Ladungsspeicherung. [7, 8, 9] Die spezifische Kapazität dieser pseudokapazitiven Materialien liegt weit über der von herkömmlichen Elektroden auf Kohlenstoffbasis (ca. 200 F·g⁻¹). [9] Unter den pseudo-kapazitiven Materialien scheint hydratisiertes, amorphes und kristallines Rutheniumoxid mit spezifischen Kapazitäten von bis zu 900 F·g⁻¹ für die Anwendung als Superkondensator äußerst vielversprechend zu sein, wobei die spezifische Kapazität signifikant vom Wassergehalt abhängt. [9-13] Die Seltenheit und die hohen Kosten von Ruthenium als Edelmetall stellen jedoch erhebliche Einschränkungen für eine kommerzielle Anwendung dar. Aus diesem Grund versucht man, die hydratisierten Rutheniumoxid-Elektroden

($\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) in Form großflächiger dünner Filme durch einfache Verfahren mit günstigen Ausgangsmaterialien und hohen Produktausbeuten herzustellen. [14]

Die technische Herstellung hydratisierten Rutheniumdioxids kann über unterschiedliche Syntheserouten realisiert werden. Diese inkludieren chemische Verfahren, wie die thermische Zersetzung, Sol-Gel-Prozess, Elektrospray-Abscheidung, chemische Badabscheidung oder elektrochemische Abscheidung. [14] Die hohe Lade-/Entladegeschwindigkeiten sowie seine lange Zyklen-Lebensdauer machen es stetig interessanter für die elektrochemische Industrie.

Da Ruthenium mit einer Jahresproduktion von knapp 30 Tonnen – bei einer Gesamt-Platingruppenmetall-Produktion von ca. 440 Tonnen – eine äußerst limitierte Ressource darstellt, muss vor einem großtechnischen Einsatz weitere Forschung auf dem Gebiet der Superkondensatoren betrieben werden. Zielsetzung hierbei sollte sein den benötigten Anteil an Ruthenium möglichst zu minimieren und gleichzeitig die Effektivität zu maximieren oder im Idealfall eine günstigere Alternative zu Ruthenium zu finden. Hierfür ist ein gutes Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Ladungsspeicherung im hydrierten Rutheniumdioxid vonnöten. Neben einer präzisen Charakterisierung und Validierung der Syntheserouten an realen Systemen gehören hierzu insbesondere die Beobachtung und Beschreibung der jeweiligen Prozesse auf atomarer Ebene an Modellsystemen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eben an diesen Modellsystemen angesetzt werden. Beruhen die meisten Veröffentlichungen zu dem Thema auf vergleichsweise komplexen pulverförmigen Proben, wird hier der Ansatz verfolgt, das System auf das Grundlegende zu reduzieren und die dort gewonnenen Erkenntnisse auf komplexere Systeme zu übertragen. Als Modellsystem dienen in der vorliegenden Arbeit hydratisierte Rutheniumdioxidschichten. Diese werden durch elektrochemische Oxidation einer einkristallinen Ruthenium-Oberfläche in [0001]-Orientierung gefolgt von einer temperaturinduzierten Morphologieänderung erzeugt.

Im Folgenden werden zunächst die verwendeten oberflächensensitiven Messmethoden zur Charakterisierung kurz vorgestellt – gefolgt von einem Überblick über die bereits in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse zum Oxidationsverhalten von Ruthenium sowie einer kompakten Gegenüberstellung der Gasphasen und der elektrochemischen

Oxidation, bevor die Eigenschaften unterschiedlicher $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Schichten thematisiert werden.

Die vorgestellten Messungen beschäftigen sich zunächst mit der elektrochemischen Präparation der eigentlichen $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Schichten, bevor im Anschluss die thermisch induzierten Änderungen der Morphologie sowie der chemischen Zusammensetzung der Probenoberflächen beschrieben werden.

Abschließend wird über die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse des Modellsystems auf die aus der Literatur bekannten, pulverförmigen Proben diskutiert, wobei die jeweiligen Ergebnisse direkt gegenübergestellt werden.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In dem nun folgenden Kapitel soll ein kompakter Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden und deren theoretische Hintergründe gegeben werden. Cyclovoltammetrie (CV) ist eine der Standardtechniken für vorbereitende Messungen bezüglich eines unbekanntes elektrochemischen Systems, wie die Bestimmung der Reinheit oder die Bestimmung der Kapazität einer zu untersuchenden Oberfläche. Die Chronoamperometrie (CA) wird in der vorliegenden Arbeit als zweite elektrochemische Methode genutzt. Sie dient neben der reinen Präparation der Probenoberfläche auch zur Quantifizierung der umgesetzten Ladungsmengen und kann somit Rückschlüsse auf die Dicke der gebildeten Schichten ermöglichen. Die oberflächensensitive Röntgenbeugung (engl.: *Surface X-Ray Diffraction*, kurz: SXRD) ist ein Werkzeug, um die Struktur der gebildeten Phasen auf Kristallinität mit atomarer Auflösung hin zu untersuchen, und ist in der Lage, auch nicht-leitende Proben analysieren zu können. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-Ray photoelectron spectroscopy*, kurz: XPS) handelt es sich um eine Methode, deren Ausführung ein Ultrahochvakuum (UHV) benötigt und somit mit den vorhandenen Versuchsaufbauten ausschließlich ex-situ durchgeführt werden kann. Die XPS wurde für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und Beschaffenheit elektrochemisch präparierter Adsorbatphasen eingesetzt. Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) handelt es sich um eine Hochvakuum (HV)-Methodik. Gekoppelt mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: *Energy dispersive X-Ray spectroscopy*, kurz: EDX) bildet

sie eine gute Kombination aus bildgebender Methode und qualitativer Oberflächenanalytik zur qualitativen Untersuchung von Oberflächen.

2.1 Elektrochemische Methoden und Theorie

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevantesten theoretischen Hintergründe und Gesetzmäßigkeiten voltammetrischer Experimente aus dem Bereich der Elektrochemie vorgestellt. Es wurden ausschließlich die weit verbreiteten elektrochemischen Untersuchungs- bzw. Präparationsmethoden der Cyclovoltammetrie sowie der Chronoamperometrie genutzt. Weiterführende Erläuterungen sind in der Literatur [15, 16, 17] zu finden.

2.1.1 Aufbau und Elektrodenanordnung

Der übliche apparative Aufbau, welcher der Cyclovoltammetrie und der Chronoamperometrie zugrunde liegt, ist ein Drei-Elektroden-Aufbau bestehend aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) sowie einer Referenzelektrode (RE), welche über einen Potentiostaten mit eingebautem Funktionsgenerator sowie dem in der Zelle befindlichen Elektrolyten verbunden sind. Der Potentiostat dient hier als elektronischer Regelverstärker, mit welchem die Spannung der AE, also das Potential, in Bezug auf einen Referenzpunkt auf einen gewünschten Wert reguliert wird. Um dies zu erreichen, wird ein Strom zwischen AE und GE so eingestellt, dass das erforderliche Potential erreicht wird. Die RE, deren Potential in der elektrochemischen Spannungsreihe in Bezug auf die elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion von Wasserstoff ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$) definiert ist, stellt den Referenzpunkt des gewünschten Potentials dar. In Abbildung 2.1 ist der klassische Aufbau eines voltammetrischen Experiments skizziert. [18]

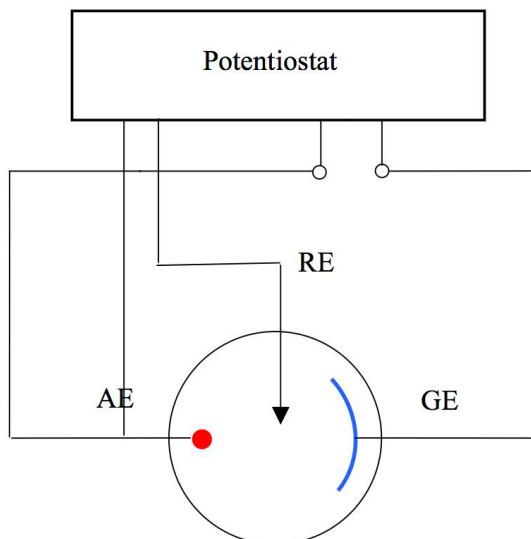
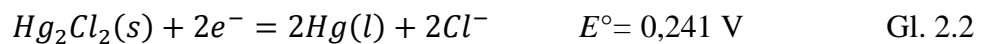
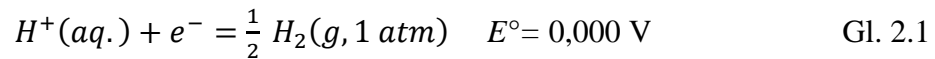


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung inkl. Potentiostat, Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE).

2.1.2 Referenzelektroden

Die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) zählt zu den bekanntesten RE und dient als willkürlich gesetzter Bezugspunkt für die elektrochemische Spannungsreihe mit einer Spannung von 0,00 V (siehe Gl. 2.1). In der Praxis werden jedoch vermehrt RE zweiter Art eingesetzt, deren Gleichgewichtspotential schnell und reproduzierbar eingestellt werden kann und deren Aufbau zudem vergleichsweise einfach gehalten ist. Es handelt sich hierbei um Metallionenelektroden, bei denen Metallionen in Lösung im Gleichgewicht mit einem zugehörigen schwerlöslichen Salz des Metalls stehen. Überdies enthält der Elektrolyt das Anion des Salzes. Die Konzentration der Metallionen in Lösung wird nun von der Konzentration der Anionen sowie dem Löslichkeitsprodukt des Salzes bestimmt und somit auch das Potential. Die am weitesten verbreiteten RE sind die Kalomel-Elektrode (engl.: *Saturated Calomel Electrode*, SCE; $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (siehe Gl. 2.2) und die Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) (siehe Gl. 2.3), welche zusätzlich nach dem jeweiligen Elektrolyten unterschieden werden. Die zugrunde liegenden Reaktionen und Standard-Elektroden-Potentiale dieser Referenzelektroden sind gegeben durch:



Eine Vielzahl weiterer Referenzelektroden sowie deren jeweiliges Einsatzgebiet und detailliertere experimentelle Grundlagen können dem Buch von Ives und Janz entnommen werden. [19]

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten elektrochemischen Experimente wurden alle mit einer Ag/AgCl-RE aufgenommen. Um die Vergleichbarkeit zu anderen Experimenten aus der Literatur zu erleichtern, werden alle genannten Potentiale auf die SHE bezogen, soweit nicht ausdrücklich auf die Nutzung einer anderen Referenz hingewiesen wird.

2.1.3 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie wird an der AE eine Dreiecksspannung angelegt. Hierbei wird das Potential ausgehend von einem Startpotential E_0 mit einer konstanten Potentialvorschub-geschwindigkeit v bis zu einem festgelegten Umkehrpotential E_U und wieder zurück zum Startpotential durchlaufen. In Abbildung 2.2 ist dieser Potentialverlauf visualisiert. Werden mehrere solcher Zyklen hintereinander durchlaufen, spricht man von einem Multisweep-Experiment.

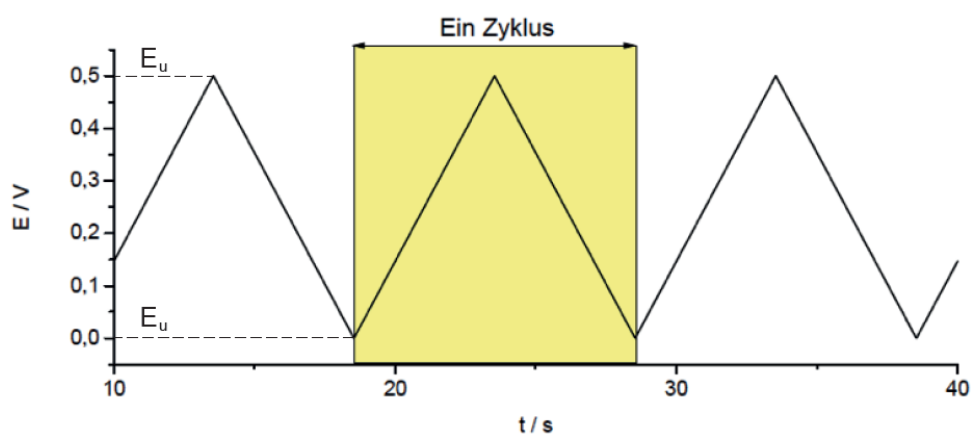


Abbildung 2.2: Zeitlicher Potentialverlauf eines CV-Multisweep-Experiments mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Das angelegte Potential wird durch den Potentiostaten (vgl. Abb. 2.1) auf dem jeweiligen Sollwert gehalten, wobei der Stromfluss zwischen AE und GE durch den Elektrolyten entsprechend geregelt wird. Erreicht das angelegte Potential an der AE einen Wert, bei welchem ein Elektronentransfer kinetisch oder thermodynamisch bevorzugt ist, so kann ein elektrochemisch aktiver Stoff oxidiert bzw. reduziert werden.



Hierbei stellen O und R jeweils die reduzierte und oxidierte Form des Redoxpaares der aktiven Spezies dar. Findet eine solche Reduktion bzw. Oxidation statt, können die jeweils umgesetzten Elektronen als Stromspitzen beobachtet werden. Wird der Strom $i(t)$ registriert und gegen die jeweils vorgegebene Spannung $E(t)$ aufgetragen, erhält man ein sog. Zyklovoltammogramm. Der zu beobachtende Strom setzt sich aus einem faradayschen und einem kapazitiven Anteil zusammen. Der kapazitive Strom rührt von der Aufladung der elektrischen Doppelschicht her, ohne dass Ladungen über die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ausgetauscht werden. Der faradaysche Strom dagegen wird von einem heterogenen Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt hervorgerufen. Er kann somit in den direkten Zusammenhang der bei dem jeweiligen Potential ablaufenden elektrochemischen Reaktion gesetzt werden.

Für den Redoxprozess müssen die Elektronen jeweils eine definierte Phasengrenze zwischen Elektrodenoberfläche und elektrochemisch aktiver Spezies im Elektrolyten passieren. Diese Durchtrittsreaktion der Elektronen ist abhängig von diversen Parametern, wie Elektrodenmaterial, Art und Zusammensetzung der die Phasengrenze umgebenden Elektrolytschicht sowie der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche. So hängt der zu beobachtende Strom i in einem Zyklovoltammogramm direkt von der aktiven Elektrodenoberfläche A (cm^2) ab:

$$i = \frac{dN}{dt} \cdot zFA \quad \text{Gl. 2.5}$$

Mit z = Anzahl übertragener Elektronen
 F = Faraday Konstante
 N = Molzahl
 t = Zeit
 A = Aktive Elektrodenoberfläche

2.1.4 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie handelt es sich um eine Methode, bei welcher das Potential an der AE über einen gegebenen Zeitraum konstant gehalten wird und der resultierende Strom in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet und aufgetragen wird. Diese Methode kann für die Quantifizierung der übertragenen Ladungsmenge genutzt werden, die während der elektrochemischen Reaktion umgesetzt wird, sowie zur Bestimmung der Nukleationsrate und der Adsorptionsisotherme. Letztere zwei Anwendungsbeispiele benötigen jedoch einen gerührten Elektrolyten, um eine etwaige Diffusionslimitierung durch die Doppelschicht aufzuheben.

Zu Beginn eines chronoamperometrischen Experiments wird das Potential der AE bei einer konstanten Spannung E_i (Abb. 2.3 a) gehalten. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird das Potential schlagartig auf einen neuen Wert E_1 angehoben und dort für einen definierten Zeitraum gehalten, während der resultierende Strom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet wird, wie an Abb. 2.3 b ablesbar ist.

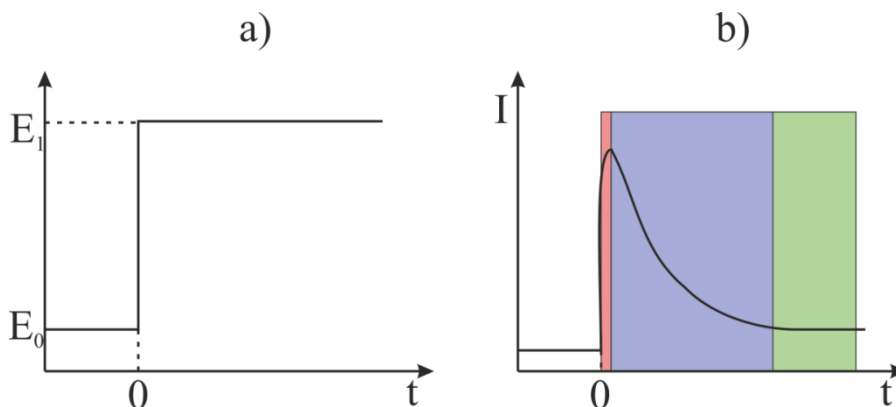


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung eines chronoamperometrischen Experiments. a) Das Potential/Zeit-Profil, welches während des Experiments an die AE angelegt wird. E_0 entspricht hier dem Initialwert und E_1 dem Potential, an dem die entsprechende elektrochemisch aktive Spezies im Elektrolyten reduziert bzw. oxidiert wird. b) Die resultierende Strom/Zeit-Kurve als Antwort auf den Potentialsprung zum Zeitpunkt $t = 0$ (hier für das Beispiel einer Oxidation gezeigt). Im roten Bereich sind kapazitive Ströme dominierend, im blauen ist die Verarmung der aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit der Zeit zu sehen und es findet eine Ausbreitung der Doppelschicht in den Elektrolyten hinein statt. Im grünen Bereich ist der diffusionslimitierte faradaysche Strom der Oxidation der aktiven Spezies zu sehen.

Bei der Betrachtung der Strom/Zeit-Kurve eines chronoamperometrischen Experiments können vier Bereiche differenziert werden. Bei $t < 0$ ist das Potential an der AE noch bei E_0 und es findet keine Reaktion statt. Sobald zum Zeitpunkt $t = 0$ das Potential von E_0 auf

E_1 angehoben wird, ist zunächst der kapazitive Strom dominierend ($\propto e^{-t/RC}$; mit R = Elektrolytwiderstand und C = Kapazität und t = Zeit), während im blauen Bereich der diffusionslimitierte faradaysche Strom überwiegt ($\propto t^{-1/2}$), bis sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen Diffusion und Reaktion der aktiven Spezies gemäß der Cottrell-Gleichung einstellt [20]:

$$|i| = \frac{zF\sqrt{D_0}c_0^\infty}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Mit c_0^∞ = Ausgangskonzentration der elektrochemisch aktiven Spezies
 D_0 = Diffusionskonstante

Bei längeren Experimenten mit $t > 10$ s spielen neben der reinen Diffusion noch weitere Variablen, wie bspw. Konvektion des Elektrolyten durch Temperatur- oder Konzentrationsgradienten beim Massentransport der aktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche, einen mit zunehmender Dauer immer größer werdende Rolle und erschweren die quantitative Auswertung enorm.

2.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl.: *scanning electron microscopy*, SEM) ist eine Methode zur Analyse von Oberflächen. Verglichen mit der klassischen Lichtmikroskopie kann hier ein sehr hohes Auflösungsvermögen sowie eine hohe Schärfentiefe bei einem gleichzeitig geringen präparativen Aufwand erreicht werden.

Bei der SEM wird ein feingebündelter Elektronenstrahl, welcher über eine elektromagnetische Spule auf die Probenoberfläche fokussiert wird, rasterförmig über die Probe geführt. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Oberfläche werden je nach Eindringtiefe der Primärelektronen (PE) unterschiedliche Sekundärprodukte, wie Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE), charakteristische Röntgenstrahlung (X-Ray) und Kathodolumineszenz (CL) gebildet, deren Entstehung, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, im Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls auf elastische und inelastische Wechselwirkung wie Streuprozesse im Festkörper zurückzuführen sind.

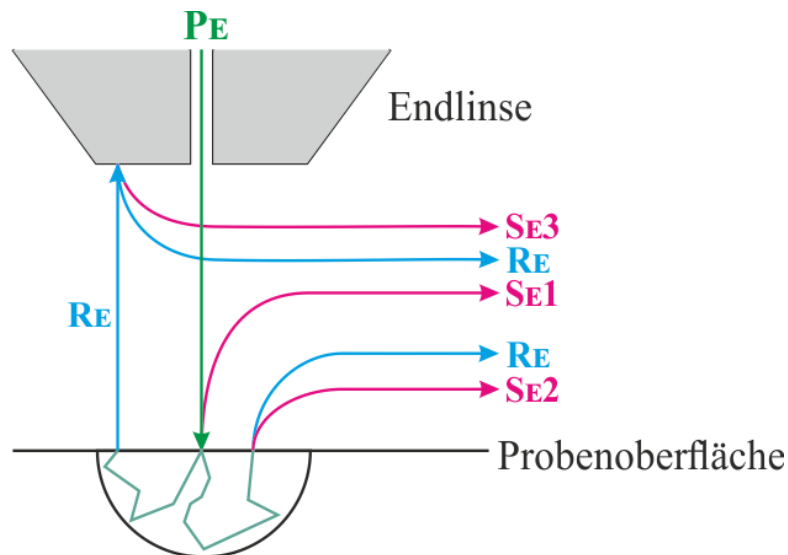


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls (grüner Pfeil) mit der Probenoberfläche. In Abhängigkeit von der Position auf der Probe relativ zum Strahl treten verschiedene Produkte auf (rote und blaue Pfeile). [nach 21]

Art und Zusammensetzung der jeweiligen Sekundärprodukte hängen signifikant von dem jeweils untersuchten Material sowie der Beschleunigungsspannung der Elektronen des Primärstrahls ab. Dabei liefern die jeweils detektierten Elektronen zum einen viele Informationen zu der jeweiligen Beschaffenheit und Materialzusammensetzung der Probe und werden zum anderen ebenfalls für die bildliche Darstellung der Oberfläche eingesetzt. Hierfür werden primär die SE und BSE verwendet.

Die SE entstehen hierbei durch die inelastische Streuung der PE an den Elektronen der Atomhüllen. Sie sind niederenergetisch, wobei ca. 75 % der SE Energien < 15 eV aufweisen, die Maximalenergie jedoch nicht über 50 eV hinausgeht, und können je nach Entstehungsprozess in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden (Abb. 2.4):

SE1: Entstehung und Verlassen der Oberfläche unmittelbar im Zentrum des Primärstrahls

SE2: Entstehung durch Mehrfachstreuung und Verlassen der Oberfläche in größerem Abstand zum Spotzentrum

SE3: Entstehung durch Rückstreuelektronen und Verlassen der Oberfläche in großer Entfernung vom Primärstrahl

Die beschriebenen SE1- und SE2-Elektronen zeigen bei der Rasterelektronenmikroskopie die wesentlichen Informationen für die Abbildung der Oberfläche aufgrund ihrer

unmittelbaren Nähe zum Spotzentrum des Primärstrahls. Die SE3-Elektronen tragen hingegen keinen Beitrag zur Bildinformation bei. Die Sekundärelektronen stammen aus einer 10 Å-100 Å dicken Oberflächenschicht und ihre Ausbeute zeigt bei mittleren bis hohen Ordnungszahlen keine eindeutige Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z des untersuchten Materials. Sie dienen also fast ausschließlich zur reinen Bildgebung der Oberfläche.

Im Gegensatz zu den Sekundärelektronen werden die BSE (vgl. Abb. 2.4 ‚RE‘) durch die elastische Streuung in einem wesentlich tieferen Bereich des Anregungsvolumens erzeugt und vermitteln somit zu einem Großteil Tiefeninformationen der Probe. Es handelt sich bei ihnen im Prinzip um abgelenkte und abgebremste PE und sie besitzen eine höhere Energie ($E > 50$ eV). Da der Rückstreukoeffizient η sehr stark von der Ordnungszahl Z des abzubildenden Elements abhängt, ist der Informationsgehalt der Rückstreuelektronen wesentlich vom sogenannten Materialkontrast geprägt.

Ein weiterer Effekt, welchen man sich zunutze machen kann und welcher bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: *Energy dispersive X-ray spectroscopy*, kurz: EDX o. EDRS) eingesetzt wird, ist die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung. Hierfür werden die oberflächennahen Atome durch den Beschuss der Primärelektronen angeregt, wobei ein Elektron aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen wird und ein anderes Elektron aus einer der höheren Schalen die auf diese Weise entstandene und energetisch günstigere Lücke besetzt. Die beim Wechsel aus einem höheren in ein niedrigeres Atomorbital frei werdende Energie wird in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Die auf diese Weise entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für den jeweiligen Übergang und das entsprechende Element. Auf diese Weise können mit einem geeigneten Detektor die Energie der Röntgenstrahlung gemessen und aus der Intensität der entsprechenden Signale Rückschlüsse auf die jeweilige Konzentration des Elements in der Probenoberfläche gezogen werden.

Der apparative Aufbau des Rasterelektronenmikroskops kann neben einer Wolframkathode, die als Elektronenquelle dient, in ein Linsensystem, ein Vakuumsystem, eine Probenhalterung sowie ein Detektorsystem unterteilt werden. Die Zusammensetzung der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

An der Wolframkathode (bzw. Elektronenquelle) werden die Primärelektronen emittiert und mit einer definierten Hochspannung zwischen 0,1-30 kV zur Anode beschleunigt. Um einen kleinstmöglichen Strahlendurchmesser zu erzielen, wird der erzeugte Elektronenstrahl anschließend auf seinem Verlauf in Richtung Probe durch ein elektromagnetisches Linsensystem gelenkt und auf die Oberfläche fokussiert. Dabei sorgen Kondensorlinsen zunächst für eine Bündelung des Strahls und Objektivlinsen für die Fokussierung auf die Oberfläche. Mithilfe der elektromagnetischen Felder der Ablenkspulen der Objektive wird der fokussierte Elektronenstrahl nun zeilenförmig über die Probe bewegt und die jeweils detektierten Elektronen können somit eine vollständige bildliche Darstellung der Oberfläche wiedergeben.

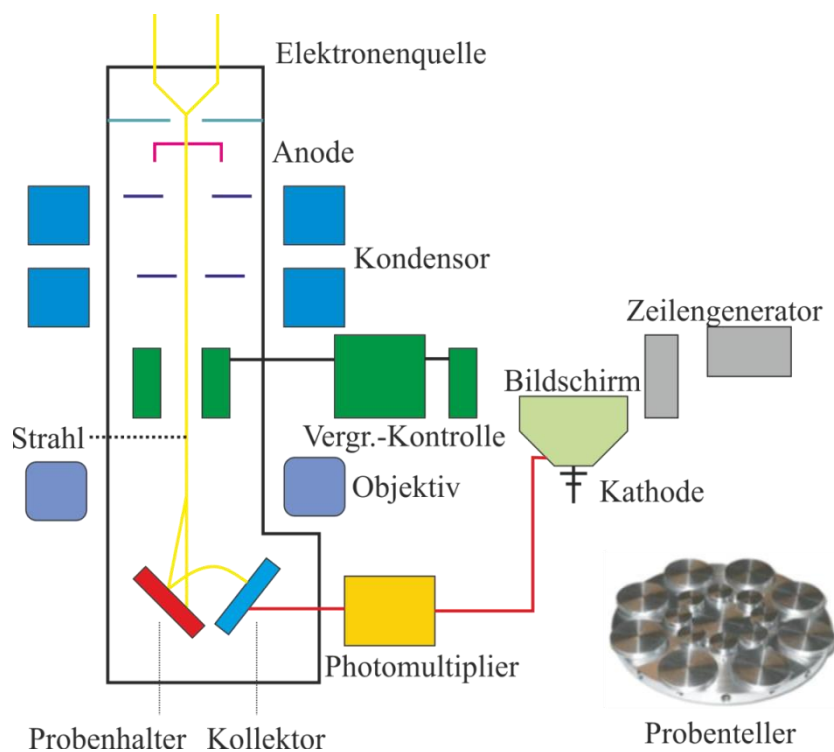


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Rasterelektronenmikroskops [nach 21]

Die Probenhalterungen sind in unterschiedlichsten Ausführungen einsetzbar, sie sollen eine stabile Lage der Probe in der Apparatur ermöglichen und sind in der Regel in fünf Koordinaten, x, y, z und zwei Rotationsdimensionen beweglich. Außerdem besitzen sie zumeist Platz für mehrere Proben (wie bei dem Probenteller in Abbildung 2.5 gut zu erkennen) und bieten somit den großen Vorteil, die Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskops nicht nach der Analyse einer einzigen Probe belüften zu müssen sondern hintereinander mehrere Proben vermessen zu können.

Der gesamte Abbildungsprozess in der Rasterelektronenmikroskopie wird im Hochvakuum (ca. 10^{-7} mbar) durchgeführt, um die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu erhöhen und somit Kollisionen mit Gasmolekülen in der Probenkammer oder elektrische Überschläge zu vermeiden, welche zu einer Beschädigung der Wolframkathode und des Detektors führen könnten. Zur Detektion der diversen gebildeten Elektronenarten und der bereits erwähnten Röntgenstrahlung werden in aller Regel unterschiedliche Detektoren verwendet, welche in Tabelle 2.1 mit den standardmäßigen Parametern aufgeführt sind:

Tabelle 2.1: Auflistung der Parameter für die Detektion der Sekundärprodukte durch die jeweils unterschiedlichen Detektoren [nach 21]

Detektor	Beschleunigungsspannung	Arbeitsabstand	Vakuummodus
InLens	100 V-20 kV	< 10 mm	Hochvakuum
SE2	1-30 kV	> 4 mm	Hochvakuum
BSE	5-30 kV	7-12 mm	Hochvakuum / VP
EDX	5-30 kV	8,5 mm	Hochvakuum / VP

Im Rahmen der im weiteren Verlauf vorgestellten Arbeiten (vgl. Kapitel 9) wurden primär der InLens- sowie ein SE2-Detektor genutzt. Der InLens-Detektor ermöglicht eine effiziente Detektion von SE1- sowie SE2-Elektroden und kann bis zu einer maximalen Beschleunigungsspannung der PE von 20 kV genutzt werden. Diese obere Grenze wird jedoch in den meisten Fällen nicht ausgenutzt und es wird mit weitaus geringeren Energien gearbeitet. Da das Anregungsvolumen und somit die Eindringtiefe der Elektronen von ihrer Energie abhängt und meist ausschließlich die Probenoberfläche von Interesse ist, kann mit geringeren Spannungen ein Anregen der tieferen Lagen einer Probe entgegengewirkt und die Oberflächensensitivität sowie der Kontrast des InLens-Detektors erhöht werden. Seine hohe Detektionseffizienz liegt an seiner geometrischen Anordnung im Strahlengang sowie in der Kombination von elektrostatischen/elektromagnetischen Linsen (siehe Abbildung 2.6 a). Dabei ermöglicht die Platzierung des Detektors oberhalb der Objektivlinse eine direkte Detektion im Strahlengang. [21]

Im Gegensatz zum InLens-Detektor kann der SE2-Detektor sowohl zur Detektion der SE2-Elektronen als auch der Rückstreuelektronen eingesetzt werden. Er ist an der Probenkammerwand montiert und wird deshalb auch oft als Kammerdetektor bezeichnet

(siehe Abbildung 2.6 b). Seine geometrische Anordnung an der Kammerwand führt zu einer seitlichen Betrachtung der Probe. Durch die räumliche Anordnung des SE2-Detektors an der Kammerwand wird die Probe stets von der Seite betrachtet. Dies führt dazu, dass die Bilder im Gegensatz zu den InLens-Bildern sehr gute topografische Informationen über die Probenoberfläche aufweisen.

Für ein SE2-Bild werden die Elektronen, welche zum SE2-Detektor fliegen, durch den Kollektor abgesaugt und in Richtung des Szintillators gelenkt (siehe Abbildung 2.7b).

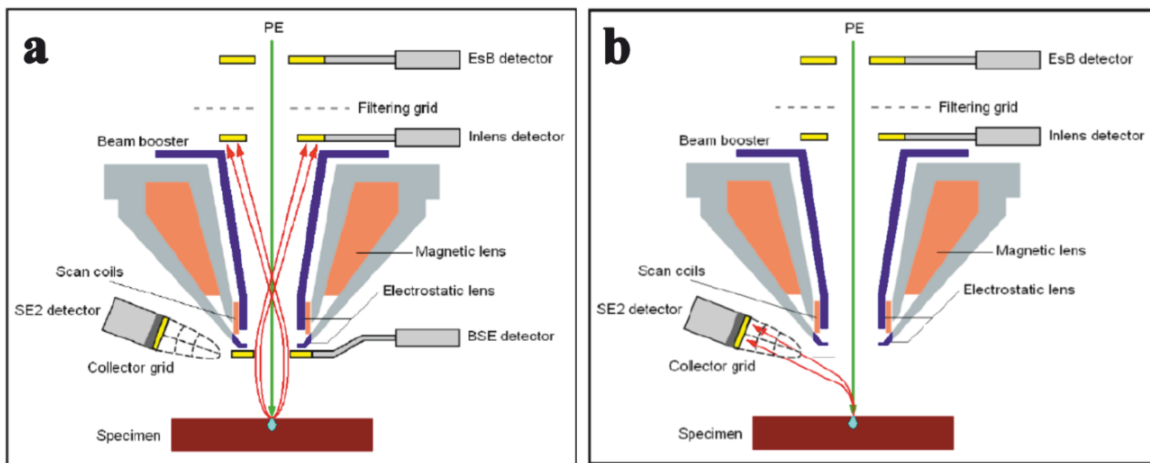


Abbildung 2.6: Verlauf des Elektronenstrahls bei der Nutzung (a) des InLens-Detektors und (b) des SE2-Detektors. Die von der Wolframkathode kommenden Primärelektronen sind grün dargestellt, die SE1- bzw. SE2-Elektronen rot. [21]

Durch die Kollektorspannung (Saugspannung) wird ein elektrisches Feld vor dem Detektor aufgebaut, wodurch die niederenergetischen SE-Elektronen, welche nicht direkt in Richtung des Detektors fliegen, abgelenkt (angesaugt) und zum Szintillator hin beschleunigt werden. Beim Auftreffen der hochenergetischen Elektronen auf die Szintillatorschicht werden im Szintillator Photonen erzeugt. Diese werden über einen Lichtleiter geleitet und zum Photomultiplier übertragen. Im Photomultiplier wird die Information verstärkt und als elektrisches Signal in Grauwertinformationen auf dem Monitor ausgegeben, wodurch InLens- und SE2-Bilder entstehen. [21]

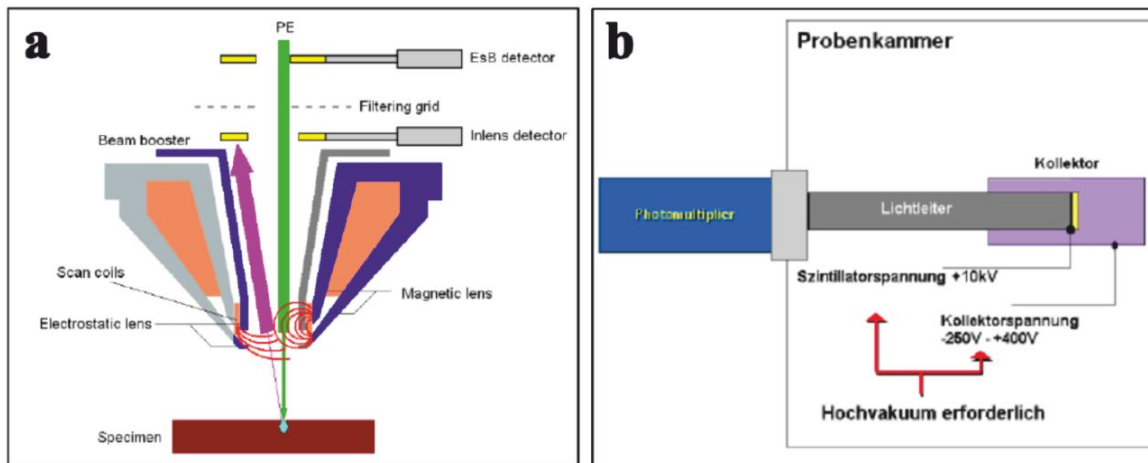


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Detektion der SE-Elektronen mit dem (a) InLens- und (b) SE2-Detektor [21]

Für ein InLens-Bild werden Primärelektronen innerhalb der Elektronenoptik mit einer Beschleunigungsspannung von ≤ 20 kV um 8 kV durch das Feld der elektrostatischen Linse nachbeschleunigt (siehe Abbildung 2.7 a). Das elektrostatische Feld, welches am Ende der Objektivlinse angebracht ist, führt zu einem Bremsvorgang der Elektronen, um die zusätzliche Nachbeschleunigung von 8 kV auf die Anfangsbeschleunigung der Elektronen (≤ 20 kV) zu reduzieren. Die SE-Elektronen werden dadurch angesaugt, nachbeschleunigt und durch das elektromagnetische Feld zum InLens-Detektor hin fokussiert. Letztlich treffen sie auf einen Szintillator, dessen Moleküle beim Durchgang von energiereichen Photonen oder geladenen Teilchen durch Stoßprozesse angeregt werden und die Anregungsenergie in Form von Licht (meist im Ultraviolett- oder sichtbaren Bereich) wieder abgeben. [21]

Um den direkten Unterschied der beiden Detektoren zu verdeutlichen, sind in Abbildung 2.8 zwei Beispiele dargestellt, welche jeweils unter der identischen Beschleunigungsspannung der Primärelektronen aufgenommen worden sind. Im SE2-Bild sind im Gegensatz zum InLens-Bild die Facettierungen an der Oberfläche nicht zu sehen, da die Tiefeninformationen der BS-Elektronen die feinen Facettierungen überstrahlen. Auch bei sehr dünnen Schichten, wie Verunreinigungen, welche sich auf einer Oberfläche befinden, kann die Tiefeninformationen der BS-Elektronen dazu führen, dass aufgrund des erhöhten Anregungsvolumens die dünne Schicht durchstrahlt wird und somit im SE2-Bild nicht mehr ersichtlich ist (siehe Abbildung 2.8 d). Diese Verunreinigung ist hingegen im InLens-Bild (Abbildung 2.8 c) deutlich zu sehen, da mit dem InLens-Detektor die BS-Elektronen nicht mitdetektiert werden. Jedoch wird die Topografie lediglich im SE2-Bild deutlich, im InLens-Bild erscheint dieselbe Oberfläche flach. Da der InLens-Detektor

genau über der Probe platziert ist, sind die abgebildeten Oberflächen sehr flach auf den InLens-Bildern. Die Elektronen, welche mit dem InLens-Detektor detektiert werden, enthalten aufgrund der Anordnung der Probe zum Detektor einen relativ geringen topografischen Kontrast. [21]

Das SE2-Bild (Abbildung 2.8 d) zeigt einen guten Topografiekontrast, da die Flächen, welche zum Detektor hin geneigt sind, im Kontrast überhöht und andere Flächen im Kontrast niedriger werden. Um eine Probenoberfläche qualitativ beschreiben zu können, müssen also beide Bilder (InLens und SE2) betrachtet und analysiert werden. [21]

Die SEM-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop HSEM LEO Gemini 982 von Carl Zeiss bei Raumtemperatur und unter Hochvakuum durchgeführt.

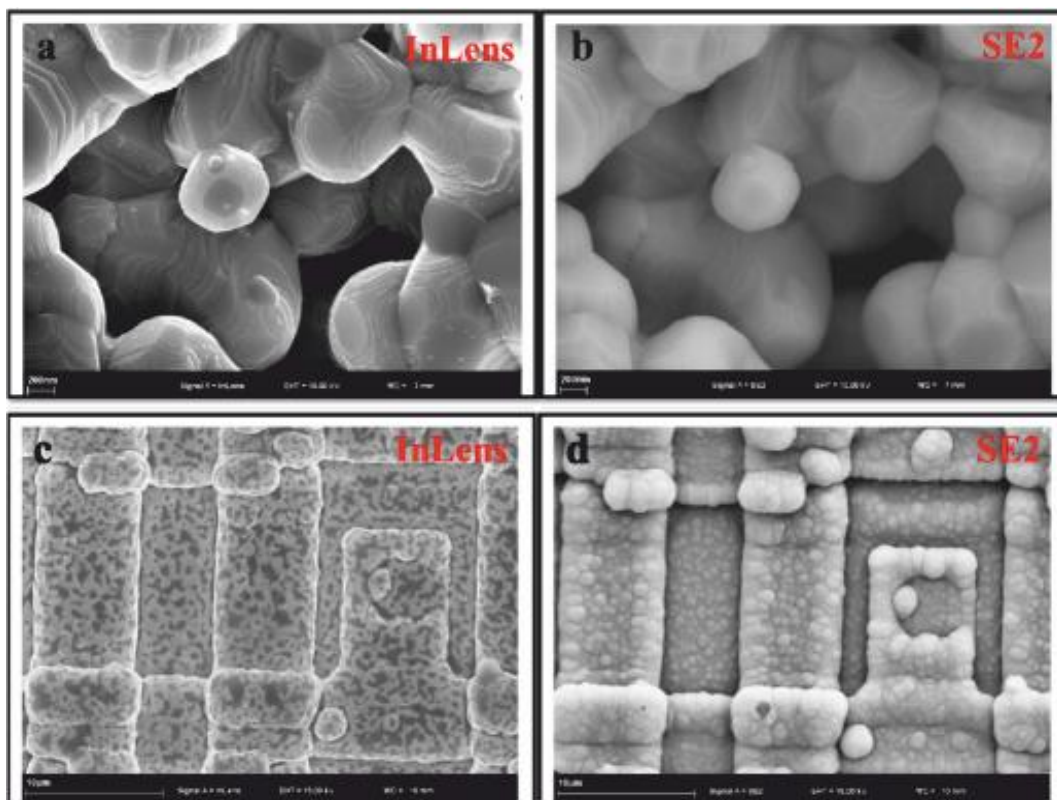


Abbildung 2.8: (a, c) InLens- und (b, d) SE2-Bilder zweier Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächeninformationen [21]

2.3 Beugungsmethoden

Um Informationen über periodisch angeordnete Strukturen auf Substratoberflächen zu erhalten, bieten sich klassischen Beugungsmethoden an. Hierzu zählen insbesondere die Beugung von Elektronen und Röntgenstrahlung, wobei beide Ansätze oberflächenempfindlich eingesetzt werden können. [22-27]

Nach dem Gesetz von Bragg gilt für die Beugung ebener Wellen bzw. wellenähnlicher Teilchen an periodisch angeordneten Atomstrukturen für eine konstruktive Interferenz die Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gl. 2.7}$$

mit n als Beugungsordnung, λ als Wellenlänge, d als Netzgitterabstand und dem Winkel θ . Betrachtet man nun jedes Atom als separaten Streuer, so lässt sich dessen Position mithilfe der primitiven Gittervektoren, wie folgt eindeutig beschreiben:

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 ; n_i \in Z \quad \text{Gl. 2.8}$$

Bei der Betrachtung der Beugungsmaxima – also der Abbildung des Realraums im reziproken Raum – kann auch hier jeder Punkt im reziproken Raum über

$$\vec{g} = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^* \quad \text{Gl. 2.9}$$

mit (h, k, l) , den Millerindizes, und \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* und \vec{a}_3^* , den Gittervektoren der primitiven Einheitszelle des reziproken Raums, beschrieben werden.

Geht man nun von einer idealen Beugung aus, wie sie in Abbildung 2.9 schematisch präsentiert wird, so gilt für die einfallende Welle sowie die ausfallende Welle die Energieerhaltung nach Gl. 2.10 sowie die Impulserhaltung nach Gl. 2.11 mit dem Impulsübertrag nach Gl. 2.12:

$$|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = |\vec{k}_g| \quad \text{Gl. 2.10}$$

$$\vec{g} = \Delta \vec{K}_g = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^* \quad \text{Gl. 2.11}$$

$$\Delta \vec{K}_g = \vec{k}_g - \vec{k}_0 \quad \text{Gl. 2.12}$$

Über die Kriterien für konstruktive Interferenz nach den Laue-Bedingungen erhält man daraufhin eine Verknüpfung des reziproken mit dem realen Raum:

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot h \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot k \quad \text{Gl. 2.14}$$

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \cdot l \quad \text{Gl. 2.15}$$

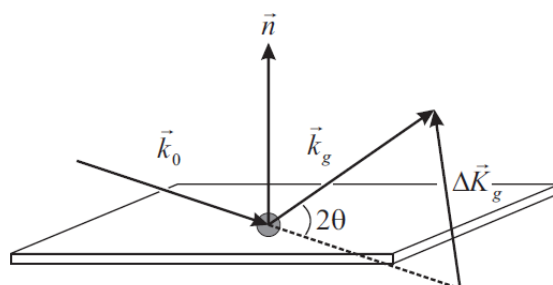


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer idealen elastischen Beugung des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_0 an einer glatten geordneten Oberfläche mit ausfallendem Wellenvektor \vec{k}_g . Aufgrund der Energieerhaltung bei elastischen Streueffekten müssen die Beträge beider Vektoren gleich sein. Der Vektor $\Delta\vec{K}_g$ entspricht in diesem Beispiel dem Impulsübertrag und der Winkel 2θ dem Beugungswinkel. Zusätzlich ist der Normalenvektor \vec{n} der Fläche zur Orientierung dargestellt. [nach 22]

Betrachtet man nun diese drei Laue-Bedingungen im Kontext mit Gleichung 2.11 in Bezug auf die Abbildung des realen in den reziproken Raum für einen dreidimensionalen, also unendlich im Raum ausgedehnten Einkristall, so gibt es für die Gleichungen 2.13 - 2.15 eine eindeutige Lösung mit drei Gleichungen und drei Unbekannten. Die Abbildung des Realraums in den Reziproken ergibt demnach ein Punktgitter (Bragg-Reflexe).

Für den Fall einer zweidimensionalen Oberfläche kann nicht mehr von einem diskreten Punktgitter gesprochen werden, da in diesem Fall der Impulsübertrag in die dritte Dimension, hier senkrecht zur Oberfläche, frei ist. Es sind zwei Gleichungen jedoch drei Variablen vorhanden. Die Lösung entspricht in diesem Falle also einer Geraden. Die Abbildung einer solchen Oberfläche im reziproken Raum ergäbe demnach einen sog. *Stangenwald*.

Ein realer Einkristall, welchen man unter Laborbedingungen mittels oberflächensensitiver Beugungsmethoden betrachtet, besitzt ebenfalls einen geringen Volumenanteil und bildet somit eine Kombination der beiden zuvor genannten Beispiele idealer Fälle. Bei der Abbildung des realen in den reziproken Raum bildet sich nun also ein *Stangenwald* ab,

mit erhöhten Intensitäten im Bereich der Bragg-Reflexe entlang der jeweiligen Stangen. Diese werden auch crystal truncation rods (CTR) genannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl die *Beugung hochenergetischer Elektronen unter Reflexion* (engl.: *reflection high-energy electron diffraction*, kurz: RHEED) als auch *oberflächensensitive Röntgenbeugung* (engl.: *Surface X-Ray Diffraction*, kurz: SXRD) verwendet. Diese Methoden werden im Folgenden kurz erläutert und vorgestellt.

2.3.1 Oberflächensensitive Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung (XRD = X-Ray diffraction) handelt es sich um eine vergleichsweise alte Technik, welche bereits Anfang des letzten Jahrhunderts von Laue und Bragg eingeführt worden ist. [28, 29] Eine kristalline Oberfläche wird hierbei mit einer monochromatischen Röntgenstrahlung bestrahlt, welche an den Elektronen im Kristallgitter gestreut werden. Betrachtet man eine geordnete Kristallstruktur, werden die einfallenden Photonen gemäß der Laue-Bedingungen gebeugt und bilden beim Verlassen der Probe ein Interferenzmuster, welches die Analyse der kristallografischen Struktur der betrachteten Kristalloberfläche erlaubt.

Bei der oberflächensensitiven Röntgenbeugung (SXRD = *Surface X-Ray Diffraction*) wird die Oberfläche in einem Winkel $\alpha_i < 1^\circ$ mit Röntgenphotonen bestrahlt und die abgebildeten Beugungsreflexe periodisch angeordneter Oberflächenstrukturen werden mit dem Detektor des Diffraktometers abgefahren. Aufgrund des geringen Einfallswinkels ergibt sich nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz der Fall der totalen Reflexion der Röntgenphotonen an der Kristalloberfläche. Für den Fall typischer Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ beträgt der kritische Einfallswinkel, unter dem totale externe Reflexion auftaucht, je nach Material ca. $0,2^\circ$ - $0,6^\circ$. Unter diesen Umständen besitzt der Röntgenstrahl eine Eindringtiefe zwischen ca. 10 - 50 \AA .

Betrachtet man den einfallenden Röntgenstrahl als nahezu parallel zur Oberfläche, kann der Kristall als nahezu unendlich ausgedehnt betrachtet werden. Demzufolge können – ähnlich einem unendlichen Kristall – nur für diskrete h - und k -Werte Intensitäten im Beugungsbild beobachtet werden. Senkrecht in l -Richtung finden sich aufgrund der geringen Eindringtiefe des Strahls bei kleinen Einfallswinkeln Intensitäten entlang der Crystal Truncation Rods (CTR).

Wächst auf einem solchen Substrat nur eine dünne periodisch angeordnete Überstruktur mit abweichenden Gitterparametern zur Substratoberfläche, so sind im Beugungsbild, entlang der K- bzw. H-Richtung, zusätzliche Beugungsreflexe zu erkennen. Diese neuen Reflexe können anschließend in Abhängigkeit der bereits bekannten Substrat-Gittervektoren beschrieben und analysiert werden.

2.3.2 Beugung hochenergetischer Elektronen unter Reflexion

Bei der Beugung hochenergetischer Elektronen unter Reflexion (RHEED; engl.: *Reflection High Energy Electron Diffraction*) handelt es sich um eine Methode zur Charakterisierung vornehmlich einkristalliner Oberflächen, welche auf der Beugung von Elektronen mit einer typischen Energie von 10-50 keV und unter streifendem Einfall beruht. Der schematische Aufbau eines RHEED-Experiments ist in Abbildung 2.10 zu sehen und erlaubt im Gegensatz zu anderen Methoden, welche auf der Beugung von Elektronen beruhen, wie bspw. LEED (engl.: *Low energy electron diffraction*) mit senkrechtem Elektroneneinfall, einen freien Zugang zur Probe und keine störenden Apparaturen im Abbildungsweg. Aus diesem Grund ist RHEED eine der bevorzugten Methoden zur Beobachtung von Schichtwachstum.

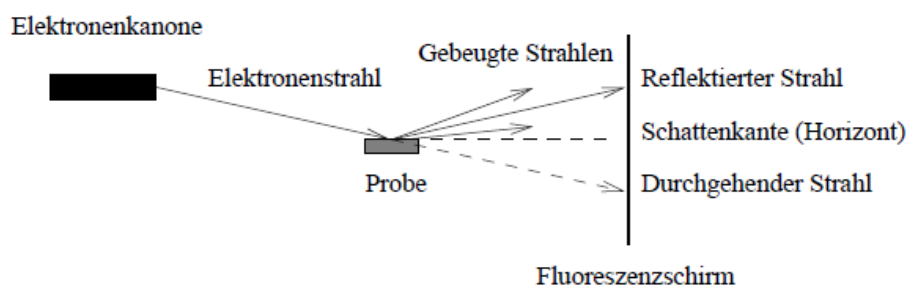


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines RHEED-Experiments, bei dem eine Probe in einem flachen Einfallswinkel mit Elektronen bestrahlt wird und ein Beugungsmuster an einen Fluoreszenzschirm wirft. Ein Teil des streifend einfallenden Elektronenstrahls verfehlt gewöhnlich die Probe und erscheint als durchgehender Strahl auf dem Leuchtschirm. [30]

Der Einstrahlwinkel der Elektronen liegt in der Regel zwischen 1° - 5° und gewährleistet – ähnlich wie bei SXRD-Experimenten – eine sehr geringe Eindringtiefe und damit einhergehende Oberflächensensitivität dieser Methode. Die Elektronen dringen in der Regel also nur wenige Atomlagen in einen Festkörper ein. Dies gilt zumindest für glatte

Probenoberflächen. Das reziproke Gitter ist nun also kein Punktgitter, sondern die Laue-Bedingungen (Gleichung 2.13-2.15) ergeben eine Geradengleichung und das Beugungsbild entspricht einem senkrecht zur Oberfläche freien *Stangenwald*. Das bedeutet: Die Laue-Bedingung ist stets für eine Koordinate automatisch erfüllt. Hier liegen die Beugungsreflexe demnach auf Ringen, wie in Abbildung 2.11 a systematisch dargestellt. Beinhaltet die Oberfläche leichte Stufen oder eine Mosaikstruktur, verschmieren die Reflexe zu Stäbchen (siehe Abbildung. 2.11 b). Bei stark gestuften Oberflächen bzw. bei Inselwachstum wird der Elektronenstrahl nicht mehr nur an der Oberfläche gebeugt, sondern dringt auch in den Festkörper ein. Dementsprechend erhält man ein wie in Abbildung 2.11 c gezeigtes Beugungsbild mit Reflexen auf parallelen Geraden.

Die bei RHEED-Untersuchungen erhaltenen Bilder sind insofern stark abhängig von der Morphologie der Probe. Man erhält somit auch Informationen über deren Oberflächenrauheit.

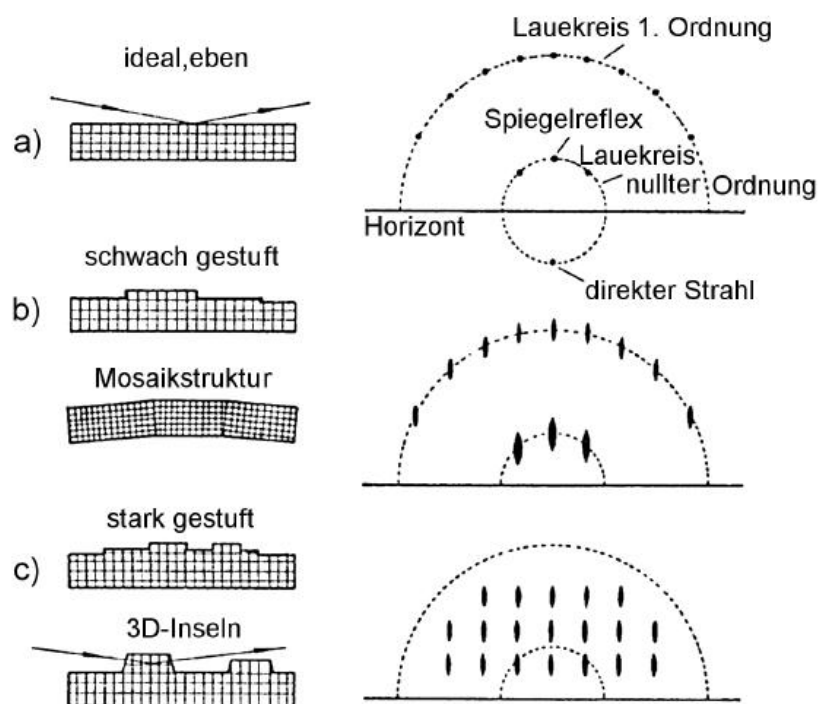


Abbildung 2.11: Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das RHEED-Bild [31]

2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine nahezu nicht-destruktive, weitverbreitete Methode, welche Informationen über die Zusammensetzung und chemische Umgebung von Atomen auf der Oberfläche der zu untersuchenden Probe liefert. Sie beruht auf dem von Einstein beschriebenen äußeren Photoeffekt und wurde von Kai Siegbahn Mitte 1960 in Schweden als analytische Methode entwickelt, wofür dieser 1981 den Nobelpreis in Physik erhielt. [27, 32, 33,] Anfänglich wurde die Photonenelektronenspektroskopie als ESCA (Electron Spectroscopy For Chemical Analysis) bezeichnet, bis sich in den Folgejahren der Begriff XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), mit der Verwendung von harter Röntgenstrahlung, durchsetzte [27, 34]. Im Folgenden werden kurz die grundlegenden Theorien der XPS dargestellt. Für eine tiefere Darstellung sei an dieser Stelle auf Lehrbücher der Oberflächenanalytik [27, 35-37] und für die Photoelektronenspektroskopie speziell auf [39, 40] verwiesen.

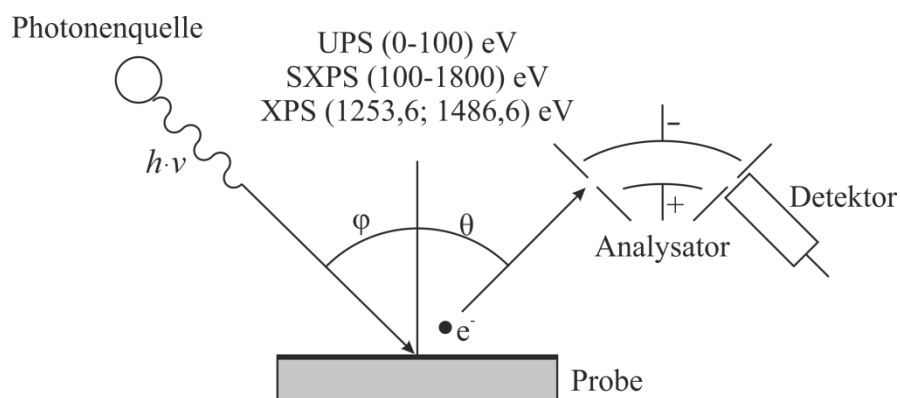


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments. Geänderte Abbildung nach [38]. Als Photonenquelle kann eine UV-Gasentladungslampe, eine Röntgenröhre oder ein Synchrotron genutzt werden. Im letzten Falle kann die Photonenenergie kontinuierlich eingestellt werden. Die kinetische Energie der Elektronen wird mit einem elektrostatischen Analysator detektiert.

Ein typisches Experiment zur Photoelektronenspektroskopie ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Je nach Anregungsenergie kann man diese in UPS (= Ultraviolettphotoelektronen-spektroskopie), SXPS (= Soft X-Ray Photon Spectroscopy) und XPS differenzieren. Als Photonenquellen im Labormaßstab dienen in der Regel Gasentladungslampen (im Falle der UPS) oder Röntgenröhren. Bei Röntgenröhren werden für das Anodenmaterial üblicherweise Magnesium und Aluminium eingesetzt,

welche K_α -Strahlung mit diskreten Energien von 1523,6 eV (Mg) und 1486,6 eV (Al) emittieren. Wird anstelle einer Laborquelle Synchrotronstrahlung genutzt, lässt sich die Energie der Anregungsstrahlung über einen weiten Energiebereich kontinuierlich variieren.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem von Albert Einstein formulierten Photoeffekt. Ein Photon mit der Energie dringt hierbei in die Probenoberfläche ein und wechselwirkt inelastisch mit einem Elektron eines oberflächennahen Atoms. Die Primärenergie des Photons wird nun auf das Elektron übertragen, welches dann den Festkörper mit der Energie E_{kin} verlassen kann, solange diese größer ist als die auf das Fermi-Niveau E_F und die Austrittsarbeit Φ_P bezogene Bindungsenergie. Für die kinetische Energie ergibt sich dann:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_P \quad \text{Gl. 2.16}$$

In Abbildung 2.13 werden die energetischen Verhältnisse des Elektronen-Emissionsprozesses schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Probe ist hierbei mit dem Spektrometer gekoppelt und liegt auf Erdpotential. Dies führt zu einem Angleichen der jeweiligen Fermi-Niveaus. Die kinetische Energie hängt daher letztlich lediglich von der Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Sp} und nicht mehr von der Probe ab. Unter Energieerhaltung ergibt sich für die kinetische Energie des emittierten Elektrons also:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \Phi_{Sp} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Das Fermi-Niveau E_F stellt bei der Photoelektronenspektroskopie bei metallischen Leitern den Referenzpunkt im Spektrum mit einer Bindungsenergie $E_B^F = 0$ eV dar, also das Maximum an kinetischer Energie, welche ein emittiertes Elektron besitzen kann. Die Bindungsenergie eines herausgelösten Elektrons entspricht der Energiedifferenz des Grundzustands des jeweiligen Atoms mit N Elektron $E^i(N)$ und dem energetischen Zustand des Atoms nach dem Verlassen des Elektrons aus dem Niveau (n,l) $E^f(N-1, n,l)$. Die Indizes i bzw. f stehen hier für initial und final, also dem Anfangs- bzw. Endzustand des Prozesses. Dem sog. Koopmans-Theorem nach wird zufolge einer ersten Näherung, bei der Relaxationseffekte der verbleibenden $N-1$ Elektronen vernachlässigt werden,

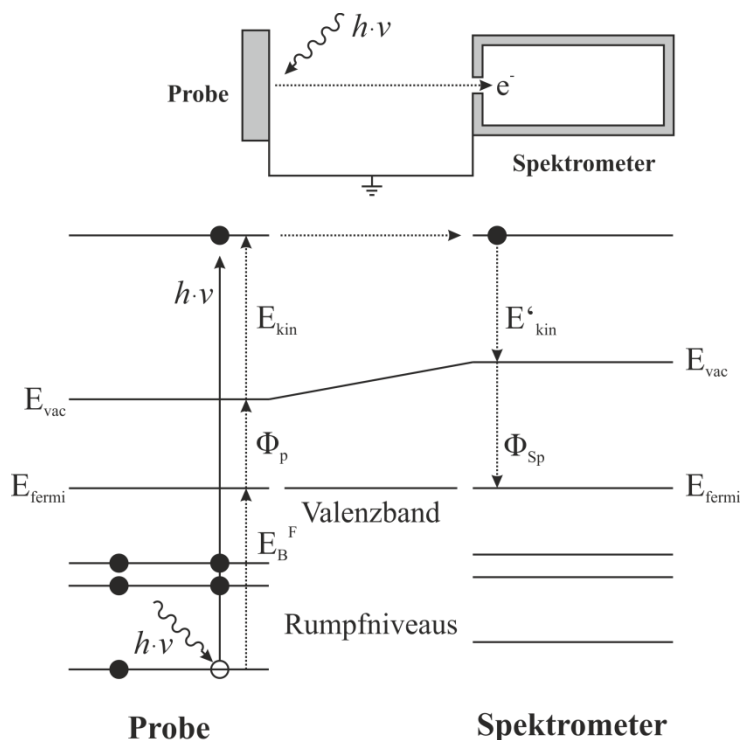


Abbildung 2.13: Energieschema des XPS-Prozesses. Probe und Spektrometer sind gekoppelt und liegen auf Erdoberfläche, daher liegen die Fermi-Niveaus E_{fermi} auf gleicher Energie. [nach 40]

davon ausgegangen, dass alle Energieniveaus im Atom den Energiezustand vor der Ionisation beibehalten. Hier entspricht die Bindungsenergie der negativen Orbitalenergie $-\varepsilon(n,l)$ des emittierten Elektrons und ergibt sich aus der Differenz zwischen dem energetischen Grundzustand des Atoms und dessen energetischen Zustand nach der Entfernung eines Elektrons [41]:

$$E_B^F(n, l) = E^f(N - 1, n, l) - E^i(N) = -\varepsilon(n, l) \quad \text{Gl. 2.18}$$

Jedoch stellt das zuvor beschriebene Koopmans-Theorem lediglich eine grobe Beschreibung der Bindungsenergie dar, da neben den bereits erwähnten Relaxationseffekten, Elektron-Elektron-Korrelations- sowie relativistische Effekte diese stark beeinflussen können. Inkludiert man diese noch in der Betrachtung der Bindungsenergie, erhöht sich diese jeweils um die Faktoren $\delta\varepsilon_{corr}$, $\delta\varepsilon_{rel}$ und $\delta\varepsilon_{relax}$. Bezieht man diese Korrekturfaktoren in Gleichung 2.18 mit ein, so ergibt sich für die Bindungsenergie:

$$E_B^V(n, l) = -\varepsilon(n, l) - \delta\varepsilon_{relax} + \delta\varepsilon_{corr} + \delta\varepsilon_{rel}. \quad \text{Gl. 2.19}$$

Die elementspezifische Zuordnung eines emittierten Photoelektrons anhand seiner kinetischen Energie erlaubt vielseitige Einsatzmöglichkeiten der XPS. So kann bspw. eine Änderung der energetischen Zustände bzw. der Orbitalenergien eines beobachteten Elements direkt mit der Änderung der kinetischen Energie bzw. Bindungsenergie der Photoelektronen verknüpft werden, was sich im resultierenden Spektrum in einer Verschiebung des Messsignals widerspiegelt. Hierzu zählen insbesondere eine Änderung des Oxidationszustands oder der chemischen Umgebung des betrachteten Elements. Bei einer solchen Verschiebung der kinetischen Energie spricht man von einer sog. chemischen Verschiebung der Messsignals.

In einem XP-Spektrum sind neben den niveauspezifischen Photoelektronenpeaks noch weitere Signale zu beobachten, welche zu einem Großteil der Wechselwirkungen der emittierten Elektronen mit anderen noch gebundenen Elektronen oder Folgeprozessen der initialen Emission zuzuschreiben. So findet man in XP-Spektren bei der Betrachtung geeigneter Energiebereiche stets Signale, welche von Auger-Elektronen herrühren. Elektronen, welche durch die, bei der Relaxation eines Elektrons aus einer äußeren Schale in das Elektronenloch des initial emittierten Photoelektron, frei werdende Energie das Atom als Auger-Elektron verlassen können. [38]

Ein weiterer Aspekt, der vor allem bei der Überlagerung mehrerer Signale in einem XP-Spektrum genutzt werden kann, ist die sog. Spin-Bahn-Kopplung. Photoelektronen, welche aus s-Orbitalen emittiert worden sind, führen im resultierenden Spektrum nur zu einer Photoelektronenlinie. Elektronen, welche hingegen aus p, d oder f-Orbitalen stammen, zeigen eine Aufspaltung des Signals in zwei Linien. Dies liegt daran, dass die Elektronen aus diesen Orbitalen entweder mit einem energetisch günstigeren Gesamtdrehimpuls $j = l - s$ oder einem energetisch ungünstigeren Gesamtdrehimpuls $j = l + s$ (mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl l und der Spinquantenzahl s) das Atom verlassen können und somit eine entsprechend niedrigere bzw. höhere kinetische Energie besitzen. Die Flächen unter den jeweiligen Signalen entstehen durch die jeweilige Häufigkeit und haben bei reinen Probenoberflächen immer das entsprechende Verhältnis zueinander:

$$\frac{p_{1/2}}{p_{3/2}} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \quad \text{Gl.2.20}$$

$$\frac{d_{3/2}}{d_{5/2}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \quad \text{Gl.2.21}$$

$$\frac{f_{5/2}}{f_{7/2}} = \frac{6}{8} = \frac{3}{4} \quad \text{Gl.2.22}$$

Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen nennt sich Spin-Bahn-Aufspaltung Δe und ist charakteristisch für jedes Element. Da die Aufspaltung kaum von der chemischen Umgebung des betrachteten Elements beeinflusst wird, dient sie als wichtiges Mittel zur Identifizierung sich überlagernder Spektren. [36, 42].

Während die Röntgenstrahlung einige Mikrometer in die Probe eindringen kann, wird die Austrittstiefe der emittierten Photoelektronen durch deren mittlere freie Weglänge im jeweiligen Probenmaterial definiert und ist direkt von deren kinetischer Energie abhängig. Betrachtet man die Universalkurve in Abbildung 2.14, welche die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie wiedergibt, so entspricht die Austrittstiefe von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 100-1 000 eV ca. 3-8 Atomlagen ($\approx 0,6-1,6$ nm).

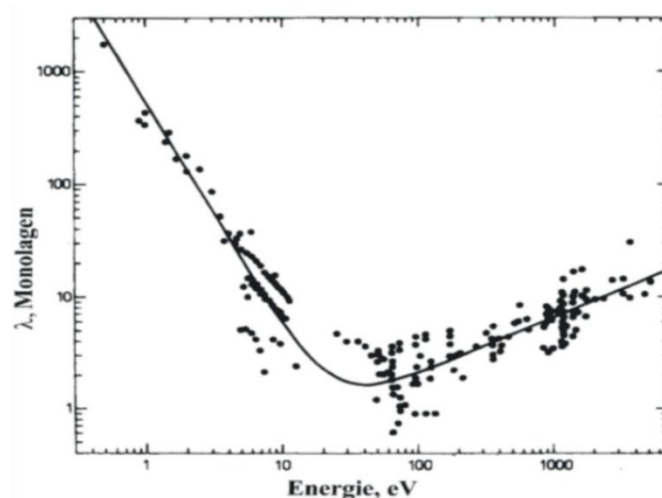


Abbildung 2.14: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie. Geänderte Abbildung nach [43]

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Wurden im vorangegangenen Kapitel die unterschiedlichen Messmethoden vorgestellt, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet worden sind, sollen in diesem Kapitel die verschiedenen experimentellen Aufbauten vorgestellt und betrachtet werden. Kommerzielle Aufbauten, wie z. B. die verwendete XPS-Kammer oder das Rasterelektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss mit der Typenbezeichnung HSEM LEO Gemini 982 sollen an dieser Stelle jedoch nur kurz erwähnt werden. Ein größeres Augenmerk wird hingegen auf neuartige Aufbauten gelegt, wie z. B. das sich zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch im Aufbau befindliche RAIRS-Kammer-System, welches primär für die in dieser Arbeit vorgestellten RHEED-Messungen genutzt wurde, oder die selbstentwickelte Präparationskammer, welche ein schnelles und unkompliziertes Reinigen der verwendeten einkristallinen Proben erlaubt. Zunächst sollen jedoch die unterschiedlichen elektrochemischen Zellsysteme, welche partiell bereits in der dieser Dissertation vorangegangenen Masterthesis entwickelt und etabliert worden sind, sowie ein neu entwickeltes Zelldesign für die elektrochemische Untersuchung einkristalliner, kubischer bzw. Disk-förmiger Proben betrachtet werden.

3.1 Elektrochemische Zellen

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Zellen vermittelt werden, welche sämtliche für die Zyklovoltammetrie und Chronoamperometrie benötigten 3-Elektrodenanordnungen ermöglichen.

3.1.1 Die Hanging-Meniscus-Zelle

Der klassische elektrochemische Aufbau zur Untersuchung von einkristallinen Proben geht in der Regel von einer sog. ‚Hanging-Meniscus‘-Anordnung des Kristalls aus. Hierbei wird der Kristall soweit in das Zellgefäß abgesenkt, bis er gerade die Oberfläche des Elektrolyten berührt. Ein anschließendes leichtes Heben des Kristalls führt aufgrund der hohen Oberflächenspannung wässriger Elektrolytsysteme zur Ausbildung des sog. ‚Hanging-Meniscus‘, bei welchem lediglich die polierte Seite der Probe mit dem Elektrolyten in Kontakt steht und somit zum beobachteten elektrochemischen Verhalten beiträgt. Der Großteil der in dieser Arbeit gezeigten elektrochemischen Experimente bzw. Präparationen wurde mit dieser Anordnung durchgeführt. Die verwendete Zelle ist in Abbildung 3.1 abgebildet.

Die Zelle setzt sich aus einem Grundkörper mit zwei angeschlossenen Tuben, jeweils einer für Gegenelektrode und Haber-Luggin-Kapillare als Referenzelektrode, zusammen und fasst insgesamt ca. 75 ml Elektrolyt. Die Arbeitselektrode wird über einen 4,5 cm langen Platindraht kontaktiert und von oben in die Zelle eingelassen. Dieser Aufbau ermöglicht ein schnelles Wechseln der Arbeitselektrode und vor jeder Messung einen kurzen Test des Systems auf Reinheit mithilfe eines Platinblechs und dem daraus resultierenden Deckschichtdiagramm einer Platinelektrode. [44] Ein weiterer großer Vorteil dieses Zellaufbaus ist die Trennung der jeweiligen Elektrodenräume. So findet bspw. an der Platin-Gegenelektrode bei der elektrochemischen Oxidation des Rutheniums eine starke Wasserstoffentwicklung statt. In unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode könnte dies die ablaufenden Reaktionen beeinflussen oder sogar verhindern. Durch die räumliche Trennung von Gegen- und Arbeitselektrode kann dieser störende Einfluss vermieden werden.

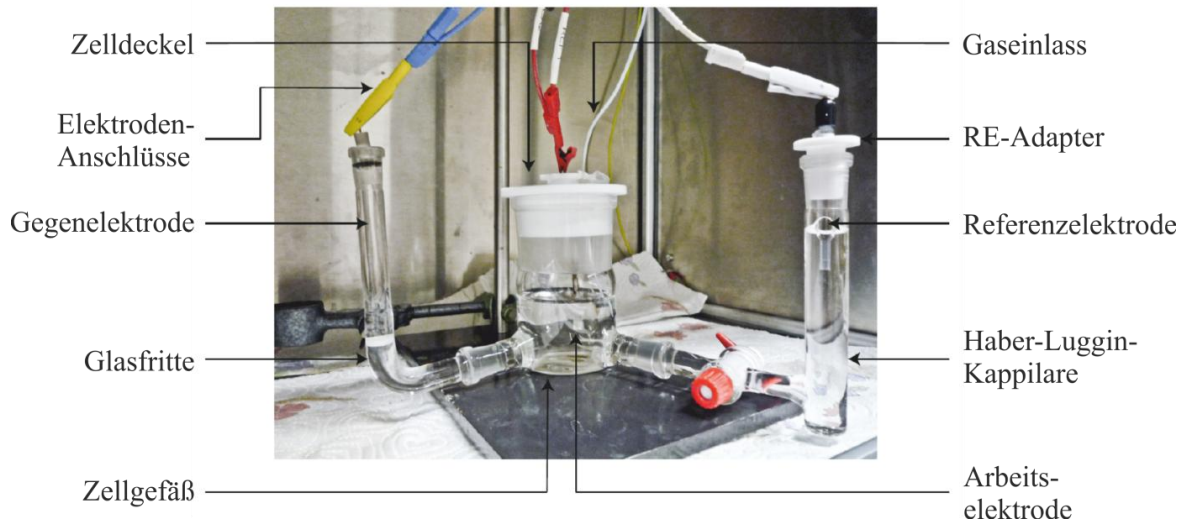


Abbildung 3.1: Hanging-Meniscus-Zelle im laufenden Betrieb [44]

Mit zunehmendem Abstand zwischen Gegen- und Arbeitselektrode nimmt der Widerstand des Elektrolyten zu, womit bei einem gegebenen Stromfluss ein linearer Abfall der Spannung durch den Elektrolyten verbunden ist. Um eine möglichst akkurate Spannung an der Arbeitselektrode bestimmen und einstellen zu können, muss die jeweilige Referenzelektrode also möglichst nah an dieser positioniert werden, um diesen sogenannten ‚IR-Drop‘ möglichst gering zu halten. [45] Hierfür befindet sich an der Zelle eine Haber-Luggin-Kapillare als Träger der Referenzelektrode. Die Größe der Haber-Luggin-Kapillare bzw. deren Länge spielt lediglich aus praktischer Sicht eine Rolle, ist für die Messgenauigkeit an sich aber vernachlässigbar. Dies kommt durch die stromlose Messung der Spannung zustande. Da innerhalb der Haber-Luggin-Kapillare kein Stromfluss vorliegt, kann der Widerstand des Elektrolyten hier also vernachlässigt werden und lediglich die Entfernung AE zur Kapillaröffnung spielt eine Rolle.

In dem in Abbildung 3.1 gezeigten und in dieser Arbeit verwendeten Aufbau betrug der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Haber-Luggin-Kapillare in der Regel nicht mehr als 5 mm. Größe und Länge der Kapillare spielen lediglich aus praktischer Sicht eine Rolle und sind für die Messgenauigkeit an sich aber vernachlässigbar, da die Spannung stromlos bestimmt wird. Innerhalb der Kapillare liegt also kein Stromfluss vor, lediglich der Abstand der Arbeitselektrode zur Kapillaröffnung ist relevant.

Ein Nachteil dieses Zellaufbaus besteht in der Hanging-Meniscus-Anordnung, der einzigen Aufhängungsart, in der einkristalline Proben in dieser Zelle untersucht werden können, ohne dass die rauen, polykristallinen Seiten des verwendeten Einkristalls die Messung verfälschen können. Betrachtet man bspw. die elektrochemische Oxidation der (0001)-Oberfläche eines Rutheniumeinkristalls bei Potentialen $U > 1,35$ V, so befindet man sich bereits bei Potentialen, bei denen die Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche eine tragende Rolle spielt und einen Großteil der ablaufenden Reaktionen ausmacht. Der auf diese Weise an der Oberfläche gebildete Sauerstoff kann jedoch nicht von der Oberfläche abperlen, wie es für eine ungehemmte Elektrooxidation der gesamten polierten Fläche von Nöten wäre, sondern bildet mit zunehmender Oxidationsdauer einen nahezu geschlossenen Blasenfilm. Dadurch hat nur noch ein kleiner Bereich der Kristalloberfläche einen direkten Kontakt zum Elektrolyten und die Oxidation verläuft inhomogen. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Zelldesign entwickelt, welches eine Hanging-Meniscus-Anordnung umgeht und die Probe mit der polierten Seite senkrecht nach oben in einem elektrochemischen Zelldesign positioniert. Dieser Aufbau wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3.1.2 Die ALS- und Silikon-Zelle

Der Grundaufbau, der speziell für die elektrochemische Oxidation bei Potentialen jenseits der Sauerstoffentwicklung $U_{Ox} > U_{OER}$ designten Zelle, basiert auf einem kommerziell erhältlichen Zelldesign der Firma ALS-Analytics und ist in seinem Aufbau in Abbildung 3.2 dargestellt. [46] Das Glasgefäß der Standardzelle fasst insgesamt 20 ml Elektrolyt und ist aus einem Stück Glas ohne feinere Kanten o. ä. gefertigt, an denen sich ggf. Verunreinigungen ablagern könnten, und ist somit sehr einfach auf den benötigten Reinheitsgrad für elektrochemische Messungen zu bringen. Der Deckel besteht aus Teflon und hat insgesamt fünf Bohrungen unterschiedlicher Größe für die Aufnahme der drei Elektroden (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) sowie für einen Gasein- bzw. Gasauslass.

Für die Aufnahme einer einkristallinen Probe muss zunächst der Boden des Glasgefäßes abgetrennt werden, da an dieser Stelle die neue Arbeitselektrode in die Zelle geführt wird. Im Anschluss wird ein speziell für die hier verwendeten Einkristalle gefertigter Proben-

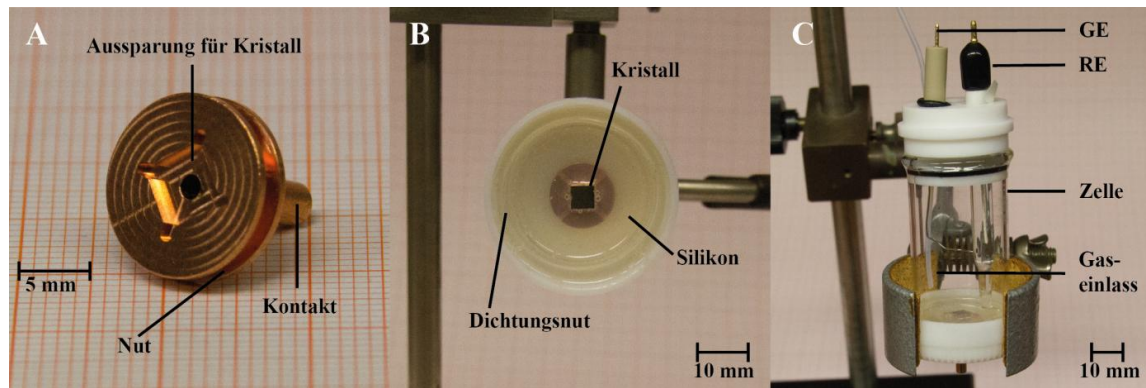


Abbildung 3.2: In dieser Arbeit entwickeltes Zelldesign auf der Grundlage einer kommerziell erhältlichen elektrochemischen Zelle der Firma ALS zur Untersuchung einkristalliner Proben bei Potentialen unter Gasentwicklung, einem Probenhalter aus Kupfer (A), dem in Silikon eingefassten Probenhalter und Einkristall (B) sowie der zusammengesetzten Zelle (C).

halter aus Kupfer, der in der Mitte eine kleine Bohrung zum späteren Kontaktieren des Kristalls besitzt, mittig in einen Kunststoffdeckel positioniert und mit montiertem Kristall in Silikon eingegossen. Im nächsten Arbeitsschritt wird das Glasgefäß der Zelle ca. 3-4 mm tief in das noch flüssige Silikon gedrückt. Bei diesem Schritt ist es essentiell, darauf zu achten, dass das Silikon aufgrund der Verdrängung des Glaskörpers nicht über die polierte Fläche des Kristalls läuft, sondern möglichst bündig mit den Kanten abschließt. Nach dem Aushärten des Silikons ist die Probenhalterung, und damit die Unterseite der Zelle, fertig und kann beliebig oft wiederverwendet werden.

Das bei diesen Zellen verwendete Silikon kann bei der Firma Silikonfabrik erworben werden. Bei dem verwendeten Silikon handelt es sich um einen kaltvernetzenden Silikonkautschuk, der nach der Aushärtung chemisch inert ist und mit einer Härte Shore-A nach der Vernetzung von 13 ShA ideal für die Verwendung als ‚Deckel‘ geeignet ist. Durch die hohe Viskosität vor der Aushärtung ermöglicht es eine passgenaue Einschließung des Einkristalls und die Mehrfachverwendung des jeweiligen Deckels für Kristalle der gleichen Form, ohne Spalten in den Randbereichen der Probe zu bilden, an denen der Elektrolyt ggf. eindringen und die Messung durch Reaktionen an den Seitenwänden verfälschen könnten.

3.1.3 SXRD Zelle (Grenoble)

Die dritte Zelle, die in dieser Arbeit Verwendung fand, wurde von Foresti *et al.* für die in-situ Röntgenanalyse unter kontrollierten Potentialbedingungen 2006 entwickelt und findet ihren Einsatz an der ID3 Beamline des Synchrotron-Strahlencentrums ESRF in Grenoble. [47] Die elektrochemische Zelle besteht komplett aus PEEK (Polyetheretherketon) und besitzt jeweils seitlich einen Ein- bzw. Ausgang zum Befüllen und Wechseln des Elektrolyten. Eine schematische Zeichnung der Zelle ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

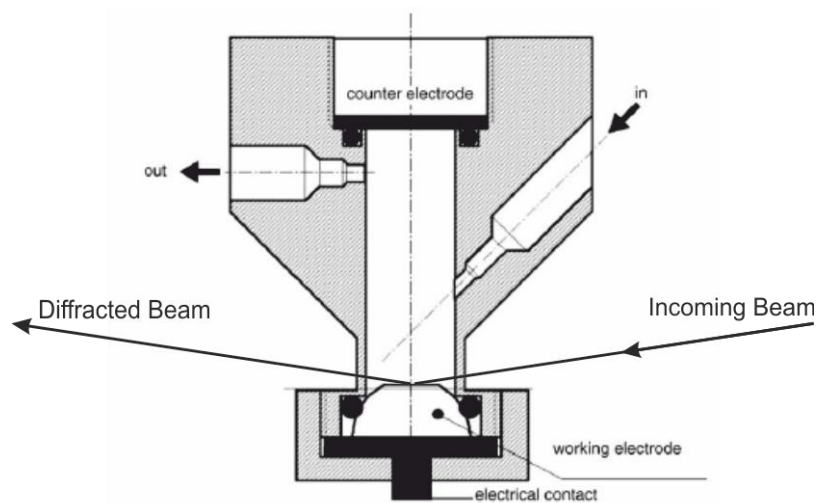


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung der elektrochemischen Zelle an der ID03 am ESRF Grenoble [47]

Bei der hier verwendeten Zelle wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet, die ebenfalls seitlich, um 90° zum Elektrolyteinlass verschoben, schräg in die Zelle eingeführt werden kann (in der Zeichnung nicht abgebildet). Die Wandstärke der Zelle in dem Bereich, in dem der Röntgenstrahl diese durchdringt, ist auf $d < 1$ mm reduziert, um eine mögliche Adsorption der Strahlen durch das Zellmaterial zu minimieren und dennoch weiterhin ein mechanisch stabiles Zellsystem zu gewährleisten. Für weitere technische Details soll an dieser Stelle auf die Veröffentlichungen von Felici *et al.* verwiesen werden, die maßgeblich an dem Design des Zellsystems beteiligt waren und dies im Detail in [47] beschreiben.

3.2 UHV-Apparaturen

Im Folgenden werden die zwei in dieser Arbeit genutzten Ultrahochvakuum-Anlagen beschrieben und vorgestellt, die für die Reinigung der einkristallinen Proben sowie für die RHEED-Analyse des elektrochemisch präparierten $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verwendet wurden.

3.2.1 Präparationskammer

Bei der Präparationskammer handelt es sich um eine eigens für die Reinigung einkristalliner Proben entwickelte UHV-Apparatur, die einen hohen Probendurchsatz sowie einen schnellen Probenwechsel ermöglicht. Abbildung 3.5 zeigt jeweils einen Schnitt in Seitenansicht sowie eine Aufsicht des tonnenförmigen Kammersystems. Gepumpt wird dieses System mit einer Öl betriebenen Drehschieberpumpe (erreichbarer Vordruck: $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und einer Turbomolekularpumpe der Firma Pfeiffer Vacuum mit der Typenbezeichnung TMU 261 Y P und einer Pumpleistung von 210 l/h. Der mit diesem Pumpensystem erzielte Basisdruck der ca. 25 l fassenden UHV-Kammer nach einem milden Ausheizen (16 h bei ca. 130 °C) beträgt weniger als $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Das Restgas bei diesem Basisdruck setzt sich vorwiegend aus H_2 , H_2O , CO und CO_2 zusammen.

Die Probe befindet sich auf dem Probenhalter im Zentrum der UHV-Kammer, der am Ende eines in fünf Freiheitsgraden beweglichen Manipulators montiert ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben handelt es sich um kubische Ru(0001)-Einkristalle, die mit seitlichen Nuten versehen sind. Über diese Nuten werden die Proben zwischen zwei Wolframdrähten (Durchmesser: 0,3 mm) befestigt, die an zwei Tantalbügeln (Durchmesser 2 mm) punktgeschweißt sind. Die Tantalbügel sind in zwei elektrisch isolierte Kupferblöcke gesteckt, die über zwei voneinander isolierte Kupferlitzen durch zwei UHV-Durchführungen mit einer externen Heizelektronik inkl. PID-Regler verbunden sind. Die Temperatur der Probe wird über ein an der Rückseite des Kristalls befestigtes NiCr/NiAl-Thermoelement („Typ-K“) gemessen und über den PID-Regler ausgelesen. Dieser ermöglicht neben dem Einstellen definierter Temperaturrampen das Heizen auf eine Maximaltemperatur von ca. 1 400 °C.

Für die Reduktion bzw. Oxidation etwaiger Probenverunreinigungen ist an der Kammer ein kleiner Gasbahnhof mit insgesamt drei Anschlussmöglichkeiten für Leak-Ventile an-

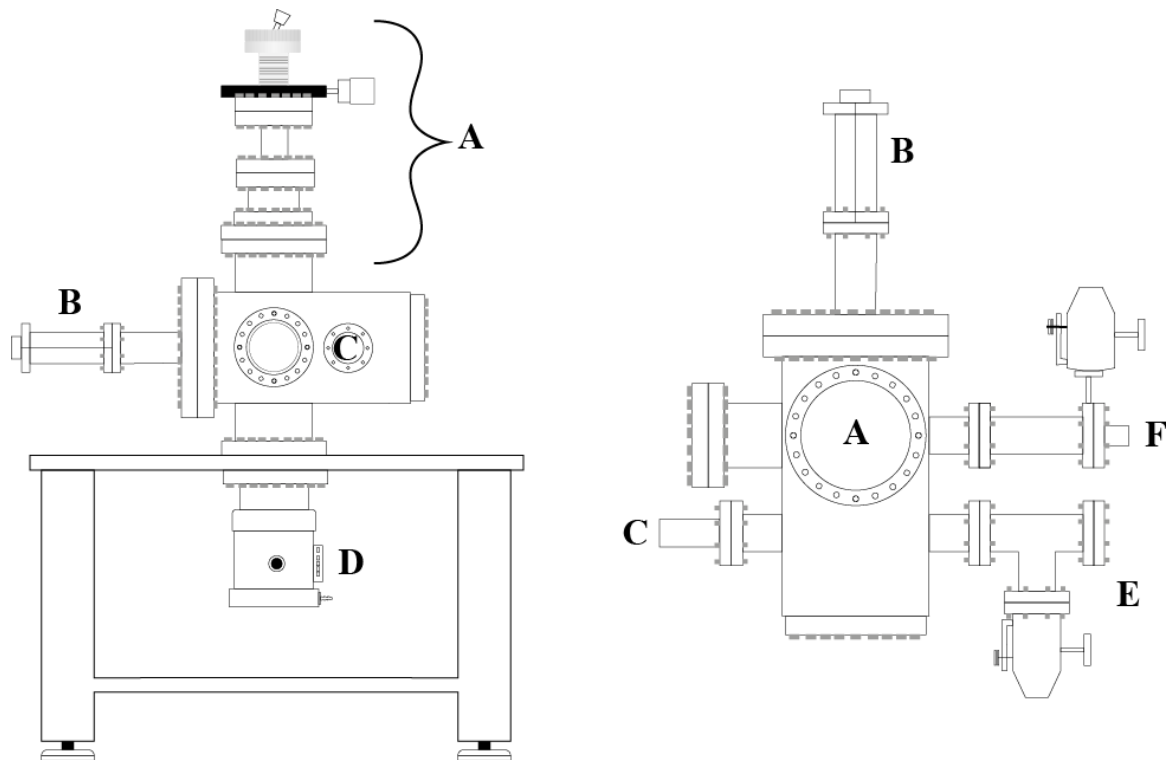


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Präparationskammer in Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) mit Manipulator (A), Massenspektrometer (B), Ion-Gauge (C), Turbomolekularpumpe (D), Gasbahnhof (E) und Argon-Ionen-Kanone (F)

gebracht worden. Im Rahmen dieser Arbeit befanden sich dort Sauerstoff und Wasserstoff, die essentiell für die Reinigung einkristalliner Rutheniumproben sind (vgl. Kapitel 5) sowie eine Argon-Ionen-Kanone der Firma Varian mit integriertem Gasanschluss für Argon zum Sputtern der Probe.

Zusätzlich ist ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer verbaut. Dieses wurde jedoch ausschließlich zur Restgasanalyse verwendet. Aufgrund der komplexen Heiztechnik mit einer Temperatursteuerung via PID-Regler kann bei geeigneten Proben auch Thermodesorptionsspektroskopie betrieben werden, was an dieser Stelle der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll.

3.2.2 Die RAIRS-Kammer

Bei der sog. RAIRS-Kammer handelt es sich um ein UHV-System, welches sich im Zeitraum dieser Dissertation noch im Aufbau befindet. Für diese Arbeit wurde es ausschließlich zur Durchführung von in Kapitel 8 beschriebenen RHEED-Experimenten

genutzt. Daher wird an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über den Aufbau gegeben. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Übersicht der UHV-Kammer, wie sie in Gießen zu finden ist.

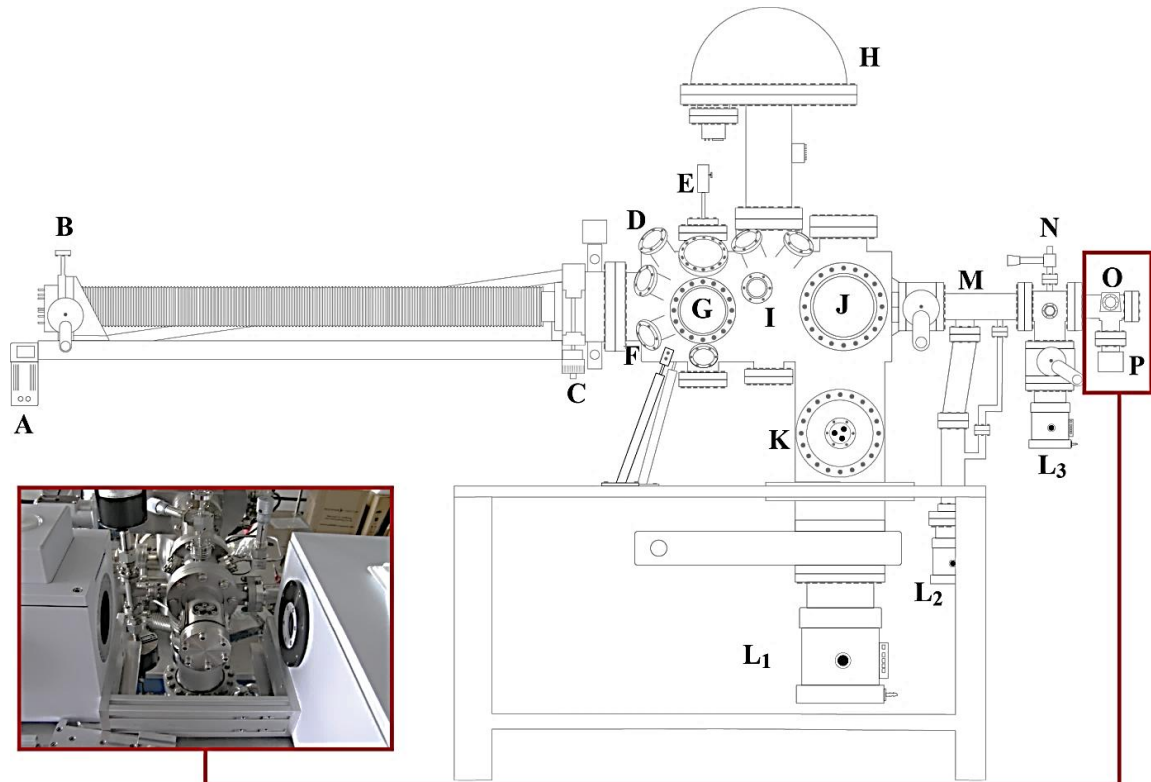


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der RHEED-Kammer in Seitenansicht. Mit Schrittmotor zur Manipulatorsteuerung (A), elektronischen Probenanschlüssen (B), X-Y-Tisch (C), Massenspektrometer (D), Wobble-Stick (E), Argon-Ionen-Kanone (F), RHEED-Analytik (G), XPS-Analysator (H), Röntgenquelle (I), LEED-Analytik (J), Titansublimationspumpe (K), Turbomolekularpumpen (L₁-L₃), differentieller Pumpstufe (M), Gasbypass zum Massenspektrometer (N), Reaktionszelle (O), Vorrichtung zur Laserheizung (P). Das Inlet zeigt die Reaktionszelle im Strahlengang des FTIR-Spektrometers in RAIRS-Anordnung.

Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, setzt sich das gesamte Kammersystem aus drei Teilbereichen zusammen, die separat über Turbomolekularpumpen der Firma Pfeiffer mit vorgeschalteten Öl-Drehschieberpumpen, so wie im Falle der Analysenkammer einer zusätzlich eingebauten Titansublimationspumpe, gepumpt werden. Der über dieses Pumpsystem erzielbare Basisdruck im gesamten Kammersystem liegt nach einem Ausheizschritt (ca. 50 h bei 150 °C) bei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Kühlt man den Außenmantel der Titansublimationspumpe noch über die vorhandenen Kühlleitungen mit flüssigem Stickstoff, so ergibt sich während der Kühlung ein Basisdruck von ca. $7 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Die Probe wird auf einem in drei Freiheitsgraden beweglichen Manipulator im Zentrum des tonnenförmigen Kammersystems befestigt. Ein vierter Freiheitsgrad, die Rotation der Probe um die eigene Achse, kommt in der RHEED-Position mithilfe eines von oben absenkbaren Wobble-Sticks hinzu. Die Befestigung der Probe erfolgt hier ähnlich dem bereits bei der Präparationskammer beschriebenen Prinzip – mit der Ausnahme, dass die Wolframdrähte in diesem Fall nicht an Tantalsteher gepunktschweißt, sondern jeweils zwischen zwei Kupferbacken geklemmt werden. Diese Kupferbacken sind elektrisch voneinander und von der Apparaturerde isoliert und jeweils über eine dünne Saphirplatte mit einem weiteren Kupferblock thermisch kontaktiert. Dieser ist an eine Kühlleitung angeschlossen und kann mittels Durchpumpen von flüssigem Stickstoff die Probe auf bis zu -180 °C herunterkühlen.

Wie bei der Präparationskammer auch wird die Probentemperatur mithilfe eines Thermoelements des Typ K ausgelesen. Durch das Anschließen eines PID-Reglers inkl. geeigneter Spannungsquelle kann die Probe auf definierte Temperaturen bis $1\ 100\text{ °C}$ geheizt werden.

Das hier beschriebene UHV-System kann im Grunde in drei Abschnitte unterteilt werden. Den ersten Abschnitt bildet eine Analysenkammer, an welcher die klassischen Analysemethoden zu finden sind, sowie eine Argon-Ionenkanone (Varian), ein Alkali-Metall-Verdampfer, eine Titansublimationspumpe und ein Gasbahnhof für bis zu drei unterschiedliche Gase. Die Analysenkammer kann mithilfe eines Gate-Valves vom nächsten Abschnitt, dem differentiell gepumpten Transferbereich, abgetrennt werden. Dieser grenzt an den dritten Abschnitt, eine kleine Reaktionszelle, und ermöglicht dort Untersuchungen unter Hochdruck-Bedingungen, ohne das UHV in der Analysenkammer unterbrechen zu müssen. Aufgrund einer ausgeklügelten Fensteranordnung kann die Reaktionszelle für in-situ-RAIRS- oder RAMAN-Messungen genutzt werden und vervollständigt somit die Analysemethoden der Analysenkammer um zwei weitere oberflächensensitiven Methoden. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich die RHEED-Analytik der Analysenkammer dieses UHV-Systems genutzt wurde, soll an dieser Stelle nicht weiter auf das System eingegangen werden.

Kapitel 4

Literaturüberblick

Das folgende Kapitel soll dazu dienen, einen kurzen Eindruck über Ruthenium, Rutheniumdioxid sowie dessen hydratisierte Form und deren Einsatz bzw. Anwendungsgebiete in der Elektrochemie und in der heterogenen Katalyse zu vermitteln. Hierzu finden sich in der Literatur eine Vielzahl an Übersichtsartikeln zu Ruthenium und RuO_2 [48-51]. Der erste Teil dieses Literaturüberblicks befasst sich mit der Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche, wobei hier die Gasphasenoxidation mit der elektrochemischen verglichen und Unterschiede extrahiert werden. Diese sollen zusammen mit den hier vorgestellten Experimenten einen Einblick in das elektrochemische Oxidationsverhalten von Ru(0001)-Oberflächen ermöglichen.

4.1 Die Gasphasen-Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche

Im Folgenden werden zunächst die für die vorliegende Arbeit relevanten Erkenntnisse beschrieben, welche über das Oxidationsverhalten einer Ru(0001)-Oberfläche in der Gasphase gewonnen werden konnten. Hier stehen zunächst die initialen Oxidationsschritte sowie Aspekte der Struktur, Stabilität und Aktivität der gebildeten Oxide im Vordergrund.

Der Vorgang der Oxidation mit über die Gasphase angebotenen Sauerstoffmolekülen ist äußerst komplex und teilt sich in mehrere Schritte auf. Auch müssen genaue

Temperaturbereiche und Sauerstoffdrücke eingehalten werden, um eine deckende Oxidschicht herstellen zu können. Bei Raumtemperatur findet keine Oxidation der Rutheniumoberfläche statt. Je nach angebotener Sauerstoffdosis ist es jedoch möglich, zwei geordnete chemisorbierte Sauerstoffphasen auszubilden. Eine (2×2)-Sauerstoffphase mit einem Bedeckungsgrad von 0,25 ML (ML = Monolagen), für die in der Literatur Dosen von 0,7 bis 1,5 L (Langmuir [L], $1 \text{ L} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$) angeboten werden, und eine (2×1)-Phase, bei der ca. 5 bis 10 L Sauerstoff angeboten werden müssen. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass für die Ausbildung einer perfekt geordneten Phase der Sauerstoff bei leicht erhöhten Temperaturen von $T \approx 375\text{-}400 \text{ K}$ angeboten werden sollte, gefolgt von einem anschließenden kurzen Heizschritt auf 600 K. [52-54] Es gibt noch zusätzliche chemisorbierte Phasen von Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche mit Bedeckungsgraden von 0,75 ML sowie 1 ML, wobei für diese höhere Dosen an Sauerstoff bei gleichzeitig höherer Probentemperatur vonnöten sind. So bildet sich beim Dosieren einer Sauerstoffmenge zwischen 150 L bis 600 L bei 600 K eine geordnete (2×2)3O-Phase und bei einer Dosis größer als 1 000 L bei gleicher Temperatur die komplettierte Monolage mit einer (1×1)-Sauerstoffphase aus. [50, 54, 55] Die unterschiedlichen chemisorbierten Sauerstoffphasen sind schematisch mit den dazugehörigen STM Bildern nach Over *et al.* in Abbildung 4.1 aufgeführt.

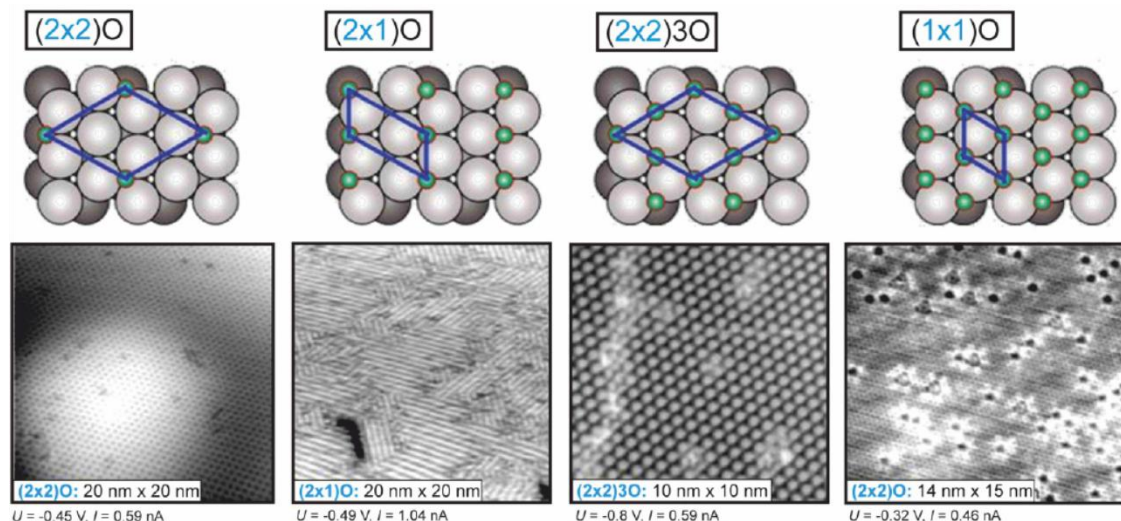


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Sauerstoffadsorptionsphasen (grüne Kugeln) auf Ru(0001) (graue Kugeln), sowie STM-Abbildungen der chemisorbierten Phasen. Geänderte Abbildung nach [50]

Erhöht man die angebotene Sauerstoffdosis auf ein Vielfaches bildet sich ab ca. 10^6 Langmuir in einem Temperaturfenster von 580 - 630 K ein dünnes Oberflächenoxid in

[110]-Orientierung, dessen Dicke mit steigender Sauerstoffdosis oder Temperatur variiert werden kann. [50, 56] Die Oxidation kann neben dem Anbieten von molekularem Sauerstoff auch mithilfe von Stickstoffdioxid oder atomarem Sauerstoff durchgeführt werden, wobei diese Methoden an dieser Stelle nur erwähnt werden sollen und für eine genauere Beschreibung und für die theoretischen Hintergründe zu diesen Oxidationsverfahren auf die Quellen [55, 57-60] verwiesen wird.

Da $\text{RuO}_2(110)$ eine rechteckige Einheitszelle besitzt, kann es nicht exakt mit der hexagonalen Symmetrie des $\text{Ru}(0001)$ -Substrats zur Deckung gebracht werden und wächst daher inkommensurat unter der Ausbildung dreier, chemisch äquivalenter Rotationsdomänen auf, die jeweils um 120° zueinander gedreht sind. Eine derartige, partiell mit Oxid bedeckte $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ist in Abbildung 4.2 zu sehen. In Abbildung 4.2. a ist ein Übersichts-STM-Scan mit einer Größe von $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ zu sehen. Die dunkle Fläche im unteren linken Quadranten entspricht einer (1×1) -Sauerstoffphase, während im Bereich A der Beginn der Oxidation des Substrats zu erkennen ist. Zwei der drei möglichen Domänen sind deutlich zu sehen und in Punkt B ist sehr deutlich die Rotation dieser beiden Domänen um 120° zueinander zu erkennen. Abbildung 4.2. b zeigt hingegen eine $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ große STM-Aufnahme einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche¹ mit einer eingezeichneten Einheitszelle. Die hellen Punkte sind hierbei die Sauerstoffbrückenreihen, während die dunklen Zwischenräume den 1f-cus-Ru-Atomreihen² entsprechen. Diese sind ebenfalls in Abbildung 4.2. c, einem Kugel-Stab-Modell der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, bei dem die jeweiligen Oberflächenspezies markiert sind.

Die zuvor beschriebenen Oxidflächen zeigen sich über weite Temperaturbereiche gegenüber Vakuum thermisch stabil. Oxidischer Sauerstoff verlässt erst ab Temperaturen von $T \approx 950 \text{ K}$ als molekularer Sauerstoff die Rutheniumoberfläche. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3 ein Thermodesorptionsspektrum (kurz: TD-Spektrum) gezeigt, bei welchem zusätzlich zu dem oxidischen Sauerstoff noch zwei auf den 1f-cus-Ru Plätzen („on-top-Plätze“) präparierbare molekulare bzw. atomare Sauerstoffspezies zu sehen sind, welche die Oxidoberfläche bereits bei Temperaturen von $T \approx 150 \text{ K}$ für den Fall des molekularen Sauerstoffs bzw. $T \approx 400 \text{ K}$ für den Fall des atomaren on-top Sauerstoffs verlassen. Weitere chemisorbierte Sauerstoffphasen, wie die

¹ Unter einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wird eine defekt- und adsorbatfreie RuO_2 -Oberfläche verstanden.

² 1f-cus = onefold coordinatively unsaturated

beschriebene $(1 \times 1)O$ - bzw. $(2 \times 1)O$ -Phasen, desorbieren hingegen erst bei Temperaturen oberhalb der Oxidzersetzungstemperatur zwischen 1 200-1 400 K. [49]

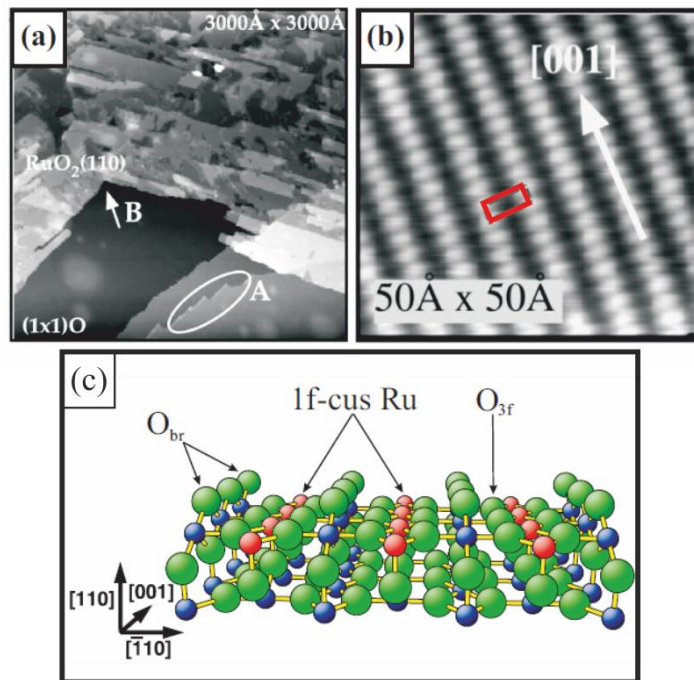


Abbildung 4.2: STM-Aufnahmen von $RuO_2(110)$ auf $Ru(0001)$. a) $3\,000\text{ \AA} \times 3\,000\text{ \AA}$ große STM-Übersichtsaufnahme. Erkennbar sind sowohl $RuO_2(110)$ -Inseln als auch Bereiche von chemisorbiertem, nicht-oxidischem Sauerstoff auf Ruthenium (dunkler Bereich). Bereich A zeigt die Region, in der das Oxidwachstum beginnt, Bereich B die Phasengrenze zweier Oxid-Domänen. b) $50\text{ \AA} \times 50\text{ \AA}$ große STM-Aufnahme der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ -Fläche mit eingezeichneter Einheitszelle. (Abbildungen aus [61] und [62])

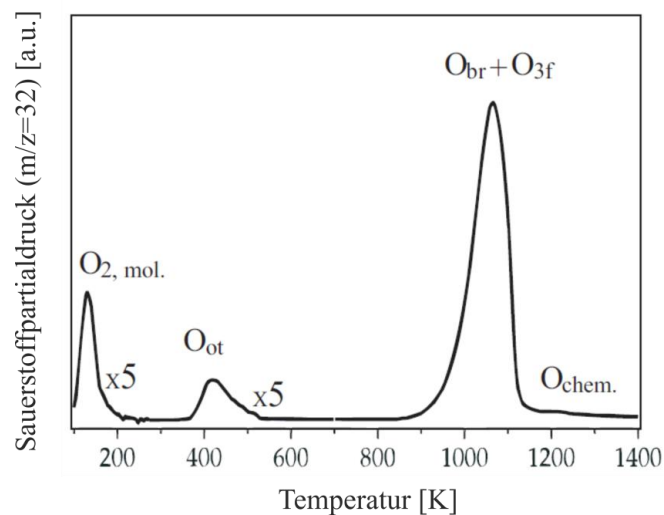


Abbildung 4.3: Thermodesorptionsspektrum der desorbierenden Sauerstoffspezies einer $RuO_2(110)$ - bzw. $Ru(0001)$ -Oberfläche. Neben von on-top-Position des Oxids desorbierendem Sauerstoff ($O_{2,mol.}$ und O_{ot}) verlässt der oxidische Sauerstoff bei ca. 1050 K die Oberfläche sowie weitere chemisorbierte Phasen zwischen 1 200-1 400 K. [nach 49]

Wird ein Oxid bei Temperaturen oberhalb 780 K präpariert, so kommt es zur Ausbildung einer vergleichsweise rauen Oxidphase, deren Ursprung nicht in einer etwaigen Zunahme der ‚Unordnung‘ auf der Oberfläche liegt. Im Vergleich zu einer flachen RuO₂(110)-Schicht verliert diese aufgeraute Phase stark an Aktivität. Assmann *et al.* untersuchten diese rauen Oxidschichten und deren strukturbedingte Deaktivierung mittels STM; die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 schematisch zusammengefasst dargestellt. [63, 64] Im oberen Teil sind die STM-Bilder einer bei 750 K präparierten Oxidschicht auf Ru(0001) zu sehen. Ab dieser Temperatur fängt das Oxid an, während des Aufwachsens pyramidale Strukturen auszubilden. Eine dieser Formationen ist hier in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen dargestellt. Bei einer Vergrößerung von 20 × 20 nm ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei diesen Facetten um ein Oxid in [100]-Orientierung handelt (Bereich B), welches zu einem Großteil eine c(2×2)-Rekonstruktion aufweist. Auch wenn die aus DFT-Rechnungen bestimmten Oberflächenenergien der volumenterminierten RuO₂(110)-Struktur mit 71 meV/Å² deutlich unter der einer RuO₂(100)-Struktur mit 87 meV/Å² liegen [65], so sind für die [100]-Orientierung aus UHV-Untersuchungen Rekonstruktionen bekannt, deren genaue Gestalt bisher jedoch noch nicht geklärt werden konnte. Eine solche Rekonstruktion, wie die in Abbildung 4.4 erkennbare c(2×2)-Struktur des [100]-orientierten Oxids, führt zu einer Verringerung der Oberflächenenergie, was sie gegenüber dem [110]-Oxid energetisch begünstigen könnte. [65, 66]

4.2 Rutheniumdioxid – Eigenschaften und Struktur

Ruthenium in seiner oxidischen Form als RuO₂ existiert in mehreren Formen unterschiedlicher Kristallinität und findet Einsatz in den verschiedensten Bereichen der Verfahrenstechnik. Als Oxidationskatalysator findet es bspw. Verwendung in der Umsetzung von Ammoniak, Alkoholen, Alkanen, Kohlenstoffmonoxid und bei der Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff im Deacon Prozess. [67] Ein weiteres Einsatzgebiet von RuO₂ besteht in der Verwendung als Elektrodenmaterial in der Elektrochemie für integrierte elektrische Systeme (z. B. Micro Electro-Mechanical Systeme) sowie bei der Produktion von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff. [8] Für einen tieferen Einblick in die Anwendungsbeispiele von RuO₂ finden sich in der Literatur mehrere Übersichtsartikel. [48-50]

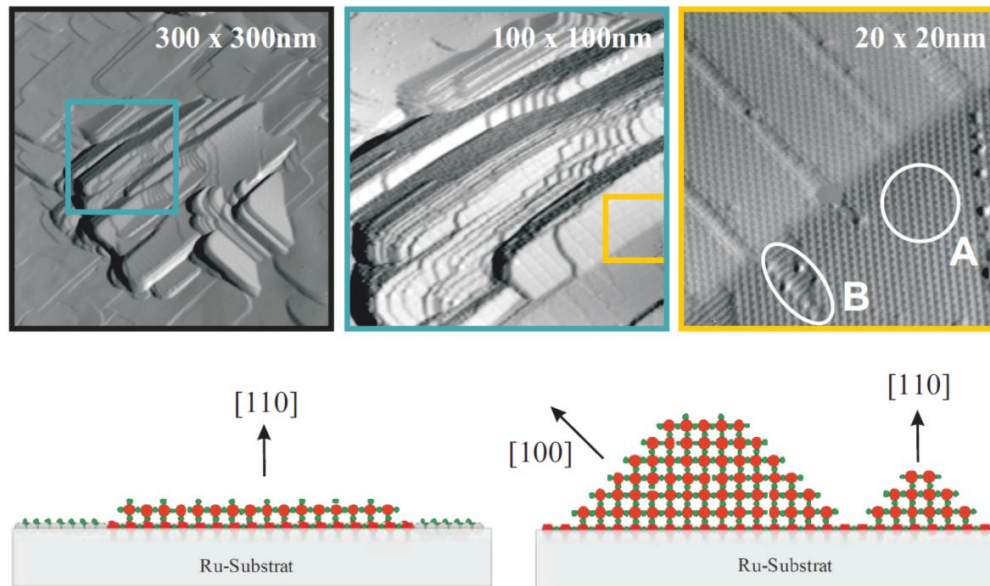


Abbildung 4.4: *Oben:* STM-Aufnahmen eines bei 750 K präparierten Oxids mit einer Größe von 300 nm × 300 nm, sowie jeweils vergrößerte Bereiche von 100 nm × 100 nm (blauer Kasten) bzw. 20 nm × 20 nm (gelber Kasten). Die pyramidalen Bereiche weisen eine [100]-Orientierung auf, welche zu einem Großteil zu einer c(2×2)-Phase rekonstruiert ist (Bereich A) und nur noch vereinzelt aus Bereichen des nichtrekonstruierten RuO₂(100) aufgebaut ist. [nach 63]
Unten: Schematische Darstellungen eines flachen Oxids (links), welches in einem Temperaturbereich von T = 600-700 K mit [110]-orientierten Terrassen präpariert worden ist. Rechts ist ein bei höheren Temperaturen von T = 700-850 K präpariertes Oxid zu erkennen. Aufgrund des Schichtdickenwachstums in [110]-Richtung überwiegt ab einer gewissen Höhe der Anteil der [100]-orientierten Facetten. [64]

Bei einkristallinem Rutheniumdioxid handelt es sich um einen metallischen Leiter mit einer elektronischen Leitfähigkeit σ von 10^4 - 10^5 S cm⁻¹, welche also annähernd mit der von Kupfer ($\sigma = 6 \cdot 10^5$ S cm⁻¹) vergleichbar ist. [8] Auch wenn die Leitfähigkeit polykristallinen Rutheniumdioxids mit 10^2 - 10^3 S cm⁻¹ um ca. 1-2 Größenordnungen unter der von einkristallinem liegt, ist sie dennoch vergleichsweise hoch und somit von großem Interesse für die elektrochemische Industrie. [8, 12, 68] Im Vergleich zum hydratisierten RuO₂ (wasserhaltige Form des RuO₂) besitzt kristallines RuO₂ eine sehr niedrige spezifische Kapazität von 0,75 F g⁻¹, sodass es nicht als Ladungsspeicherungsmaterial genutzt werden kann. [12, 69] Die spezifische Kapazität von RuO₂ ist abhängig vom H₂O-Gehalt und maximal in der hydratisierten Form RuO₂·0,5H₂O, worauf im weiteren Verlauf des vorliegenden Kapitels noch näher eingegangen wird. [9, 11, 12, 68-70]

Kristallines RuO₂ liegt in der Rutilstruktur vor und besteht aus RuO₆-Oktaedern, welche zu dreidimensionalen Ketten verknüpft sind. In einem RuO₆-Oktaeder sind vier

äquatoriale Sauerstoffionen $1,984 \text{ \AA}$ und zwei axiale Sauerstoffionen $1,942 \text{ \AA}$ von dem zentralen Ru^{4+} entfernt. Entlang der c -Achse (Abbildung 4.5 rechts) werden zwei Nachbaroktaeder über zwei Sauerstoffatome verknüpft. Der Ru-Ru-Abstand der benachbarten Oktaeder entlang der c -Achse beträgt dabei $3,107 \text{ \AA}$. Jede Oktaederkette ist jeweils über ihre Sauerstoffatome mit zwei anderen Nachbarketten verknüpft, wodurch das dreidimensionale Kristallgitter gebildet wird. Die Ru-Ru-Abstände entlang der Oktaederketten betragen dabei $3,535 \text{ \AA}$. [12]

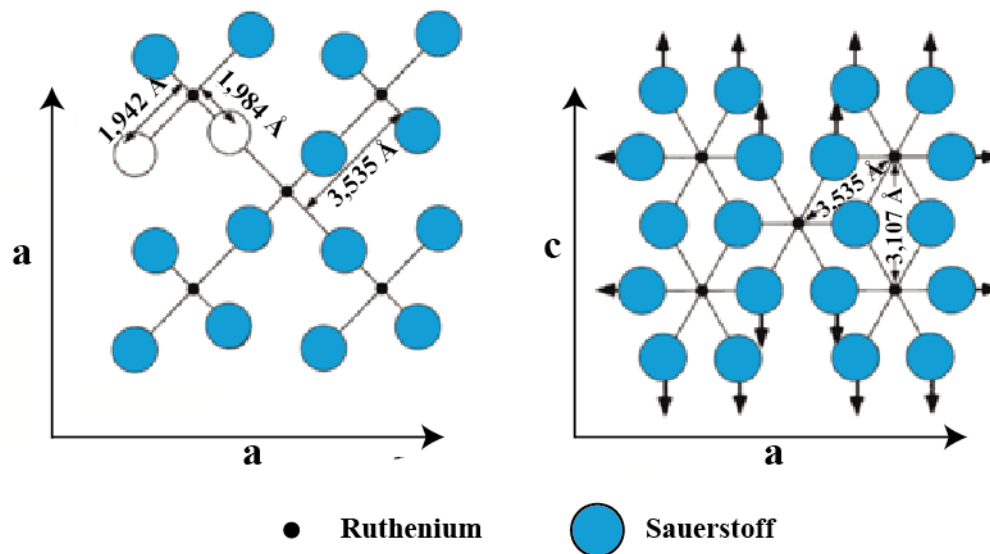


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von RuO_2 ; zu erkennen ist die Verknüpfung der Oktaederketten in a - a -Ebene (links) sowie in der c - a -Ebene (rechts). [nach 12]

Die metallische Leitfähigkeit des Rutheniumdioxids kann anhand des Molekülorbital-schemas erläutert werden, wie in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Das partiell besetzte Leitungsband wird hauptsächlich von den Ru-4d Orbitalen gebildet und ist von dem besetzten Sauerstoff 2s-2p-Band getrennt. Im unteren Bereich des Leitungsbands existieren dichte Zustände mit t_{2g} -Charakter, welche für die metallische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Das t_{2g} -Subband, die Orbitale mit dem geringsten Energieniveau (hier: $(d_{yz}, d_{x^2-y^2})$), wird stark von d - d Wechselwirkungen entlang der c -Achse beeinflusst. Die Breite des e_g -Subbands, die Orbitale mit der höchsten Energie, kann durch Kovalenzeffekte beeinflusst werden. Zu diesen Effekten zählen die Reduktion inter-elektronischer Abstoßung am Metallzentrum sowie die Delokalisierung der Elektronendichte von den d -Orbitalen des Metalls hin zu den Liganden, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte an den Liganden und somit mit einer Schwächung der Intraligandbindungen einhergehen kann.

Ist der Ladungstransport eines Oxids rein elektronischer Natur und nicht ionisch (die Ladungsträger sind also Elektronen und keine Ionen bzw. Protonen), kann man für das Oxid ein hohes Maß an Kristallinität mit einer kaum vorhandenen Zahl an Fehlstellen vorhersagen. Im Falle von RuO_2 nimmt die Ladungs- bzw. Energiespeicherfähigkeit beim Induzieren einer gewissen Unordnung auf der Oberfläche oder im Volumen zu. Dies kann z. B. durch das Einbringen von Wasser in das Kristallgitter erzielt werden, wie es bei hydratisiertem Rutheniumdioxid $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ der Fall ist, das neben der metallischen Leitfähigkeit aufgrund des Kristallwassers noch zusätzlich Protonenleitfähigkeit besitzt.

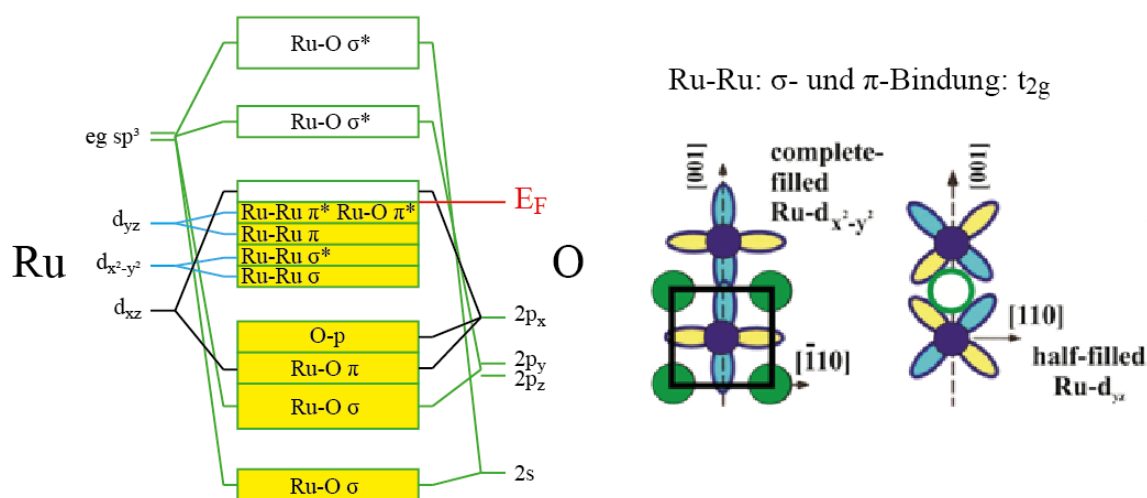


Abbildung 4.6: MO-Schema von RuO_2 (links) und schematische Darstellung der Orbitale des t_{2g} Subbands (rechts). [nach 52]

4.3 Präparation des hydratisierten Rutheniumdioxids

Eine spezielle Form des Rutheniumdioxids ist die des hydratisierten Oxids $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Besitzt das reine Oxid lediglich eine sehr geringe niedrige spezifische Kapazität von $0,75 \text{ Fg}^{-1}$, so erhöht sich diese bereits ab einem Wasseranteil von $\text{RuO}_2 \cdot 0,03\text{H}_2\text{O}$ um ein Vielfaches und erreicht ein Maximum bei einem Kristallwasseranteil von ca. 50 % ($\text{RuO}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$) mit ungefähr $720\text{-}900 \text{ Fg}^{-1}$. [9] Demgemäß ist es sehr interessant als Material für Superkondensatoren zur Speicherung elektrischer Ladung. Eng verknüpft mit dieser Speicherfähigkeit weisen RuO_2 -Hydrate auch exzellente katalytische Eigenschaften in der oxidativen Dehydrierung von Alkoholen auf. [9] Für die Suche und Entwicklung neuartiger und effizienter Materialien zur Ladungsspeicherung auf Basis von Metalloxiden stellen Modellsysteme der RuO_2 -Hydrate eine hervorragende Basis dar.

Die Synthese des pulverförmigen hydratisierten Rutheniumdioxids ist sehr vielseitig. Sie reicht von Verfahren, wie der thermischen Zersetzung, über Sol-Gel Verfahren, Elektrospray-Abscheidung (ESD), chemische Badabscheidung (CBD) bis hin zur elektrochemischen Abscheidung. Ein guter Überblick über die unterschiedlichen Verfahren ist im Übersichtsartikel [14] zu finden. Da all diesen Verfahren die Synthese pulverförmiger Proben zugrunde liegt und somit bereits als weit entfernt von den Eigenschaften und der Simplizität eines Modellsystems einzuordnen sind, sollen die mit diesen Proben gesammelten Erkenntnisse auf das in dieser Arbeit entwickelte Modellsystem übertragen werden, um somit einen allgemeingültigen Oxidationsmechanismus für Modell- und Realsysteme entwickeln zu können.

Ausgangspunkt bei der Präparation des hydratisierten Rutheniumdioxids in der vorliegenden Arbeit ist ein wohl definierter Ru(0001)-Einkristall, welcher mittels chronoamperometrischer Experimente bei Potentialen jenseits der Sauerstoffevolutionsreaktion (kurz OER) von 1,35 V (vs. SHE) für eine vorgegebene Zeit oxidiert wird. Laut Literatur entsteht bei der elektrochemischen Oxidation einer einkristallinen Ru(0001)-Oberfläche eine Mischung aus unterschiedlichen RuO₂-Hydrat Spezies, wie Ru-O-Ru, Ru-OH₂ und Ru-OH. [74, 75] Betrachtet man das in Abbildung 4.7 dargestellte Pourbaix-Diagramm von Ruthenium erkennt man den Zusammenhang zwischen angelegtem Potential und der sich elektrochemisch bildenden Spezies. [73]

Überdies hinaus konnten Lin *et al.* über ex-situ-LEED- bzw. RHEED-Messungen bereits bei geringeren anodischen Potentialen die Ausbildung unterschiedlicher, geordneter Sauerstoffüberstrukturen auf der Ru(0001)-Oberfläche beobachten, welche in den Zyklovoltammogrammen in Abbildung 4.8 markiert sind.

So können je nach angelegtem Potential unterschiedliche Sauerstoffadsorbatstrukturen auf der Oberfläche gezielt gebildet werden – bis hin zu einer geordneten (1×1)-Überstruktur kurz vor der Sauerstoffevolutionsreaktion und der damit einhergehenden Oxidation der Oberfläche. Die genaue Natur der oxidischen Sauerstoffspezies konnte von Lin *et al.* nicht bestimmt werden. Bemerkenswert an diesen Ergebnissen ist, dass bis auf die (3×1)-Phase alle Phasen auch bei der Gasphasenoxidation unter UHV-Bedingungen beobachtet werden konnten. Lin *et al.* gehen davon aus, dass die (1×1)-Überstruktur aus

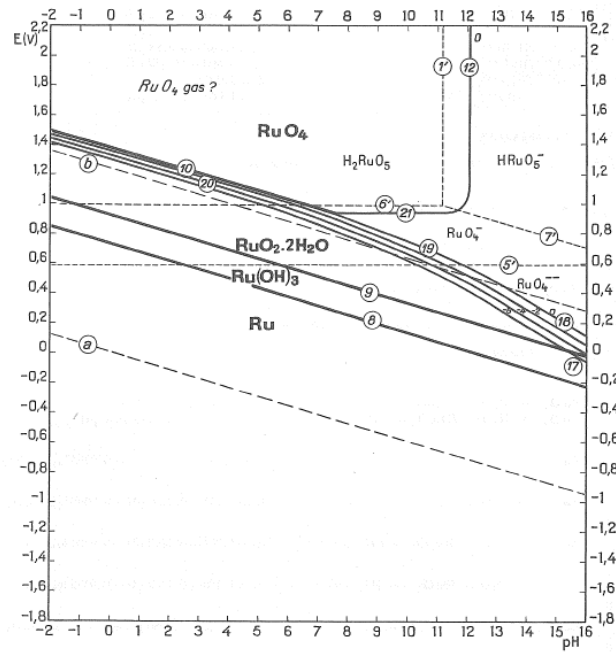


Abbildung 4.7: Pourbaix Diagramm von Ruthenium. Es sind jeweils die thermodynamisch stabilen Phasen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der angelegten Spannung dargestellt. [73]

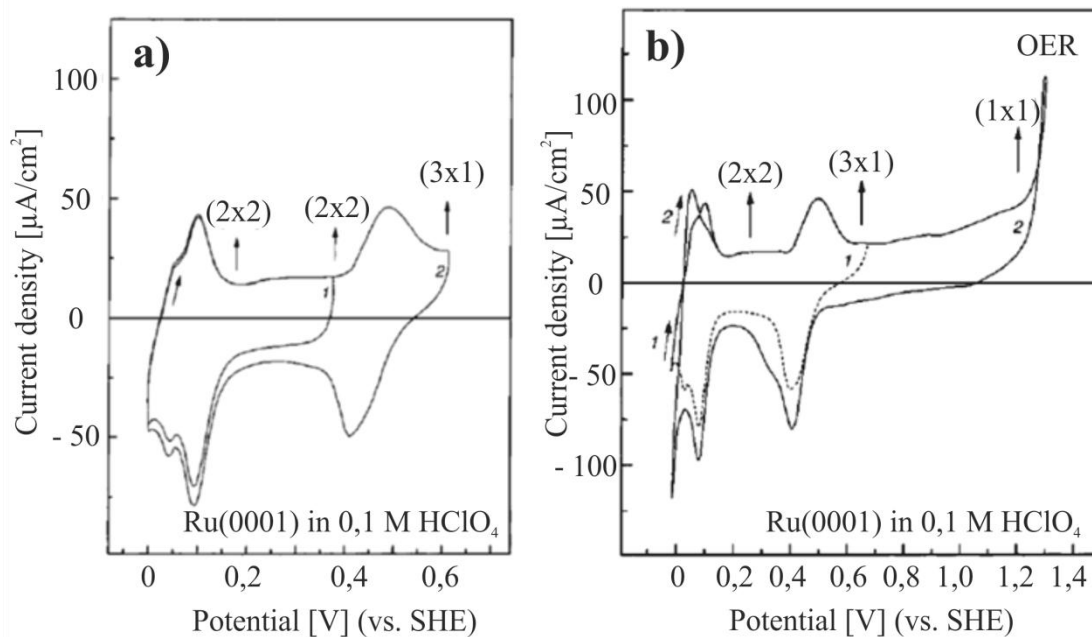


Abbildung 4.8: Zyklovoltammogramme der Ru(0001)-Elektrode in einer 0,1 M HClO_4 Elektrolytlösung mit den entsprechenden Überstrukturen, die während der Elektrooxidation beobachtet und zugeordnet werden können. Anodisches Potentiallimit in (A) ist 0,63 V und in (B) 1,32 V. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt bei beiden Messungen $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. [nach 74]

O- bzw. OH-Adsorbaten analog der (1×1)-Überstruktur des Sauerstoff in der Gasphasenoxidation einen Precursor für den Oxidbildungsprozess darstellt. [74] Lin *et al.* zeigten außerdem, dass nach einer elektrochemischen Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche bei 1,33 V (vs. SHE) für zwei Minuten kein geordnetes Oxid auf der Probe mittels RHEED- oder LEED-Messungen erkennbar waren. Erst nach einem Heizschritt der Probe auf 530 °C für fünf Minuten unter UHV-Bedingungen wurden scharfe Beugungsreflexe im RHEED-Bild erkennbar, wie sie in Abbildung 4.9 (links) zu sehen sind. Diese Reflexe konnten mithilfe der Gittervektoren einer RuO₂(100)-Einheitszelle eindeutig diesem Oxid zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.9).

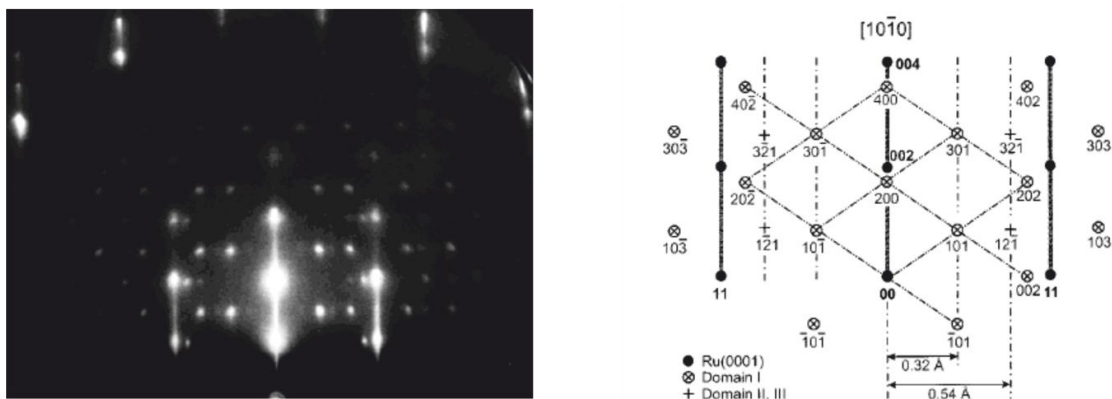


Abbildung 4.9: links: RHEED-Bild einer elektrochemisch präparierten Ru(0001)-Oberfläche nach einem Heizschritt auf 530°C unter UHV-Bedingungen entlang des $[10\bar{1}0]$ -Azimuthen. Das Beugungsbild zeigt zusätzliche 3D-Reflexe des RuO₂(100)-Oxides. Rechts: Schematische Zuordnung der RHEED-Reflexe für ein Oxid mit $[100]$ -Ausrichtung auf Ru(0001). [74]

Vukmirovic *et al.* untersuchten die elektrochemische Oxidation eines Ru(0001)-Einkristalls mittels in-situ-EC-STM-Experimenten und bestätigen die Ergebnisse von Lin *et al.*, dass dreidimensionale Cluster nach einer elektrochemischen Oxidation auf der Ru(0001)-Oberfläche wachsen. [74, 75]

Vukmirovic *et al.* verwendeten dabei als Elektrolyten eine 0,05 M H₂SO₄-Lösung. [75] Wie in Abbildung 4.10 links zu erkennen ist, ist der Verlauf des Zyklovoltammogramms der Oxidation des Ru(0001)-Einkristalls vergleichbar mit denen von Lin *et al.* mit einer 0,1 M HClO₄-Elektrolytlösung. [74] Die EC-STM Aufnahmen in Abbildung 4.10 zeigen, dass bei einem angelegten Potential von 1,00 V (vs. SHE) die Terrassen der Ru(0001)-Oberfläche vollständig mit einer (1×1)-Überstruktur bedeckt sind (Abb. 4.10 a), wie von Lin *et al.* auch mittels LEED und RHEED beobachtet werden konnte. [74, 75]

Vukmirovic *et al.* deuten diese als eine Überstruktur mit OH- anstatt O-, wie sie von Wang *et al.* als solche bei 1,00 V vorgeschlagen wird. [72, 75] Mit Erhöhung des Potentials auf 1,16 V (vs. SHE) beginnen die Stufenkanten anzurauen und es bilden sich dreidimensionale Cluster (Abb. 4.10 b), die von Lin *et al.* mit RHEED erst nach einem Heizschritt auf ca. 530°C beobachtet werden konnten. [74] Auffällig ist, dass die Cluster sich ausschließlich an den Stufenkanten gebildet haben. Bei einer Spannung von 1,26 V ist ein Abbau der Stufenkanten deutlich an deren Rauigkeit zu erkennen (Abb. 4.10 c). Zusätzlich ist die Anzahl der Cluster deutlich gestiegen und sie sind auch auf den Terrassen der Oberfläche zu finden. Bei einem angelegten Potential von 1,35 V ist schlussendlich annähernd die gesamte Oberfläche mit Clustern bedeckt (Abb. 4.10 d). [75]

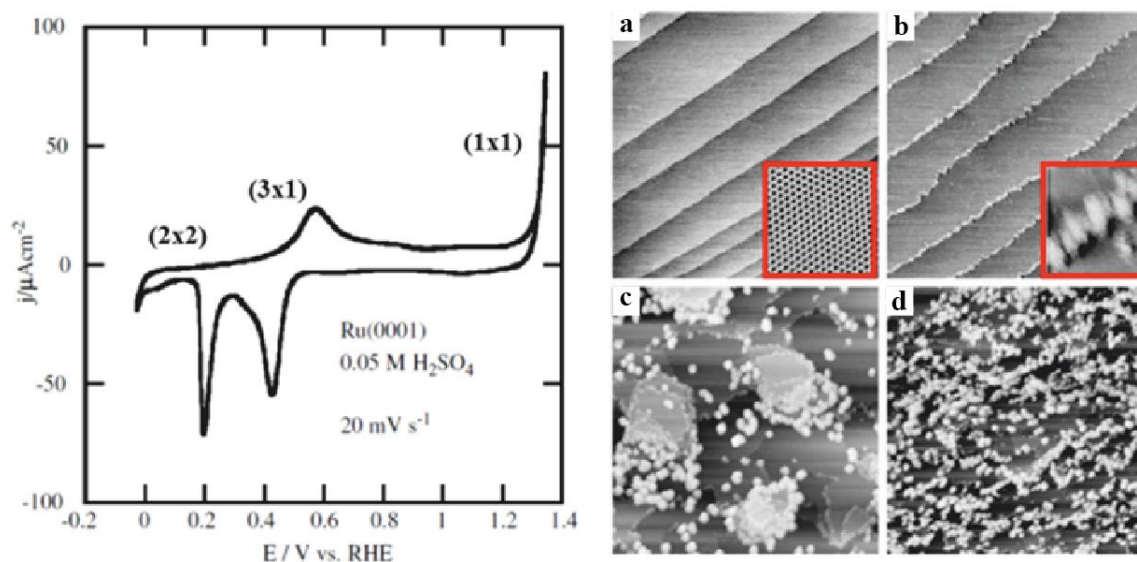


Abbildung 4.10: links) Zyklovoltammogramm der Ru(0001)-Oberfläche mit den entsprechenden Überstrukturen. Abbildungen a-d zeigen die EC-STM Aufnahmen der elektrochemischen Oxidation in einer $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei verschiedenen Potentialen der Elektrode: (a) 1,00 V, (b) 1,16 V, (c) 1,27 V und (d) 1,35 V vs. SHE. Die Abbildungen zeigen die Veränderung der Ru(0001)-Oberfläche während der elektrochemischen Oxidation bei steigendem Elektrodenpotential. [nach 75]

Wie von Lin *et al.* angenommen wurde, existiert ein Precursor, der für die Clusterbildung verantwortlich ist. [74] Die EC-STM Aufnahmen bei 1,16 V zeigen zudem, dass dieser Precursor mobil sein muss, damit die Clusterbildung auf den Terrassen ablaufen kann. Die Aufrauung der Stufenkanten ist ein Indiz dafür, dass das Ruthenium, welches für die Clusterbildung verwendet wird, zunächst von den Stufenkanten abgebaut und auf den Terrassen wieder angelagert wird. [75] Es findet somit ein Materialtransport von den

Stufenkanten zu den Terrassen hin statt. Dieser Materialtransport findet über die mobile Spezies statt, die eine Ru-O₂-, Ru-OH- oder Ru-OH₂-artige Spezies sein kann. Die genaue Zusammensetzung dieser Spezies ist noch unbekannt. [74, 75] In der Gasphasenoxidation ist ein ähnlicher Mechanismus aufzufinden. Dort findet die Clusterbildung ebenfalls an den Stufenkanten statt und das Oxid wächst entlang der Stufenkanten zweidimensional zu den Terrassen hin auf. Dies findet ebenfalls über einen Precursor statt, dessen Zusammensetzung unbekannt ist. [76]

4.4 Struktur und Eigenschaften des hydratisierten Rutheniumdioxids

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Struktur und der Eigenschaften hydratisierten Rutheniumdioxids von unterschiedlichen Parametern beschrieben. Es gilt zu beachten, dass die vorgestellten Messungen aus der Literatur an pulverförmigen Proben durchgeführt worden sind.

Die Fernordnung des hydratisierten Oxids ist im Vergleich zu der des wasserfreien RuO₂ sehr inhomogen. Der Grund hierfür liegt an der Zusammensetzung von RuO₂·xH₂O aus rutilartigen RuO₂-Nanokristallen bzw. Clustern, die umgeben sind von Wasser. Dabei kann das Wasser auf den RuO₂ Nanokristallen als so genanntes ‚structural water‘ in OH-, OH₂-, oder OH₃-Gruppen an deren Oberfläche gebunden sein. [9, 11]

Die Bindung des Wassers an die RuO₂-Oberfläche kann nach Sugimoto *et al.* hierbei auf zwei unterschiedlichen Wegen geschehen. Zum einen kann das Wasser über die Sauerstoffatome chemisch an das Oxid binden, wobei die O-H-Bindungen des Wassers erhalten bleiben. [78] Dies wurde bereits vor Sugimoto von Hu *et al.* postuliert, welche die chemisorbierte wässrige Phase mittels XPS untersucht hatten und feststellen konnten, dass das Wassersignal mit zunehmender Heiztemperatur abnahm und eine Verbreiterung des O1s-Signals zu beobachten war. Dies ist über die Zunahme der RuO₂-Partikelgröße bei steigenden Temperaturen zu erklären und der damit einhergehenden Abnahme an Adsorptionsplätzen an den kristallinen RuO₂-Bereichen. [77] Eine weitere Möglichkeit der Integration des Kristallwassers in die kristalline Oxid-Struktur ist die Physisorption innerhalb der Mikroporenvolumina und wurde von Kim *et al.* auf der Basis von XPS-Untersuchungen einer RuO₂(110)-Oberfläche postuliert [66]. Sie konnten zeigen, dass RuO₂ eine hohe Affinität zu Wasser besitzt. Bei mehrstündigem Verbleib der gereinigten

Probe unter UHV-Bedingungen konnten an der RuO_2 -Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle beobachtet werden, was zu einer Verbeitung des O-1s Signals führte, wobei diese nach Erhitzen der Probe auf 425 °C (bei $p(\text{O}_2)=5\cdot 10^{-6}\text{ mbar}$) rückläufig war. [71]

Das im $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ enthaltene Kristallwasser hat zudem starken Einfluss auf Größe und Struktur der RuO_2 -Nanokristalle. So beobachteten Dmowski *et al.* die lokalen und mittleren Reichweiten-Strukturen mittels Atomic Pair-Density Function Analysis (kurz: PDF) für Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten. [11] Sie konnten zeigen, dass trotz großer Konzentrationen an Wasser stets eine definierte Ordnung in Form von Nanokristalliten vorhanden ist. [11] Die lokale Struktur der Nanokristallite wurde zusätzlich mit *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) sowie *X-ray absorption near-edge structure spectroscopy* (XANES) untersucht und es konnte eine mit steigendem Wassergehalt zunehmende Verzerrung der RuO_6 -Oktaeder beobachtet werden (Abbildung 4.11). [11, 12, 68]

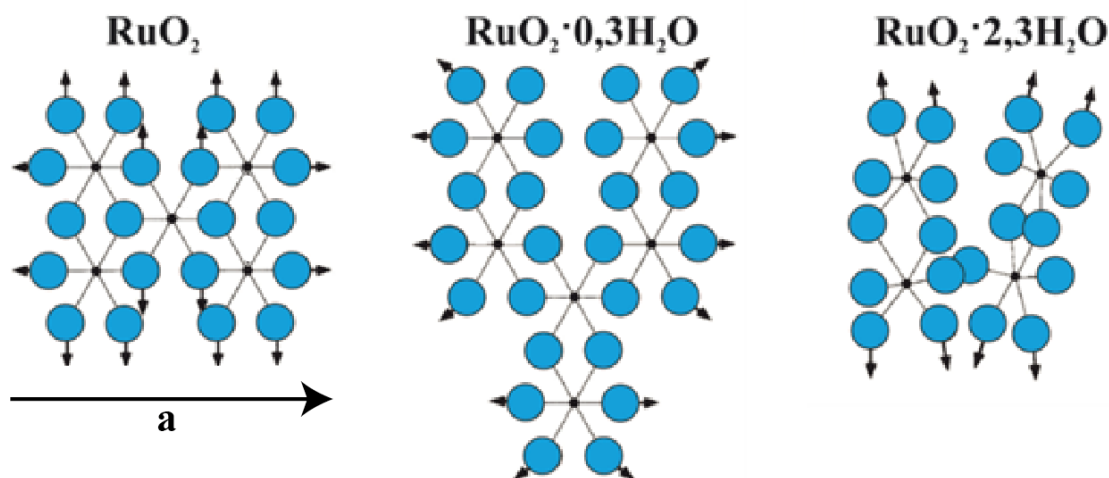


Abbildung 4.11: Darstellung der strukturellen Änderung entlang der *a*-Achse bei abnehmendem Wassergehalt in $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (von links nach rechts). [nach 12]

Obwohl die dreidimensionale Verknüpfung bei einem hohen Wassergehalt im hydratisierten Rutheniumdioxid von $x = 2,3$ durch das Wasser verhindert wird und $\text{RuO}_2\cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ amorph ist, enthält es immer noch Oligomere aus RuO_6 -Oktaedern, welche ungeordnet verknüpft sind. Diese Oktaeder werden bei Abnahme des Wassergehalts im $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ zunehmend geordneter und besser verknüpft. Ausgehend von einer Probe mit einem hohen Wassergehalt korrelierten Dmowski *et al.* die Abnahme des Wassers mit der

jeweiligen Temperatur nach einem Heizen der Probe und beobachteten zeitgleich das Verhalten der spezifischen Kapazität nach jedem Heizschritt für die jeweilige Probenzusammensetzung. Die Ergebnisse dieser Studien sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst. [11]

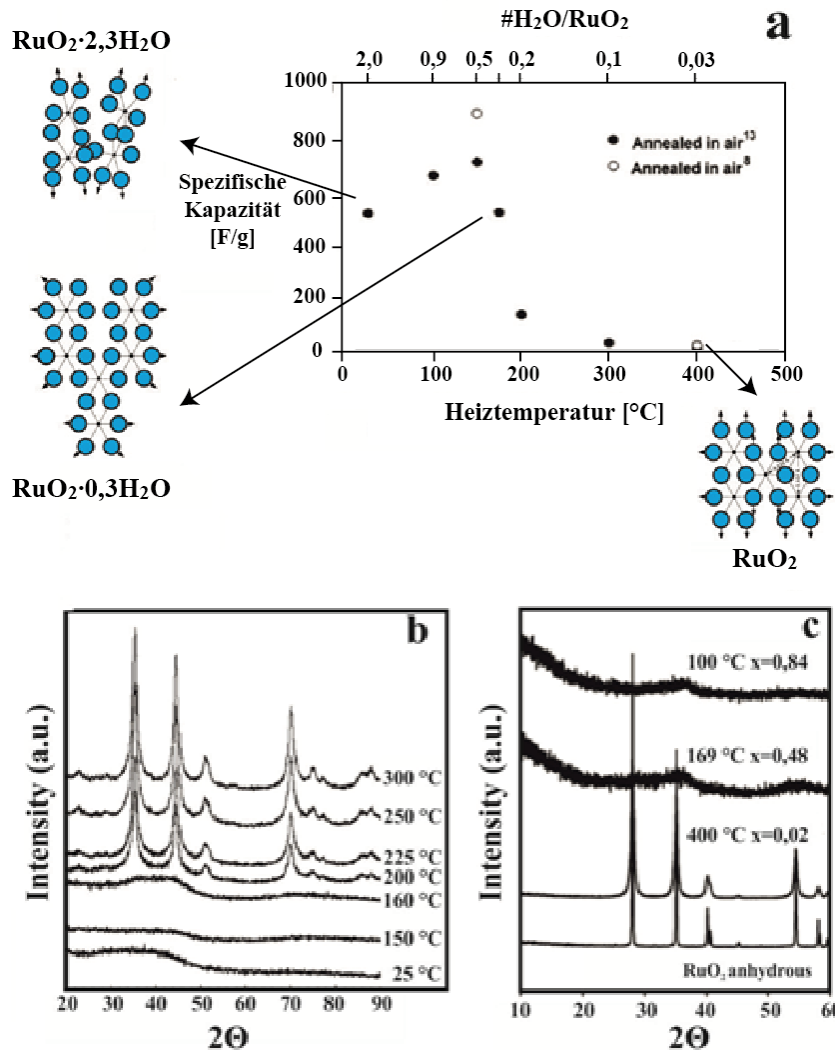


Abbildung 4.12: (a) Abhängigkeit der spezifischen Kapazität vom Wassergehalt der Probe [nach 12] (b) Röntgendiffraktogramm der RuO₂·xH₂O-Probe bei verschiedenen Temperaturen [nach 71] (c) Röntgendiffraktogramm der RuO₂·xH₂O-Probe bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit dem Diffraktogramm des wasserfreien RuO₂. [nach 11]

Bemerkenswert ist bei diesen Ergebnissen, dass die spezifischen Kapazitäten für RuO₂·2,3H₂O und RuO₂·0,29H₂O mit jeweils ca. 600 F/g nahezu identisch sind. Dies liegt an einem gegenläufigen Trend im Protonen-/Elektronen-Transport. Nimmt die spezifische Kapazität mit zunehmendem Wassergehalt und der dadurch induzierten Protonenleitfähigkeit bis zu einem Wasseranteil von $x \approx 0,4-0,5$ zu, nehmen gleichzeitig

die möglichen Wege eines Elektronentransports ab. Um ein Maximum in der spezifischen Kapazität des hydratisierten Rutheniumdioxids zu erhalten, wird insofern eine höhere Zahl verbundener RuO_6 -Oktaeder benötigt, als es in $\text{RuO}_2 \cdot 2,32\text{H}_2\text{O}$ der Fall ist, sowie ein höherer Wassergehalt, als er in $\text{RuO}_2 \cdot 0,29\text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist, und wird dementsprechend maximal, wenn Ionen- und Elektronentransporte in der Struktur ausgeglichen sind, wie in Abbildung 4.13 vereinfacht von McKeown (rechts) bzw. Dmowski (links) dargestellt.

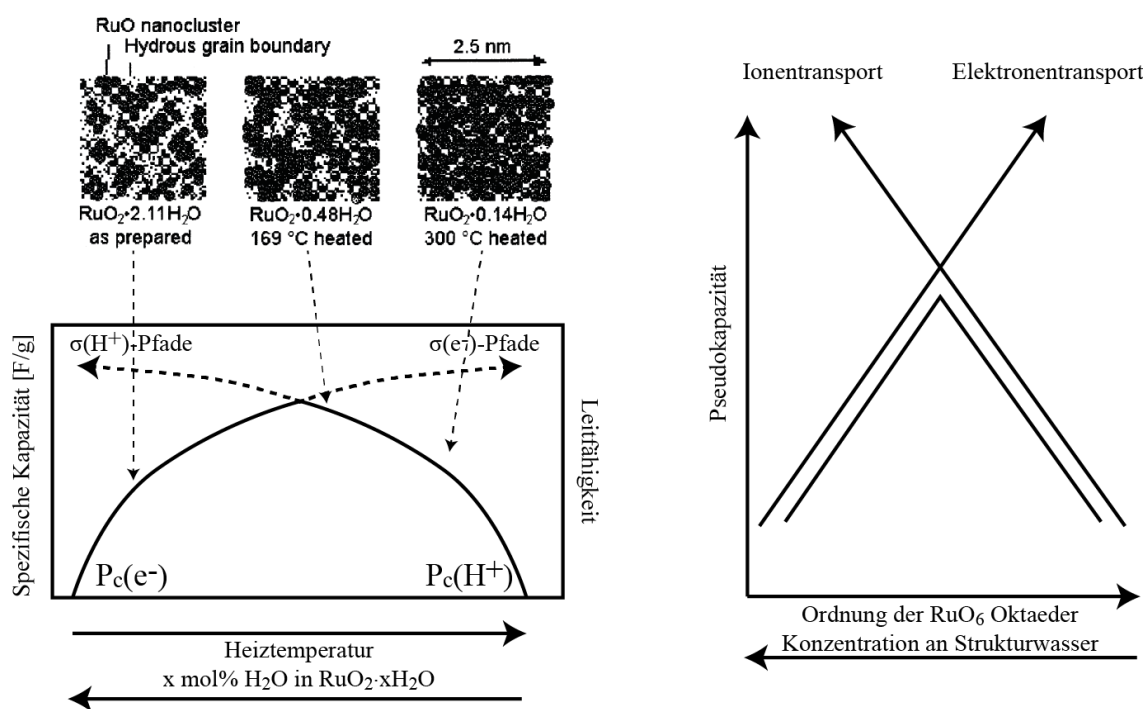


Abbildung 4.13: Links: Die spezifische Kapazität für $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2,11$, $x = 0,48$, $x = 0,14$) ist hier als Funktion des Wassergehalts in der Struktur und der Heiztemperatur aufgetragen. Die Menge an Ladung, die in dem Material gespeichert ist, ist keine monotone Funktion des Wassergehalts, wie in der Abbildung links und rechts (siehe Pfeile) zu erkennen ist. [nach 12]
Rechts: Die Grafik zeigt, dass die Pseudokapazität einen Maximalwert annimmt, wenn der Transport von Elektronen und Protonen in der Struktur ausgeglichen ist. Außerdem nimmt die Ordnung der RuO_6 -Oktaeder mit der Abnahme des Wassergehalts zu. [nach 11]

Die hohe spezifische Kapazität von $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hängt von einer Vielzahl diverser Variablen ab, wie dem Wassergehalt der Probe, der Zusammensetzung und Struktur sowie der Kristallinität. An all diese Faktoren ist die Fähigkeit der Probe geknüpft, auf einen ionischen und/oder einen elektronischen Ladungstransfer zurückgreifen zu können. Wie bereits in Abbildung 4.13 verdeutlicht worden ist, ist die spezifische Kapazität am höchsten bei einem ausgeglichenen Verhältnis zwischen Elektronen- und Ionen-transport

innerhalb der Probe ($\sigma(e^-) \sim \sigma(H^+)$). Dies wird auch bei der Betrachtung der aus der Literatur zusammengetragenen Eigenschaften des hydrierten Rutheniumdioxids in Abhängigkeit zum jeweiligen Wassergehalt deutlich.

Da die Ladungsspeicherung gemäß Gl. 4.1 durch die Inkarnation eines Protons und gleichzeitiger Aufnahme eines Elektrons an die RuO_2 -Oberfläche stattfindet, man also dem entsprechend die Protonenleitfähigkeit des, im hydratisierten Rutheniumdioxids enthaltenen Wassers sowie die elektrische Leitfähigkeit des Oxids selber benötigt, kann dieser Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Spezifischerkapazität beobachtet werden.

Tabelle 4.1: Übersicht der Eigenschaften von $RuO_2 \cdot xH_2O$ mit verschiedenem Wassergehalt [9, 11, 12, 68]

Probe	Struktur (XRD)	Struktur (EXAFS, XANES)	Spezifische Kapazität [$F g^{-1}$]	Leitfähigkeit $\sigma(e^-)$ vs. $\sigma(H^+)$
RuO_2	kristallin	Rutil-Struktur	0,75	$\sigma(e^-) \gg \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,03H_2O$	kristallin	Rutil-Struktur	19-29	$\sigma(e^-) > \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,14H_2O$	kristallin	Rutil-Struktur	-	$\sigma(e^-) > \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,2H_2O$	kristallin	Rutil-Struktur	200	$\sigma(e^-) > \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,29H_2O$	kristallin	rutilartig, keine richtig geordnete long-range Struktur	ca. 600	$\sigma(e^-) > \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,3H_2O$	kristallin	rutilartig, keine richtig geordnete long-range Struktur	600-530	$\sigma(e^-) > \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,48H_2O$	kristallin, amorph	rutilartig	-	$\sigma(e^-) \sim \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,5H_2O$	kristallin, amorph	rutilartig	720-900	$\sigma(e^-) \sim \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 0,6H_2O$	kristallin, amorph	rutilartig	500	$\sigma(e^-) \sim \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 1H_2O$	kristallin, amorph	rutilartig	720	$\sigma(e^-) \sim \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 1,7H_2O$	amorph		500	$\sigma(e^-) < \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 2H_2O$	amorph	RuO_6 Oktaeder verzerrt, ungeordnete Oktaeder-Ketten	527	$\sigma(e^-) < \sigma(H^+)$
$RuO_2 \cdot 2,32H_2O$	amorph	RuO_6 Oktaeder verzerrt, ungeordnete Oktaeder-Ketten	ca. 600	$\sigma(e^-) < \sigma(H^+)$

Dmowski *et al.* erklären die hohe spezifische Kapazität mit dem Modell der parallel durchsickernden Leitungsmechanismen, in welchem die Konnektivität von Rutheniumdioxid und der wasserhaltigen Matrix die Elektronen- und Protonen- bzw. Ionenleitung im System kontrolliert. [11] Elektronenleitfähigkeit wird dabei durch RuO₂-Nanokristalle unterstützt, während die Protonenleitfähigkeit durch die Grenze zwischen den Nanokristalliten in der hydratisierten Phase gewährleistet wird. Aufgrund der dispersiven Natur der Nanokompositstruktur müssen getrennte Perkolationspfade zwischen den RuO₂-Nanokristallen und der hydratisierten Phase vorhanden sein, um Wege für die Elektronen- und Protonenleitfähigkeit auf langen Strecken bieten zu können.

Verringert man also den Wassergehalt der Probe von $x = 2,3$ durch einen Heizschritt auf 150 °C auf $x \approx 0,5$, so bilden sich mehr wasserfreie RuO₂-Domänen, was zu einer Abnahme der möglichen Protonenleitungspfade durch die Probe und gleichzeitig einer Zunahme der Elektronenleitungspfade führt. Sind die RuO₂-Nanokristalle durch die wasserhaltigen Grenzen elektronisch isoliert und nicht in einem Perkolationspfad miteinander verbunden, so können diese Bereiche des RuO₂·xH₂O nicht zur spezifischen Kapazität beitragen.

4.5 Pseudokapazitive Eigenschaften des hydratisierten RuO₂ (faradaysche Kapazität)

Wurde im vorangegangenen Kapitel das Augenmerk auf die spezifischen Kapazitäten unterschiedlicher RuO₂·xH₂O Proben sowie deren jeweils vom Wassergehalt abhängige lokale Struktur gelegt, betrachten wir in diesem Kapitel die Feinstruktur sowie die Ursprünge der Pseudokapazität bzw. faradayschen Kapazität einer solchen Probe.

Ungeachtet verschiedener Studien über RuO₂·xH₂O konnte die Herkunft der Pseudokapazität (faradayschen Kapazität) bis heute nicht eindeutig geklärt werden. Erst SAXS-Studien (SAXS = Small-Angle X-ray Scattering, Kleinwinkelröntgenstreuung) von Yoshida *et al.* gaben Aufschluss über die Nanostruktur und somit bestätigten somit zusätzlich den Ursprung der Pseudokapazität im Zusammenhang mit der Struktur und dem Wassergehalt der hydratisierten Rutheniumdioxid-Phase. [9]

Hierzu wurden zunächst experimentell die gravimetrischen Kapazitäten C_{Exp} ³ mithilfe von Lade-/Entlademessungen bei konstanten Strömen I der Proben nach jeweils unterschiedlichen Heizschritten bestimmt. Hierbei konnte ein Maximum der Kapazität nach einem Heizschritt auf 130 °C festgestellt werden, wie Abbildung 4.14 zeigt. [9]

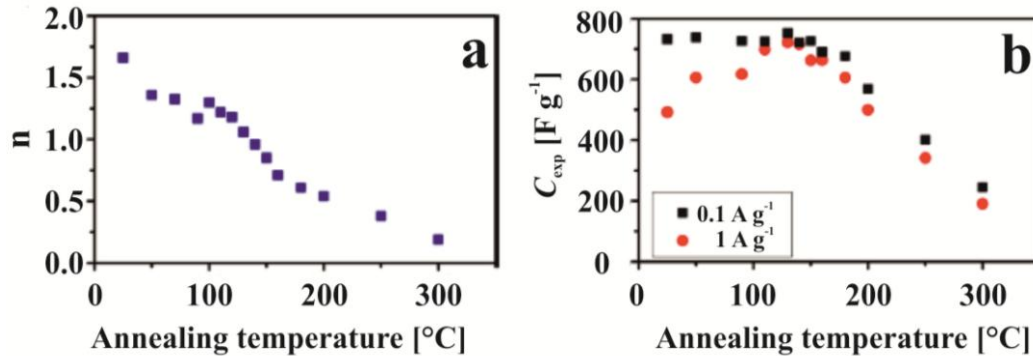


Abbildung 4.14: (a) Abhängigkeit des Wassergehalts (n) der Probe von der Temperatur. Der Wassergehalt der Probe nimmt bei Erhöhung der Temperatur nahezu linear ab. (b) Abhängigkeit der gravimetrischen Kapazität (bei konstantem Strom pro Masse) von der Temperatur. [9]

Anhand dieser Beobachtungen schlossen Yoshida *et al.* darauf, dass der Ursprung der Pseudokapazität ein Oberflächenphänomen ist und somit die Fläche und Anzahl an RuO₂-Nanodomänen, die zugänglich für Protonen sind, einen entscheidenden Faktor für die spezifische Kapazität darstellen. [9]

Durch die Arbeiten von Sugimoto *et al.* war bekannt, dass wasserhaltiges und -freies Rutheniumdioxid aus kleinen Primärpartikeln besteht, welche in größere Sekundärpartikel agglomerieren, wobei die Größe der Primärteilchen von der Aufheiztemperatur und damit einhergehend vom Wassergehalt der Probe abhängt. [78] Nach Yoshida *et al.* existieren in RuO₂·xH₂O Primärpartikel und ihre Agglomerate. Sie konnten mit ihren SAXS- und BET-Messungen zeigen, dass mit zunehmender Temperatur die RuO₂-Kristalldomänen in den Proben wachsen und sphärische Agglomerate mit einem Durchmesser von ca. 10 nm ($T = 300$ °C) bilden. Messungen bei Raumtemperatur und $T = 110$ °C deuten auf zwei Größenbereiche der RuO₂-Partikel in den Proben hin, die den Primärpartikeln und ihren Agglomeraten zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.15).

Die Agglomeration der RuO₂-Primärpartikel im SAXS-Spektrum wurde näher untersucht, um die Erkenntnisse aus den TEM-, XRD-, SAXS-Messungen zu bestätigen. [9] Dabei stellte sich heraus, dass unter einer Aufheiz-Temperatur von 140 °C eine erhebliche

³ Mit $C_{exp} = \frac{\Delta Q}{\Delta U \cdot m}$, $\left[\frac{F}{g} \right]$

Menge von Primärpartikeln auftritt und deren Agglomeration auf Temperaturen von 140-160 °C begrenzt ist (Abbildung 4.15 a). Zusätzlich zu SAXS und Lade-Entlade-Messungen wurden Stickstoff-Adsorptions- bzw. Desorptions-Isotherme aufgenommen, um die Struktur der $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Partikel zu verstehen. [9] Die BET-Oberfläche S_{BET} ist bei einer Aufheiz-Temperatur von 200 °C maximiert; dieser Trend unterscheidet sich

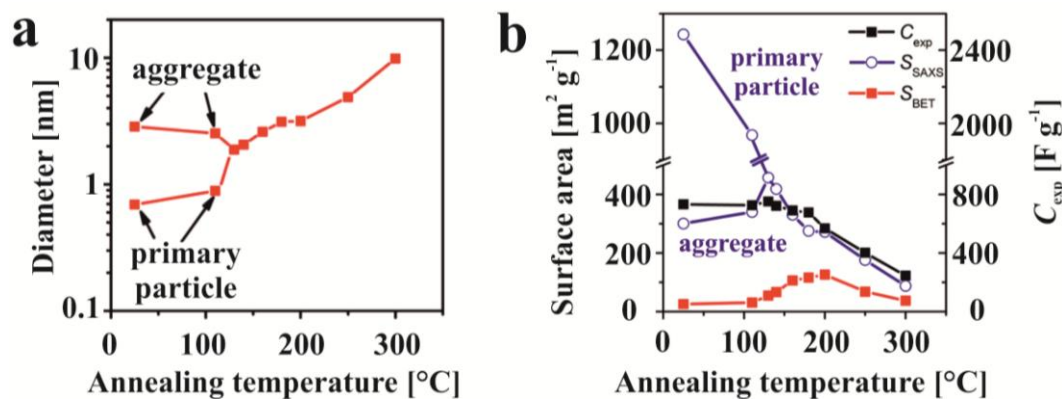


Abbildung 4.15: (a) Darstellung der Abhängigkeit der Agglomerat- und Primärpartikeldurchmesser von der Aufheiz-Temperatur. (b) Auftragung der Agglomerat- und Primärpartikeloberfläche, die durch SAXS und BET bestimmt wurde, und der gravimetrischen Kapazität gegen die Temperatur [9]

wesentlich von der mittels SAXS bestimmten Oberfläche⁴ sowie C_{exp} (Abbildung 4.15 b). Auf Basis dieser Ergebnisse entwickelten Yoshida *et al.* erstmals einen Mechanismus, welcher schematisch die Änderung der Feinstruktur des $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit der Heiztemperatur darstellt (siehe Abbildung 4.16).

Die Primärpartikel mit einer Größe von 0,7 nm bilden zunächst lockere Agglomerate mit einem Durchmesser von ca. 2,9 nm. Die Räume zwischen den Primärartikeln sind zu diesem Zeitpunkt mit strukturellem Wasser gefüllt und die Probenzusammensetzung entspricht ca. $\text{RuO}_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$. Beim Aufheizen des hydratisierten RuO_2 nimmt der Wassergehalt – wie von Dmowski *et al.* beschrieben – auf ca. $x = 0,6$ ab und die zuvor losen Aggregate aus Primärartikeln verdichten sich, wobei ihr durchschnittlicher Durchmesser auf ca. 1,9 nm abnimmt. Die geringe Abnahme des strukturellen Wassers in den Agglomeraten führt zu einer leicht erhöhten Stickstoffaufnahme bei den in Abbildung 4.16 gezeigten BET-Messungen. SAXS-Messungen zeigen hingegen ein Maximum der

⁴ Oberfläche der Aggregate: $S_{\text{SAXS}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p} \cdot \left[\frac{1}{\text{m}^2 \text{g}} \right]$

Aggregatoberflächen bei dieser Temperatur. Erhöht man die Temperatur nun auf 200 °C, verdichten sich zum einen die Aggregate und zum anderen schließen sich mehrere Aggregate zu einem zusammen. Dieser Effekt wird durch eine weitere Erhöhung auf 300 °C und den damit einhergehenden Verlust eines Großteils des strukturellen Wassers verstärkt. Nach den Ergebnissen von Dmowski *et al.* liegt man bei dieser Temperatur bei einem Wassergehalt der Probe von ca. $x = 0,1$. [11]

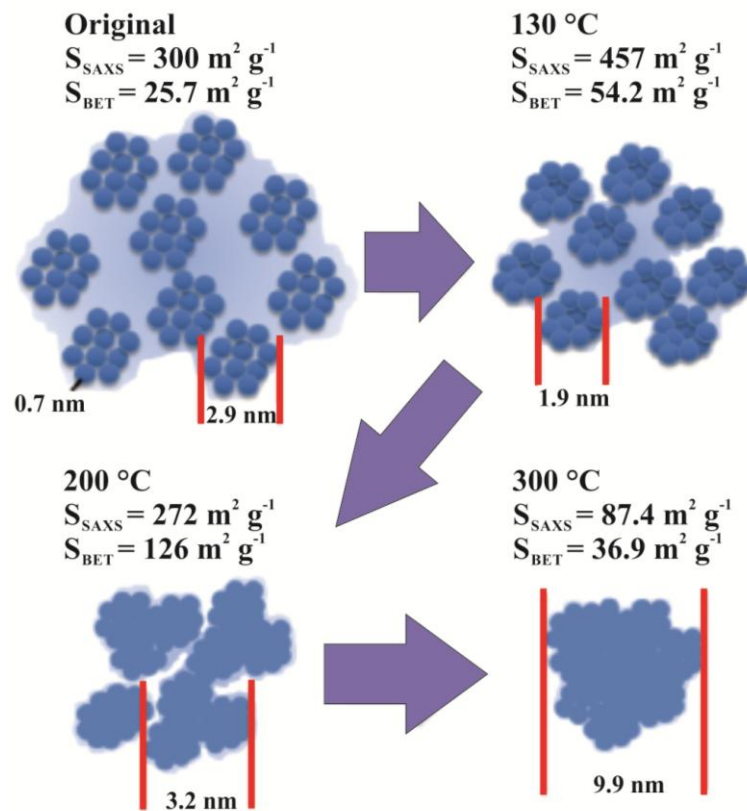


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Feinstruktur, welche durch SAXS- und BET-Messungen bestimmt wurden. [9]

Kapitel 5

Probenpräparation und elektrochemische Experimente

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden bis auf wenige Ausnahmen alle an blockförmigen Ruthenium(0001)-Einkristallen durchgeführt. Im folgenden Kapitel wird der Präparationsverlauf sowie die elektrochemische Untersuchung und Oxidation der Proben beschrieben. Um die Experimente reproduzierbar und untereinander vergleichbar gestalten zu können, war es unumgänglich, zunächst ein Reinigungsverfahren zu entwickeln, welches vor jeder Messreihe wieder die gleichen Ausgangsvoraussetzungen der Kristalloberflächen gewährleistete. Die Reinigung sowie die eigentliche elektrochemische Präparation werden nachfolgend in kompakter Form beschrieben.

5.1 Reinigung eines stark aufgerauten Ru(0001)-Einkristalls

Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher beschrieben wird, findet die elektrochemische Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche unter korrodierenden Bedingungen statt. Dies hat zur Folge, dass die Kristalloberfläche nach jeder Messreihe intensiv und aggressiv gereinigt werden muss. Eine weit verbreitete Reinigungsmethode, welche jedoch aufgrund des apparativen Aufbaus in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, ist das induktive Heizen des Einkristalls in 5%-H₂-Atmosphäre bei Temperaturen von ca. 1400 °C, welches z. B. von Ikemiya *et al.* verwendet wird. [81]

Diese Methode wurde für diese Arbeit abgeändert und in das UHV übertragen. Hierfür wird die Probe wiederholt bei einem Argon-Partialdruck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar für 30 Minuten bei Raumtemperatur gesputtert. Anschließend wird die Probe in Wasserstoffatmosphäre ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) für mehrere Stunden auf über 900°C geheizt. Der Wasserstoff dient dazu, etwaige oxidische bzw. kohlenstoffartige Rückstände auf der Oberfläche zu reduzieren. Die hohe Temperatur wird benötigt, damit die vergleichsweise raue Rutheniumoberfläche aufgrund der temperaturinduzierten Ruthenium-Mobilität ausheilen und glatt gezogen werden können. In Abbildung 5.1 a sind STM-Aufnahmen einer Kristalloberfläche nach der elektrochemischen Oxidation sowie nach der zuvor beschriebenen Reinigung zu sehen. Abbildung 5.1 b zeigt zusätzlich eine STM-Aufnahme einer, bei $1\,600^\circ\text{C}$ geheizten Probenoberfläche. Die helleren Bereiche sind dünne Rutheniuminseln auf den Terrassenflächen.

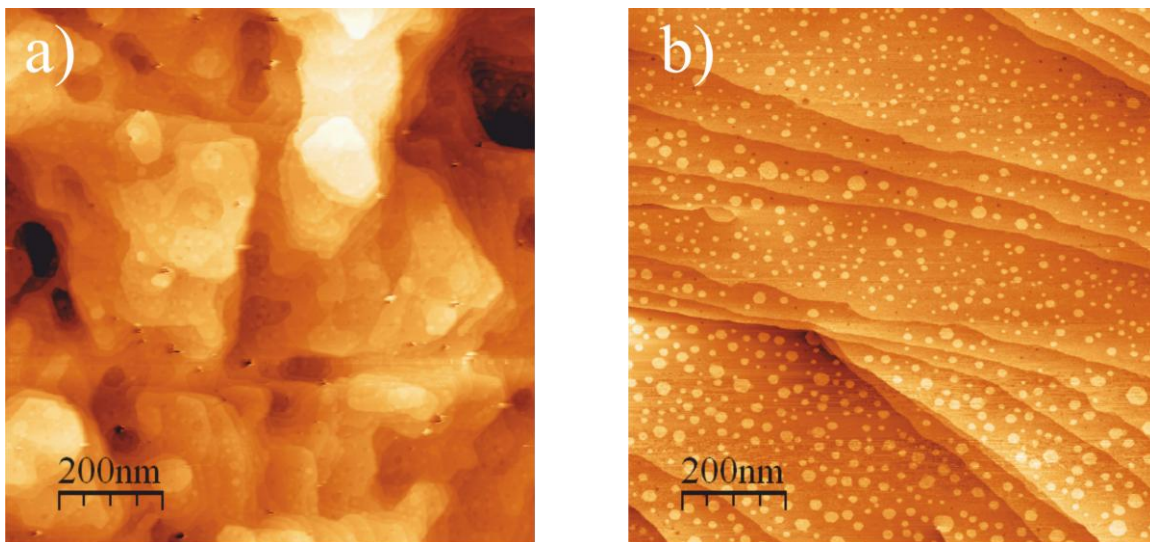


Abbildung 5.1: STM Bilder der Probenoberfläche jeweils nach drei Sputter und Heizzyklen unter Wasserstoff ($p(\text{H}_2) = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei 900°C (a) und $1\,600^\circ\text{C}$ (b).

Versuchsreihen, bei denen zur Oberflächenreinigung Temperaturen von ca. $1\,600^\circ\text{C}$ unter Wasserstoffatmosphäre verwendet wurden, zeigten zwar keine Änderungen im elektrochemischen Verhalten, besaßen jedoch eine so geringe Anzahl an Stufenkanten, dass eine Gasphasenoxidation nicht mehr möglich war, da diese an den Stufenkanten beginnt und eine gewisse Dichte an Stufenkanten benötigt, wie Benjamin Herd in seinen Arbeiten zeigen konnte. [80] Daher wurde auf eine Reinigung bei solchen Temperaturen im Laufe dieser Arbeit weitestgehend verzichtet.

5.2 Elektrochemischer Test auf Reinheit

Da elektrochemische Experimente, wie z. B. die Zyklovoltammetrie, sehr empfindlich gegenüber Dreckeffekten sind, wurden diese zur Bestimmung der Oberflächenreinheit der Ru(0001)-Kristalle sowie des elektrochemischen Setups verwendet. Nachdem die Proben unter UHV-Bedingungen mittels wiederholtem Sputtern und Heizen in Wasserstoff gereinigt wurden, wurden diese schnellstmöglich in die elektrochemische Zelle transferiert, um etwaige Verschmutzungen aus der Atmosphäre zu vermeiden. Vor der eigentlichen Elektrooxidation wurden mehrere Zyklovoltammogramme aufgenommen, um die Reinheit der Kristalloberfläche und des Setups zu garantieren sowie experimentelle Verfälschungen durch Dreckeffekte zu vermeiden. In Abbildung 5.2 ist ein derartiges Zyklovoltammogramm im Potentialbereich zwischen 0,0 V und 1,35 V gezeigt (blaues CV). Sind Verunreinigungen im System, so würden diese als zusätzliche Peaks in der Strom-Spannungskennlinie auftreten bzw. die Reaktion bei vorhandenen Peaks behindern, wie das Vergleichs-CV einer Probe in kontaminierter Umgebung zeigt (rotes CV).

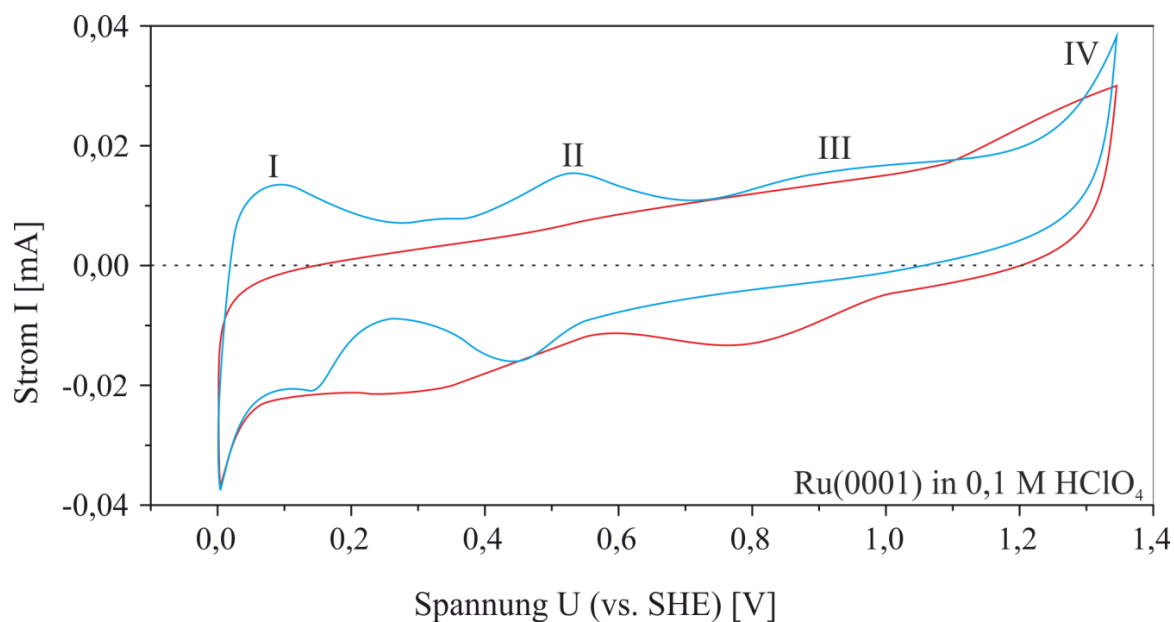


Abbildung 5.2: Sauberes Zyklovoltammogramm eines Ru(0001)-Kristalls in 0,1 M HClO₄ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mV/s (blau). Gekennzeichnet sind die jeweils von Lin et al. beobachteten Ausbildungen einer (2x2)-Überstruktur (I), einer (3x1)-Überstruktur (II), einer (1x1)-Überstruktur (III) sowie die einsetzende Sauerstoffevolution (IV). Zum Vergleich ist ein CV der gleichen Probe in kontaminierter Umgebung aufgenommen worden, bei dem die signifikanten Merkmale des sauberen CVs nicht mehr erkennbar sind (rot).

In dem gezeigten CV, das unter kontaminierten Bedingungen aufgenommen wurde (Abbildung 5.2, rotes CV), sind überdies die Nebeneffekte in Form unterdrückter Peaks bei jeweils 0,15 V, 0,52 V und 0,9 V sowie zusätzlicher Peaks im reduzierenden Bereich bei 0,8 V und 0,3 V zu erkennen, welche aufgrund der Hanging-Meniskus-Anordnung nicht ausgeschlossen werden können. So wird bspw. trotz eines ständigen Durchflusses von Stickstoff durch den Elektrolyten beim Auffüllen der Zelle wieder Sauerstoff in das System gelassen, da bei den letzten ca. 30 mL der Stickstoffstrom ausgestellt werden muss, um eine zu starke Unruhe der Elektrolytoberfläche zu vermeiden. Würde diese beim Erstkontakt zwischen Elektrolyt und Probenoberfläche aufgrund aufsteigender Stickstoff-Blasen in Bewegung sein, so bestünde ein großes Risiko, dass der Elektrolyt zusätzlich zur polierten Oberfläche die Ränder und damit weitere Ruthenium-orientierungen benetzt und diese im CV zu sehen sind. Im schlimmsten Fall würde sich Elektrolyt in die Probenaufhängung setzen und die elektrochemischen Reaktionen des Wolframdrahtes in den Zyklovoltammogrammen zu sehen sein.

Ein leichtes Benetzen der polykristallinen Seitenflächen der Einkristalle konnte nicht vermieden werden, da zumindest kleine Mengen Elektrolyt aufgrund von Kapillarkräften am aufgerauten Rand der Probe hochgezogen wurden. Dieses Phänomen ist in Abbildung 5.2 (blaues CV) an dem relativ flachen Verlauf des anodischen Scans zu erkennen und wurde in dieser Weise bereits von Lin und Ertl *et al.* gezeigt. [74]

5.3 Elektrochemische Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche

Nach der Reinigung und dem Test auf Reinheit des elektrochemischen Setups wurde der Einkristall elektrochemisch oxidiert. Hierfür wurde ein chronoamperometrisches Messprogramm (CA) gestartet, bei dem an der Elektrode ein Potential von 1,38 V angelegt wurde. Je nach angestrebter Dicke der präparierten Schicht wurde die Oxidationszeit zwischen 120 s und 300 s variiert. Der beim gegebenen Potential fließende Strom wurde währenddessen aufgezeichnet und konnte im Anschluss gegen die Zeit aufgetragen werden, wie in Abbildung 5.3 an einem Beispiel ablesbar ist. Im Zyklovoltammogramm in Abb. 5.3 a ist der Potentialbereich des Ru(0001)-CV's als blaue Linie gekennzeichnet, welcher für das CA-Experiment gewählt wurde.

Um eine etwaige Verfälschung der Ergebnisse durch Ströme zu vermeiden, welche lediglich der Aufladung der Doppelschicht zugeordnet werden können, wurde zusätzlich ein CA-Experiment durchgeführt, bei dem an der Probe 0,35 V angelegt waren. Bei diesem Potential befindet man sich im Doppelschichtbereich der Ru(0001)-Elektrode. [74]

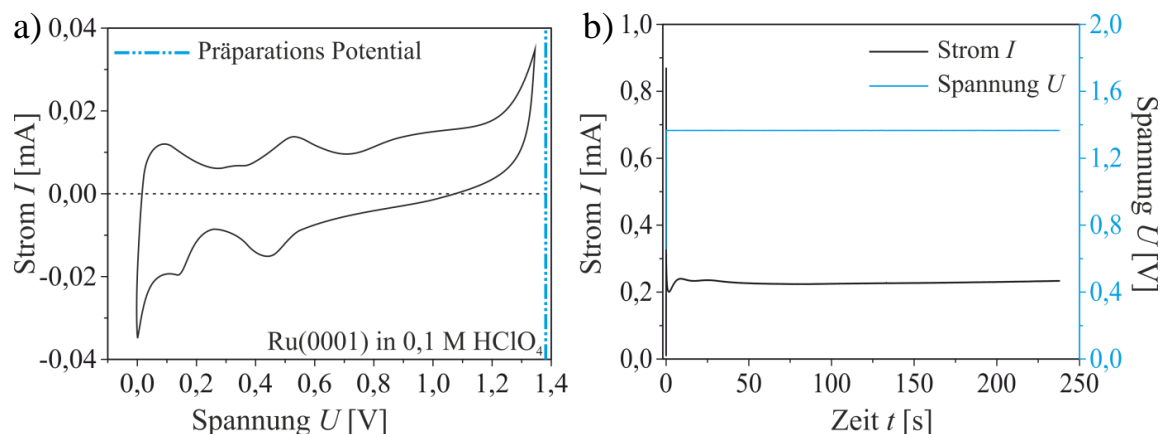
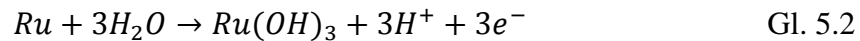
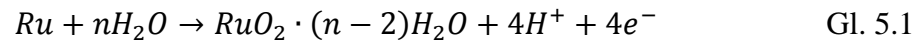


Abbildung 5.3: Zyklovoltammogramm eines sauberen Ru(0001)-Einkristalls in 0,1 M HClO_4 -Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100 \text{ mV/s}$ (a). Aufgezeichneter Strom während der elektrochemischen Oxidation in 0,1 M HClO_4 bei einem Potential von 1,38 V (b)

Basierend auf den zuvor genannten Angaben wird im Folgenden beispielhaft die Schichtdicke der in Abbildung 5.3 gezeigten Präparation bestimmt. Bei dem gewählten Potential für die elektrochemische Oxidation und Präparation der Ru(0001)-Proben finden – wie auch schon in Kapitel 4.3 erwähnt – mehrere Reaktionen an der Oberfläche statt. Neben der beabsichtigten Bildung von hydratisiertem Rutheniumoxid $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sind zusätzlich die Sauerstoffevolutionsreaktion (OER) sowie die Korrosion der Rutheniumoberfläche durch die Bildung des leicht löslichen RuO_4 zu beobachten. Da die genauen prozentualen Anteile, mit denen die jeweiligen Reaktionen stattfinden, bislang noch nicht eingehender untersucht wurden, können die im Folgenden getätigten Annahmen zur Bestimmung der Schichtdicke des präparierten $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lediglich als sehr grobe Näherung betrachtet werden und dienen ausschließlich der Differenzierung der in dieser Arbeit präparierten Oberflächen.

Der Einfachheit halber wird angenommen, dass bei der Bildung des hydratisierten Rutheniums zunächst zu gleichen Teilen ausschließlich folgende Reaktionen ablaufen wie sie im Pourbaix-Diagramm in Abbildung 4.7 (siehe Kapitel 4.3) bei diesen Potentialen zu erwarten sind:



Für die Berechnung der Schichtdicke wird näherungsweise das Bulk-Volumen der Einheitszelle von einfachem RuO_2 - verwendet, welches sich wie folgt zusammensetzt:

$$a = b = 4,594 \text{ \AA} \quad \text{Gl. 5.3}$$

$$c = 2,9587 \text{ \AA} \quad \text{Gl. 5.4}$$

$$V_{EZ} = a \cdot b \cdot c = 62,44 \text{ \AA}^3 \quad \text{Gl. 5.5}$$

Um die Anzahl der im Experiment übertragenen Elektronen zu bestimmen, welche während der Präparation umgesetzt worden sind, wird als Beispiel die Fläche unter der I/t -Kurve aus Abbildung 5.3 integriert und die daraus resultierende Ladungsmenge (Ladungsmenge in Coulomb [C] mit $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$) durch die Elementarladung eines Elektrons geteilt:

$$\#e^-(exp.) = \frac{208,5 \cdot 10^{-3} \text{ C}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 1,3 \cdot 10^{18} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Da sich bei der Oxidation der $Ru(0001)$ -Fläche zwei Ruthenium-Atome an der Oberfläche pro Einheitszelle oxidiert werden, werden bei der Oxidation zu $RuO_x \cdot nH_2O$ gemäß den Gleichungen 5.1 u. 5.2 sieben Elektronen umgesetzt, wenn davon ausgegangen werden kann, dass beide Oxidationsprodukte zu gleichen Teilen gebildet werden. Wie in Kapitel 9 (REM) im weiteren Verlauf noch erörtert werden wird, bildet sich bei der Präparation keine homogene Schicht auf dem Einkristall, sondern es sind lediglich ca. 60 % der Oberfläche mit $RuO_x \cdot nH_2O$ bedeckt. Dieser Faktor muss in die Berechnung der Schichtdicke mit einbezogen werden, sodass die Berechnung der theoretischen Schichtdicke möglich wird:

$$\frac{\#e_{exp}^-}{\#e_{EZ}^-} = \frac{V_{Ox}}{V_{EZ}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

$$V_{Ox} = \frac{\#e_{exp}^-}{\#e_{EZ}^-} \cdot V_{EZ} = \frac{1,3 \cdot 10^{18}}{7} \cdot 62,44 \text{ \AA}^3 = 1,15 \cdot 10^{19} \text{ \AA}^3 \quad \text{Gl. 5.8}$$

$$d_{Ox} = \frac{V_{Ox}}{A_{Kristall} \cdot 0,6} \cdot x = 9126 \text{ \AA} \cdot x = 0,91 \text{ \mu m} \cdot x \quad \text{Gl. 5.9}$$

Aufgrund der Tatsache, dass, wie zuvor bereits beschrieben, die Präparation mit einer Vielzahl an Nebenreaktionen gekoppelt ist, muss die errechnete Dicke noch um einen unbekanntem Faktor x multipliziert werden (mit $1 > x > 0$). Der Faktor x spiegelt hier die Anzahl an Elektronen wieder, die entweder in die Bildung molekularen, gasförmigen Sauerstoffs geflossen sind oder in die Korrosion zum löslichen RuO_4 . Die gezeigte Berechnung dient also lediglich zur Differenzierung zwischen dick und dünn präparierten Proben unter der Annahme, dass der Faktor x eine Konstante bildet, kann aber keine zuverlässige Aussage hinsichtlich der absoluten Dicke geben.

Die jeweiligen Schichtdicken der weiteren Experimente in dieser Arbeit wurden auf diese Weise bestimmt und können ausschließlich als eine Näherung betrachtet werden.

Kapitel 6

Temperaturabhängige XPS-Messungen einer elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche

Im folgenden Kapitel werden XPS-Messungen von vier unterschiedlich präparierten Proben betrachtet und diskutiert. Zunächst wird das Augenmerk auf eine dicke Probe gerichtet, welche im Anschluss an die Präparation für ca. 12 Stunden an Luft gelagert wurde. Danach werden drei Messungen gezeigt, bei denen die jeweiligen Kristalle nach ihrer Präparation in der E-Chemiezelle sofort unter Stickstoffatmosphäre eingelagert und lediglich beim Transfer in die UHV-Kammer der ESCA-Analytik für nicht länger als 10 Minuten der regulären Raumluft ausgesetzt worden sind.

6.1 Probenlagerung unter atmosphärischen Bedingungen

Im Folgenden wird die XPS-Analyse eines elektrochemisch präparierten Ru(0001)-Kristalls gezeigt, der nach einer chronoamperometrischen Präparation bei 1,35 V für 300 s unter regulären atmosphärischen Bedingungen gelagert wurde, bis er 12 Stunden später in die UHV-Anlage eingeschleust wurde. Aus der umgesetzten Ladungsmenge lässt sich nach Gl. 5.6-5.9 auf eine mitteldicke (ca. 0,2 μm) hydratisierte Rutheniumoxidschicht schließen. Um eine etwaige Veränderung der chemischen Zusammensetzung dieser Schicht in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen, wurde die Probe im Verlauf der Messreihe auf 400 °C geheizt. Die Probe wurde hierfür in

25 °C-Schritten für jeweils 300 s auf der entsprechenden Temperatur gehalten und im Anschluss während des Abkühlens auf Raumtemperatur die entsprechenden XP-Spektren aufgenommen. Um Aufladungseffekte der Probe bei niedrigeren Temperaturen und damit eine unberechenbare Verschiebung der Bindungsenergien zu vermeiden, ist eine Ladungskompensation in Form eines Elektronenbeschusses der Probenoberfläche durchgeführt worden.

In Abbildung 6.1 sind die normalisierten und korrigierten Fermikanten-Spektren dieser Probe jeweils nach einem Heizschritt in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 400 °C dargestellt.

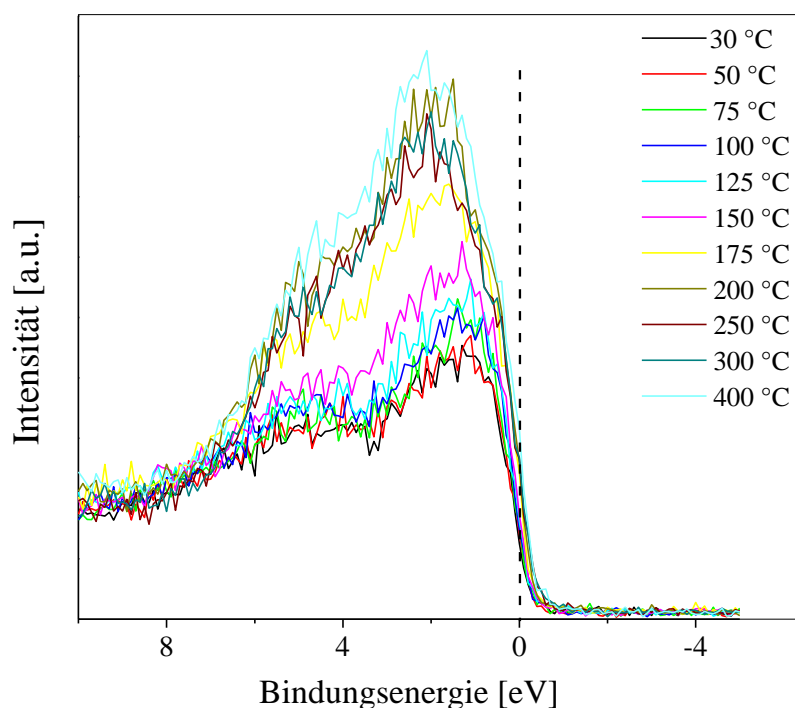


Abbildung 6.1: Übereinstimmung der Fermikanten aller XP-Spektren der Messreihe nach der Fermikanten- und Intensitätskorrektur.

Die Intensität der Signale in Abb. 6.1 nahe der Fermikante nimmt mit zunehmender Temperatur zu, was auf eine Zunahme der Leitfähigkeit der beobachteten Probenoberfläche schließen lässt und dem zufolge einer Abnahme des wässrigen Anteils der Probe entspricht. Ein deutlicher Sprung ist insbesondere nach einem Heizschritt auf 175 °C bzw. im Anschluss daran auf 200 °C gut zu erkennen. Bei Temperaturen über 200 °C bzw. unter 175 °C zeigen die Intensitäten jeweils lediglich eine geringe Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei der Betrachtung der Ruthenium-3d-Signale dieser Probe ist auffällig, dass die Intensitätsverteilung zwischen dem Spin-Bahn Dublett $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ nicht, wie zu erwarten, 2:3 sondern 2:1 beträgt. Dieses Verhältnis ändert sich bei zunehmenden Temperaturen, bis es schließlich bei 200 °C das zu erwartende 2:3 Verhältnis annimmt.

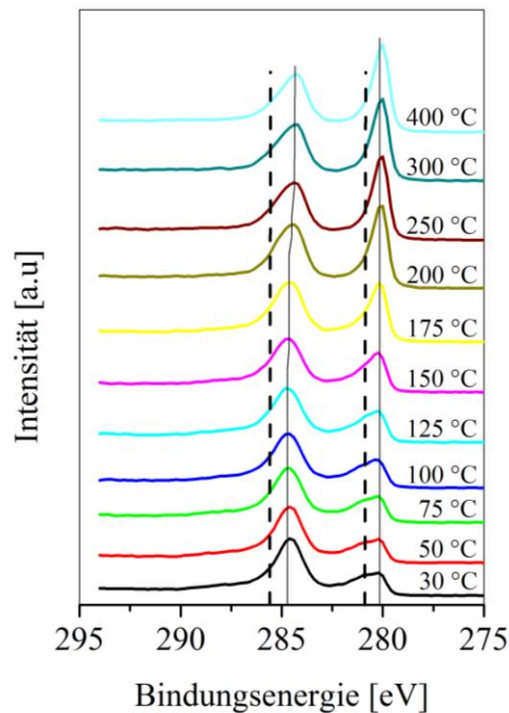


Abbildung 6.2: Ruthenium-3d-Spektren der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach jeweils unterschiedlichen Heizschritten. Die Probe wurde während der Präparation für 300 s bei 1,35 V gehalten und im Anschluss unter Atmosphäre gelagert.

Bei niedrigen Temperaturen ist der $3d_{5/2}$ -Peak sehr breit und besitzt eine Schulter zu höheren Bindungsenergien hin (siehe gestrichelte Linie in Abb. 6.2). Diese Schulter nimmt ab einer Temperatur von 100 °C ab, bis sie bei 200 °C nicht mehr zu erkennen ist und sich der Ru- $3d_{5/2}$ -Peak nicht mehr ändert.

Die zunehmende Heiztemperatur übt überdies einen Einfluss auf die Lage der jeweiligen Ru-3d-Signale aus. So schiebt der $3d_{3/2}$ -Peak bis zu einer Temperatur von 150 °C geringfügig zu höheren Bindungsenergien, bis er schließlich ab 175 °C einen Umkehrpunkt erreicht und sich zu niedrigeren Bindungsenergien schiebt. Bei 400 °C liegt dieser dann bei ca. 284,3 eV. Die Lage des Ru $3d_{5/2}$ -Signals ändert sich – abgesehen von der Schulter bei 281,1 eV – lediglich um 0,13 eV zu höheren Bindungsenergien.

Das O1s Signal dieser Probe zeigt eine starke temperaturabhängige Änderung, wie in Abbildung 6.3 abzulesen. Neben der starken Abnahme der Gesamtintensität zeigt eine

Dekonvolution des O1s-Signals, dass sich vier potentielle Sauerstoffspezies in der präparierten Schicht befinden, deren Zusammensetzung sich mit zunehmender Temperatur stark ändert, bis schließlich – ab einer Temperatur von 250 °C – lediglich zwei dieser Spezies in der Schicht verbleiben, wie aus der Integration der jeweiligen Spezies in Abbildung 6.4 zu erkennen ist. Die Peakpositionen der unterschiedlichen Sauerstoffspezies liegen bei (529,7 eV, 530,6 eV, 532,0 eV und 533,6 eV). Die Parameter des ersten Spektrums bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Fit-Parameter der einzelnen Sauerstoffspezies sind an die Ergebnisse von Foelske *et al.* angelehnt und ändern sich während der gesamten Messreihe nur geringfügig in der jeweiligen Bindungsenergie. [71]

Tabelle 6.1: Dekonvolutionsparameter der unterschiedlichen Sauerstoffspezies

	-O^{x-}	-OH⁻	-H₂O/-$(\text{CO}_3^{2-})_d$	-$(\text{CO}_3^{2-})_s$
Position	529,8	530,8	532,3	533,7
R.S.F.	1	1	1	1
HW	0,85	1,61	1,62	1,21
G/L-Faktor	0	0,1	0,35	0,3

Mit R.S.F. = Relativer Sensitivitätsfaktor, HW= Halbwertsbreite, G/L-Faktor= Gauß/Lorentz-Faktor

Diskussion:

Betrachtet man die 3d-Peaks aus Abbildung 6.2 unterhalb einer Temperatur von 175 °C fällt zunächst die ungewöhnliche Form des 3d_{5/2}-Peaks auf sowie das unerwartete Intensitätsverhältnis von 2:1, welches sich bei höher werdenden Temperaturschritten zu dem von Ruthenium bekannten 2:3 Verhältnis verschiebt. Der Grund hierfür ist eine Verunreinigung der untersuchten Schicht mit kohlenstoffhaltigen Molekülen. Das C1s-Signal von Kohlenstoff liegt – je nach vorliegender Verbindung – zwischen 284,1 eV und 286,5 eV. Es überlagert sich also direkt mit dem Ru 3d_{3/2}-Signal der betrachteten Probe und führt damit zu einer stark erhöhten Intensität dieses Signals und einem verfälschten Intensitätsverhältnis.

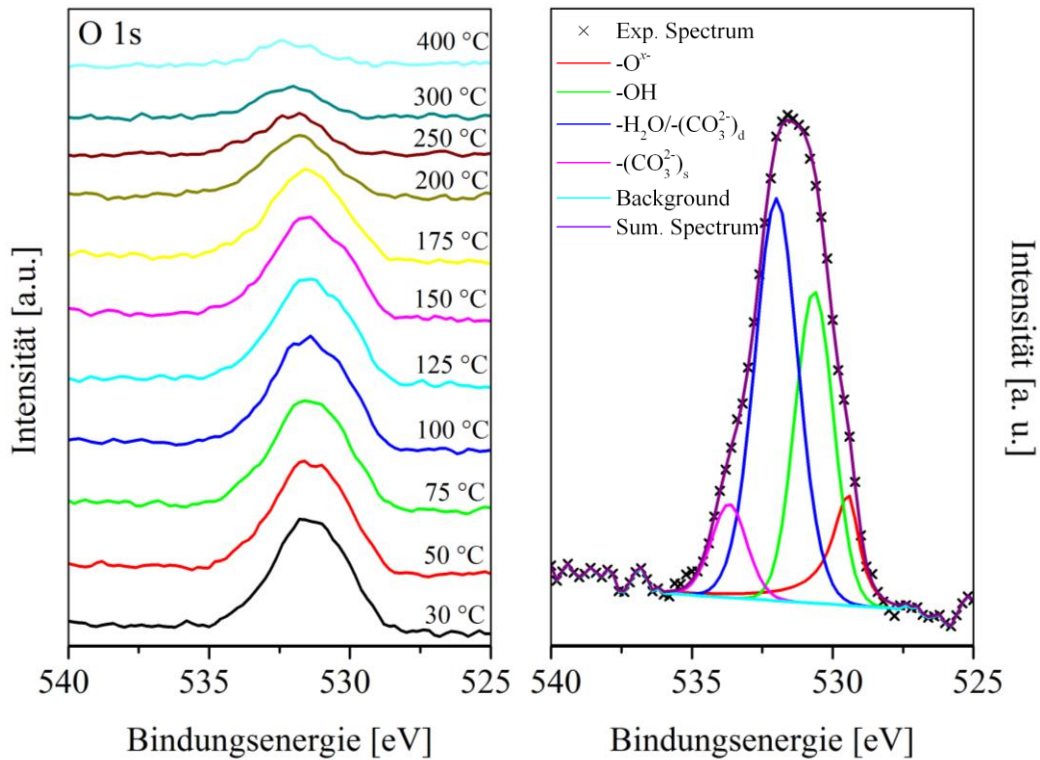
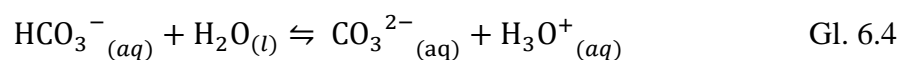
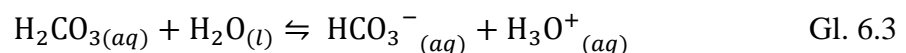
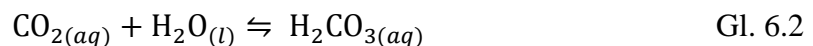
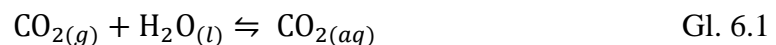


Abbildung 6.3: Sauerstoff O1s-Spektren der elektrochemisch oxidierten und 12 h unter atmosphärischen Bedingungen gelagerten Ru(0001)-Oberfläche nach jeweils unterschiedlichen Heizschritten (links). Exemplarische Dekonvolution des O1s-Signals bei Raumtemperatur (rechts)

Geht man davon aus, dass man in der präparierten Schicht zunächst bei Raumtemperatur eine große Menge Kristallwasser vorliegen hat, und zieht weiter in Betracht, dass die Löslichkeit von CO₂ in wässrigem Medium unter Normalbedingungen mit ca. 0,9 L/l sehr hoch ist, gelangt man zu dem Schluss, dass sich während der Lagerung an Luft CO₂ aus der Atmosphäre in der wässrigen Phase gelöst hat und somit Auslöser für die hohe Intensität des XPS-Signals bei 533,7 eV ist. Löst sich CO₂ in einem wässrigen Medium, sind folgende Reaktionen denkbar und bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem Signal bei 533,7 eV um den einfach gebundenen Sauerstoff einer Carbonatspezies handelt: [82]



Diese Annahme ist ebenfalls mit Ergebnissen von Adayemo *et al.* kongruent, welche die Bildung von Carbonaten durch die Dosierung von Kohlenstoffmonoxid auf ein

Nanopulver aus hydratisiertem Rutheniumoxid mittels XPS und IR-Spektroskopie zeigen konnten. [8]

Die Bildung einer Carbonat-Spezies wird überdies durch die temperaturinduzierten Änderungen des O1s-Signals und dessen Dekonvolution bestätigt. Reduziert man die möglichen Sauerstoffspezies aus Tabelle 6.1, die in einer Schicht aus hydratisiertem Rutheniumdioxid gebildet werden können auf die, in Tabelle 6.2 gezeigten, drei Spezies, die bei einer nicht-oxidischen Probe vorliegen würden, stößt die Anpassung mit den vorgegebenen Bindungsenergien aus Tabelle 6.2 ab einer Temperatur von 175 °C an seine Grenzen. Fügt man jedoch noch ein viertes Sauerstoffsignal mit einem Maximum bei 533,7 eV hinzu, welches dem einfach gebundenen Sauerstoff in der Carbonatspezies $-(\text{CO}_3^{2-})_s$ zuzuordnen ist, erhält man einen plausiblen Fit, welcher in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Datensätzen steht. [51, 69].

Geht man davon aus, dass alle Sauerstoffspezies den gleichen relativen Sensitivitätsfaktor (R. S. F.) besitzen, kann man die Zusammensetzung der präparierten Schicht mithilfe der Integrale der gefitteten O1s-Signale grafisch in Abhängigkeit von der Temperatur auftragen. Abbildung 6.4 zeigt diese Auftragung in Form der Integrale der jeweiligen Spezies, als auch in Form des prozentualen Anteils des, auf der Oberfläche verbliebenen Sauerstoffs.

Tabelle 6.2: Bindungsenergien, die für den Fit der O1s-Spektren genutzt wurden [nach 51, 69]

Spezies	BE [eV] Ruthenium 3d _{3/2}	BE [eV] Ruthenium 3d _{5/2}	BE [eV] Sauerstoff 1s
Ru(0001)		280,1 (bulk Ru)	
Ru(0001)-O		280,1 (bulk Ru) 280,1 (Ru-1Oad) 280,5 (Ru-2Oad) 281,0 (Ru-3Oad)	530,1 (O-chem)
Hydrous RuO ₂		281,1 (bulk Ru)	529,4 (O ²⁻) 530,8 (OH) 532,4 (OH ₂)
Poly RuO ₂	285,0 (bulk Ru)	281,2 (bulk Ru) 280,7 (bulk Ru) 280,0 (bulk Ru)	529,7 (O-bulk) 529,4 (O-bulk)
Ru(III)	283,6	279,3	
Ru(IV)	284,5	280,1	
RuO ₂ (110)-CO			532,4 (on-top CO) 531,4 (bridge CO)
(CO ₃) ²⁻			~532.8 (doubly-bonded) ~535 (singly-bonded)

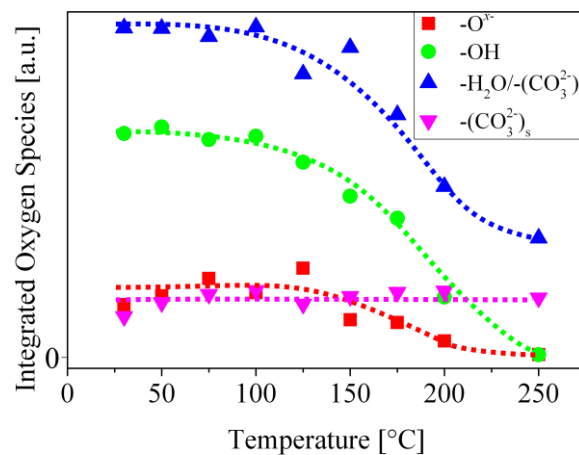


Abbildung 6.4: Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten Schicht auf dem Ru(0001)-Kristall, entnommen aus den jeweils dekonvolvierten XP-Spektren bei gegebener Temperatur

Auffällig ist, dass bis 400 °C Wasser bzw. $-(CO_3^{2-})_d$ die dominierende Spezies zu sein scheint. Dies ist überaus verwunderlich, da chemisorbiertes Wasser auf einem Rutheniumkristall bereits ab Temperaturen von ca. -50 °C bzw. auf einem stöchiometrischen Oxid zwischen ca. 75-150 °C desorbiert und Kristallwasser einer hydratisierten RuO_2 -Phase ebenfalls ab ca. 75°C. [83-85] Zieht man jedoch in Betracht, dass der Auflösungsfehler einer regulären Labor-Röntgenquelle ungefähr +/- 0,5 eV beträgt und der zweifach gebundene Sauerstoff einer Carbonatspezies bei einer Bindungsenergie von ca. 532,3 eV zu finden ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass das Kristallwasser bereits bei 175 °C zusammen mit dem Hydroxid und dem molekularen Sauerstoff von der Probenoberfläche desorbiert ist und ausschließlich Carbonat-Spezies als physisorbierte Phase zurückgeblieben sind.

6.2 Nach Präparation in N_2 gelagerte Probe

Um eine etwaige Verunreinigung der elektrochemisch präparierten Probe mit CO_2 bzw. Carbonaten aus der Atmosphäre zu unterbinden, wurde eine weitere Probe präpariert und diese bis zum Einschleusen in die UHV-Kammer unter Inertgas-Atmosphäre gehalten.

Die Präparation der im Folgenden beschriebenen Probe war identisch zu der zuvor beschriebenen Präparation. Zur Überprüfung der Reinheit des Systems wurden zunächst mehrere Zyklovoltammogramme der Probe in 0,1 M $HClO_4$ Lösung aufgenommen und

im direkten Anschluss bei einem chronoamperometrischen Experiment die Probe für 300 s bei 1,35 V gehalten. Nach Auswertung des chronoamperometrischen Experiments konnte die Schichtdicke gemäß Gl. 5.8-5.9 (vgl. Kap. 5.3) auf ca. 0,22 μm festgelegt werden.

Betrachtet man die resultierenden Ru3d-Spektren in Abbildung 6.5, fällt zunächst auf, dass das zu erwartende 2:3 Verhältnis zwischen den Ru3d_{3/2}- und Ru3d_{5/2}-Peaks bereits bei Raumtemperatur vorliegt, wie in Abbildung 6.5 sehr gut zu erkennen ist. Bei beiden Signalen findet man jedoch eine relativ stark ausgeprägte Schulter bei höheren Bindungsenergien von 281 eV bzw. 285,1 eV, welche allerdings keiner Ru-O_xH_y-Spezies eindeutig zugeordnet werden konnte (gekennzeichnet durch gestrichelte schwarze Kennlinien). Wird nun begonnen, die Proben temperatur gleichmäßig zu erhöhen, verschwinden diese Schultern langsam und simultan, bis sie bei 250 °C letztlich nicht mehr zu erkennen sind. An dem 2:3 Verhältnis zwischen den beiden Peaks ändert sich während der gesamten Serie von Experimenten nichts.

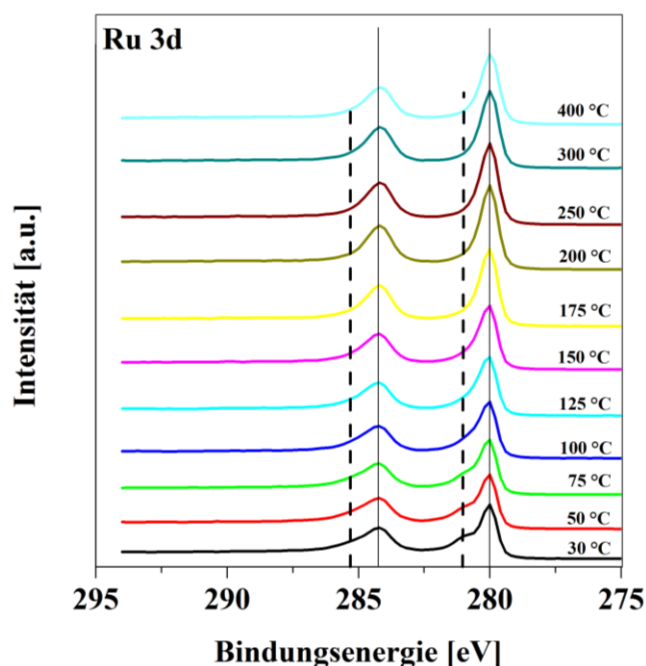


Abbildung 6.5: Ruthenium-3d-Spektren der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach jeweils unterschiedlichen Heizschritten. Die Probe wurde während der Präparation für 300 s bei 1,35 V gehalten und im Anschluss unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

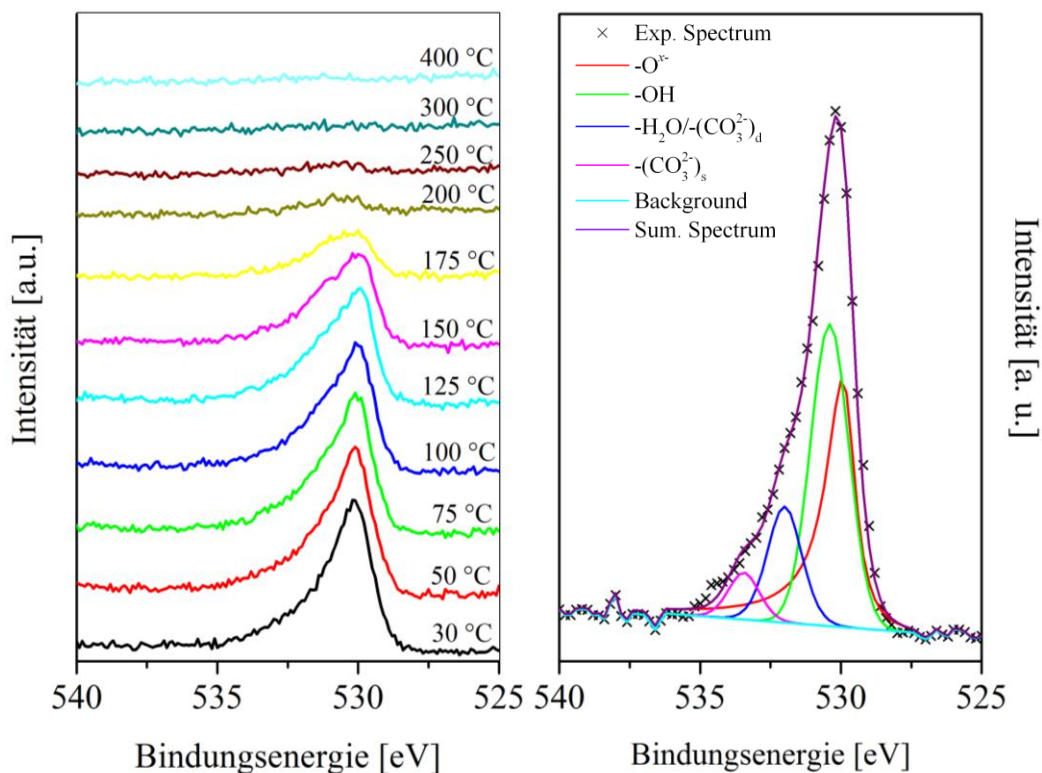


Abbildung 6.6: Sauerstoff O1s-Spektren der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach jeweils unterschiedlichen Heizschritten (links). Exemplarische Dekonvolution des O1s-Signals bei Raumtemperatur (rechts)

Die Betrachtung der O1s-Signale in Abbildung 6.6 und eine Dekonvolution dieser zeigen ebenfalls eine deutliche Abweichung im Vergleich zur vorangegangenen Messreihe, bei der die Probe nach der Präparation für 12 h in Atmosphäre gelagert wurde, wie in Abbildung 6.6 zu erkennen ist.

Unter Verwendung der identischen Fit-Parameter zeigt sich, dass von den vorangegangenen vier Sauerstoffspezies lediglich drei wieder zu finden sind. Das vierte Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 533,7 eV, welches dem einfach gebundenen Sauerstoff im Carbonat zuzuordnen ist, ist nahezu verschwunden und übersteigt einen prozentualen Oberflächenanteil von ca. 2 % während der gesamten Messreihe nicht (vgl. Abb. 6.7).

Vergleicht man die, in Abbildung 6.7 die, anhand der Integrale der jeweiligen Sauerstoffspezies dargestellte relative Menge der restlichen Spezies mit dem vorherigen Experiment fällt zudem auf, dass der Anteil der H₂O/-(CO₃²⁻)_d (532,3 eV) Spezies stark abgenommen, im Gegenzug die Intensität der -O^{x-}-Spezies stark zugenommen hat.

Ein weiterer überaus bemerkenswerter Punkt dieser Messreihe ist, dass ab einer Temperatur von 250 °C kein Sauerstoff mehr auf der Probenoberfläche verblieben ist, der mittels XPS detektiert werden kann.

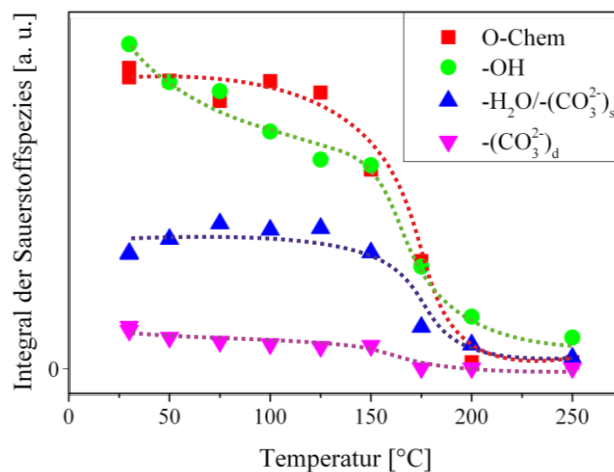


Abbildung 6.7: Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten Schicht auf dem Ru(0001)-Kristall nach Dekonvolution der XP-Spektren

Diskussion:

Betrachtet man bei dieser Messreihe zunächst das temperaturabhängige Verhalten der Ru3d-Signale fällt als erstes auf, dass das Peakverhältnis zwischen den beiden 3d_{3/2}- und 3d_{5/2}-Peaks von der ersten Messung bei Raumtemperatur an bereits das erwartete Verhältnis von 2:3 vorwies. Im Hinblick auf die Präparation und die anschließende Lagerung der Probe unter Schutzgasatmosphäre lässt diese Tatsache bereits Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der während der elektrochemischen Oxidation gebildeten Phase zu. Die Intensität des Ru3d_{3/2}-Peaks zeigt deutlich, dass die gebildete Phase keinen bzw. nur geringfügig Kohlenstoff enthält. Diese Annahme wird durch die Dekonvolution der O1s-Spektren (Abbildung 6.6) bestätigt. Unter Zuhilfenahme der gleichen Fit-Parameter wie in Kap. 6.1 ist das Signal des zweifach gebundenen Sauerstoffs der Carbonat-Spezies annähernd vollständig verschwunden. Das Wassersignal bei 531,9 eV hat im Vergleich zu den restlichen Signalen ebenfalls stark an Intensität eingebüßt. Dies ist mit der beschriebenen Tatsache zu erklären, dass sich das dekonvulierte Wasser-O1s-Signal mit der zweifach gebundenen Sauerstoffspezies der Carbonate bei Bindungsenergien zwischen 531,4 und 532,9 eV überlagert. Das Unterdrücken der

Bildung von Carbonaten in der wässrigen Phase der gebildeten Schicht führt demnach ebenfalls zu einer Abnahme des Wassersignals.

Bemerkenswert ist bei der Betrachtung vor allem, dass bereits ab einer Temperatur von 250 °C jedweder Sauerstoff von der Probenoberfläche desorbiert ist. Vergleicht man dies mit Sauerstoffadsorptionsexperimenten auf einer reinen Ru(0001)-Oberfläche, desorbiert die erste Sauerstoffspezies bei ca. 475°C. [22] Selbst unter UHV-Bedingungen präparierte Ru(0001)-Einkristalle weisen nach einem kurzen Heizschritt nach der Reinigung ein Sauerstoffsignal einer chemisorbierten (2×1)-Überstruktur auf, deren Sauerstoff aus einem Hintergrunddruck von ca. 2×10^{-10} mbar auf die Probe adsorbiert.

Die Tatsache, dass jegliche gebildete Sauerstoffspezies bereits bei solch geringen Temperaturen desorbiert, lässt die Vermutung zu, dass es sich um eine neue Sauerstoffspezies auf der Oberfläche handeln kann, die in den bisherigen Betrachtungen des hydratisierten Rutheniumdioxids nicht erkannt und nicht diskutiert wurde, und nicht um eine chemisorbierte O(2×1) oder oxidische Phase. Da der genaue Ursprung dieser Spezies zu diesem Zeitpunkt noch unklar ist, wird sie im weiteren Verlauf der vorgestellten Arbeiten jedoch weiterhin mit „O^{x-}“ bezeichnet werden.

6.3 Extrem dicke und extrem dünne Proben

Um festzustellen, ob die vollständige Desorption von Sauerstoff ab einer Temperatur von 250 °C abhängig von der präparierten Schichtdicke ist, wurden zwei weitere Messreihen mit jeweils einer dünn und einer sehr dick präparierten Probe durchgeführt, die erneut umgehend nach der elektrochemischen Präparation bis zum Einschleusen in die XPS-Anlage unter Schutzgasatmosphäre gelagert wurde.

Die dünn präparierte Probe wurde während der Präparation für 120 s bei einem Potential von 1,35 V gehalten. Die aus der geflossenen Strommenge und nach Gl. 5.8-5.9 (vgl. Kap.5.3) ermittelte Schichtdicke betrug ca. 0,11 µm. Der Präparationsprozess der dicken Probe verlief identisch, bis auf die Ausnahme, dass bei der chronoamperometrischen Präparation das Potential der Probe nicht auf 1,35 V sondern um 100 mV erhöht auf 1,45 V festgelegt wurde. Aufgrund des hohen Potentials jenseits des OER-Potentials des Ruthenium-Substrats war eine starke Sauerstoffentwicklung in Form kleiner Gasbläschen

an der Probenoberfläche zu erkennen, was erneut zeigt, dass es sich bei Gleichung 5.8 lediglich um eine Näherung handelt. Die übertragene Ladungsmenge lag in diesem Experiment bei $208,5 \cdot 10^{-3}$ C. Die auf diese Weise bestimmte Schichtdicke mit $0,91 \mu\text{m}$ muss bei weitem die reale Schichtdicke des Systems überschreiten. Zusätzlich muss bei der dick präparierten Probe in Betracht gezogen werden, dass sich nach kürzester Zeit bereits so viel Sauerstoff an der Oberfläche gebildet hatte, dass dieser in Form von kleinen Gasblasen eine deckende Schicht auf der Kristalloberfläche bildete und somit nur noch ein Bruchteil der eigentlichen Elektrode mit dem Elektrolyten in direktem Kontakt stand.

Beide Proben wurden nach der Präparation umgehend unter Inertgasatmosphäre gelagert und dort bis unmittelbar vor dem Transfer in die UHV-Kammer gehalten. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.8. dargestellt. Sowohl die dünn als auch die dick präparierte Probe zeigten während der gesamten Messreihe ein vergleichbares Verhalten zur ‚mitteldick‘ präparierten Probe aus Kapitel 6.2.

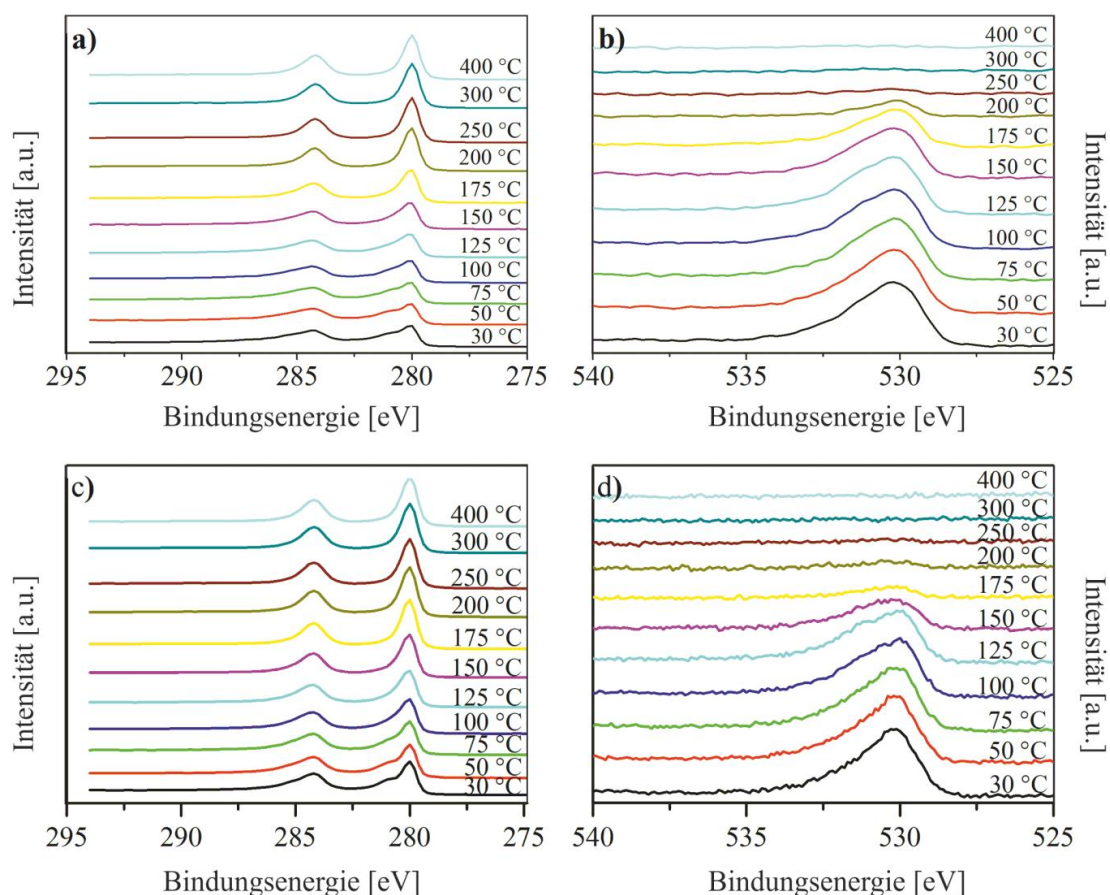


Abbildung 6.8: Ru_{3d}- und -O_{1s}-Spektren der jeweils dünn präparierten Schicht (a+b) sowie der dick präparierten Schicht (c+d). Aufgenommen jeweils nach einem kurzen Heizschritt.

6.4 Zusammenfassende Diskussion der XPS-Daten

Resümierend kann für die gezeigten XPS-Messreihen gesagt werden, dass alle eine ähnliche Tendenz der Peak-Zusammensetzungen und Verschiebungen im Hinblick auf die Heiztemperatur aufweisen. Lediglich die erste dargestellte Messreihe (vgl. Kap. 6.1) bildet hier eine Ausnahme. Da diese nach der Präparation nicht unter Inertgasatmosphäre gelagert wurde, konnte sich Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre in der wässrigen Phase des hydratisierten Rutheniumdioxids lösen und dort Carbonationen bilden. Diese Carbonat-Bildung konnte ebenfalls durch die Arbeiten von Adeyemo *et al.* nachgewiesen werden, auf denen der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Gl. 6.1-6.4) basiert. [8]

Der Kohlenstoff der Carbonatspezies überlagert sich mit dem $\text{Ru}3d_{3/2}$ -Peak und verschiebt dadurch das Verhältnis des $\text{Ru}3d$ -Doublets von den erwarteten 2:3 zu ca. 2:1. Wird die Proben temperatur nun erhöht, bildet sich ab einer Temperatur von 175 °C wieder das erwartete Verhältnis von 2:3 aus. Betrachtet man damit einhergehend das temperaturabhängige Verhalten des $\text{O}1s$ -Signals, wird deutlich, dass diese Änderung mit dem Verlust eines Großteils des auf der Oberfläche vorhandenen Sauerstoffs einhergeht. Die gelösten Carbonatspezies werden mit der Desorption der wässrigen Phase von der Oberfläche getragen (vgl. Gl. 6.1-6.4), bis letztlich lediglich eine kleine Menge der Carbonatspezies auf der Oberfläche des Kristalls zurückbleibt. Dieses Verhalten konnte ebenfalls mithilfe der in Abbildung 6.4 gezeigten Integration der dekonvoluierten $\text{O}1s$ -Spezies in Abhängigkeit der Temperatur bestätigt werden.

Betrachtet man nun die Messreihen, bei denen die Carbonatbildung durch die Lagerung unter Schutzgasatmosphäre unterdrückt worden ist, erkennt man im temperaturabhängigen Verhalten dieser drei Messreihen eine starke Systematik. Wie angenommen, liegt das Peakverhältnis der beiden $\text{Ru}3d$ -Signale bereits ab der ersten Messung bei Raumtemperatur bei 2:3. Der gefittete $\text{O}1s$ -Peak bei ca. 533,7 eV, welcher dem einfach gebundenen Sauerstoff im Carbonatanion zugeordnet werden kann, ist ebenso nahezu verschwunden. Damit einhergehend ist die Oberflächenkonzentration des Wassersignals um ca. 40 % gefallen, was mit der Überlagerung des Wasser- $\text{O}1s$ -Signals mit dem zweifach gebundenen Sauerstoff der Carbonate zusammenhängt.

Erhöht man nun die Temperatur, erkennt man zunächst keine Änderung in der Zusammensetzung des Sauerstoffsignals und die Verhältnisse der einzelnen

Sauerstoffspezies zueinander bleiben nahezu gleich. Ab einer Temperatur von 150 °C nimmt die Gesamtintensität des O1s-Signals rapide ab und die Sauerstoffkonzentration der Wasser-Spezies geht sehr schnell gegen null. Parallel zur Abnahme des Wassergehalts der präparierten Schicht nimmt die Menge des chemisorbierten bzw. gelösten Sauerstoffs bei einer Bindungsenergie von 529,8 eV ab. Bei dieser Sauerstoffspezies kann es sich nicht um eine chemisorbierte Sauerstoffphase wie die von Foelske *et al.* postulierte Phase handeln. [71] Eine (2x1)-Überstruktur chemisorbierten Sauerstoffs desorbiert erst ab ca. 950 °C von der Probenoberfläche eines Ru(0001)-Einkristalls. [80] Das beobachtete Desorptionsverhalten dieser Sauerstoffspezies spricht daher eher für eine molekular, in der wässrigen Phase gelöste Spezies und verlässt dementsprechend simultan mit der wässrigen Phase ab einer Temperatur von 150 °C die Probenoberfläche. Oder einer oxidischen Spezies, die zu Beginn der Experimentalserien jeweils gleichmäßig über die Probenoberfläche verteilt gewesen ist, die Oberflächenbedeckung jedoch durch ein Zusammenlagern ab 150°C so weit verringert, dass eine Analyse mittels XP-Spektroskopie nicht mehr möglich ist.

Um feststellen zu können, um welche Sauerstoffphasen es sich nach der elektrochemischen Oxidation eines Ru(0001)-Kristalls tatsächlich handelt, wurden Proben zusätzlich mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung (SXR) und der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) betrachtet. Die aus diesen Experimenten hervorgegangenen Erkenntnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt.

Kapitel 7

Strukturanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung

Im folgenden Kapitel werden die strukturellen Untersuchungen mittels Oberflächen sensitiver Röntgenbeugung an der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche beschrieben und erläutert. Hierfür wurde der Aufbau der ID03 des ESRF-Grenoble unter Anleitung von Francesco Carla genutzt. Der von Carla *et al.* entwickelte experimentelle Aufbau erlaubt in-situ SXRD-Experimente, während sich die Probe in der elektrochemischen Umgebung befindet, ohne diese etwaigen Verunreinigungen der Luft aussetzen zu müssen oder aus dem Elektrolyten zu entfernen (vgl. Kap. 3.1.3).

7.1 Elektrochemische Präparation

An einem im UHV mittels wiederholter Sputter- und Heizzyklen gereinigten Ru(0001)-Kristall wurden zunächst im ersten Teil der vorgestellten SXRD-Messserie schrittweise höhere Potentiale bis zu einem Maximal-Potential von 1,4 V für jeweils 120 s in 0,1 M HClO₄ angelegt. Im Anschluss daran, nach jedem Potentialsprung, wurde je ein K-Scan bei $L = 1$ (a), K-Scan bei $L = 0,2$ (b), L-Scan bei $K = 0,5$ (c) sowie L-Scan bei $K = 0,73$ (d) durchgeführt (siehe Abbildung 7.1). Überdies wurde ein Zyklovoltammogramm in einem Potentialbereich zwischen 0,0 V und 0,75 V mit einer

Scangeschwindigkeit von $v = 100$ mV/s aufgenommen, um eine etwaige Aufrauung bzw. Veränderung der Probenoberfläche anhand eines steigenden oder abnehmenden Stromflusses bestätigen zu können. Da in den Zyklovoltammogrammen jedoch lediglich eine geringe Zunahme der Ströme ansonsten aber keine Änderungen festzustellen waren, wurde an dieser Stelle auf eine Abbildung verzichtet. Nach jedem Durchgang wurde der Elektrolyt in dem System gegen einen frischen ausgetauscht, um etwaige Verunreinigungen durch Korrosionsprodukte auszuschließen. In Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse dieser Messreihe zusammenfassend dargestellt.

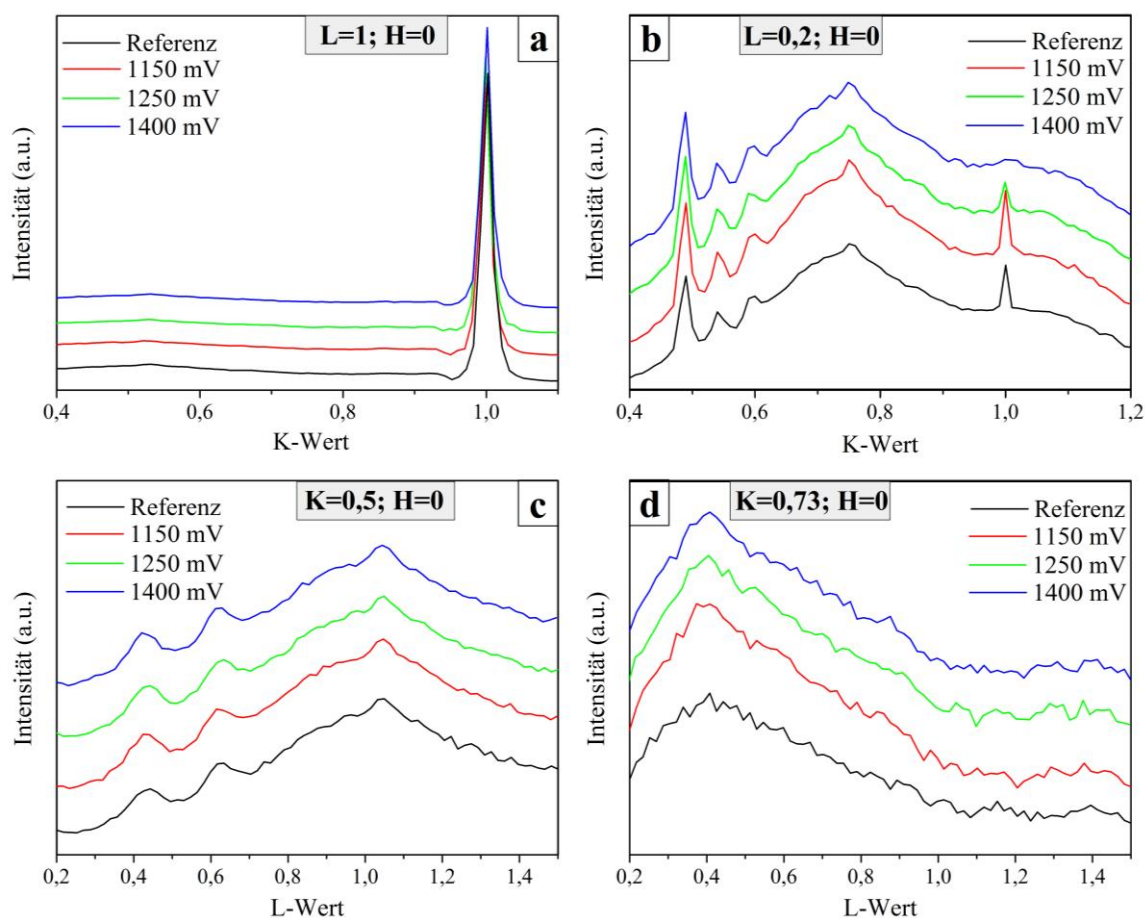


Abbildung 7.1: SXR-Scans jeweils vor (schwarz) und nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,15 V (rot), 1,25 V (grün) und 1,4 V (blau). Nach jeder Potentialerhöhung wurden K-Scans bei $L = 1$ (a), K-Scans bei $L = 0,2$ (b), L-Scans bei $K = 0,5$ (c) sowie L-Scans bei $K = 0,73$ (d) abgebildet.

Es ist gut zu erkennen, dass bis zu einem Potential von 1,4 V lediglich eine Abnahme der Intensität des Substratreflexes bei $K = 1$, $H = 0$ und $L = 1$ bzw. $L = 0,2$ zu erkennen ist, welche insbesondere bei einem L-Wert von 0,2 ablesbar ist (Abbildung 7.1 b).

Nach dem Potentialschritt auf 1,4 V wurde zusätzlich die Probe aus dem elektrochemischen Setup genommen und die Kristalloberfläche betrachtet. Neben einem starken Mattieren der Oberfläche wies diese einen tiefblauen Schimmer auf. In Abbildung 7.2 ist eine Fotografie dieses ‚blauen Kristalls‘ zu sehen.



Abbildung 7.2: Ru(0001)-Einkristall nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V für 120 s

Diskussion:

Die in Abbildung 7.1 gezeigten K- und L-Scans weisen nach keinem der Oxidationsschritte Veränderungen im Vergleich zur Ru(0001)-Substratoberfläche auf, welche auf die Bildung einer geordneten Oxidschicht schließen lassen. Lediglich der Verlust an Intensität der Substratreflexe im K-Scan bei $K = 1$ mit einem L-Wert von $L = 0,2$ (Abbildung 7.1 b) zeigen, dass auf der Oberfläche eine Reaktion abgelaufen sein muss. Selbst ein Potentialschritt auf 1,4 V für 120 Sekunden führte lediglich zu einer weiteren Abnahme der Ordnung der Substratoberfläche, was mit der Abnahme des Bragg-Reflexes einhergeht.

Betrachtet man hingegen die jeweils nach den einzelnen Präparationsschritten aufgenommenen Zyklovoltammogramme, ist ab einem Potential von 1,25 V eine minimale Steigerung der Ströme zu beobachten. Dies kann zu diesem Zeitpunkt zwei Gründe haben. Zum einen befinden wir uns mit 1,25 V in einem Potentialbereich, bei dem die Korrosion von elementarem Ruthenium zu $\text{RuO}_4(\text{aq})$ stattfindet, wie aus dem in Kapitel 4.3 erläuterten Pourbaix-Diagramm ersichtlich ist. [88] Diese Korrosion der

Oberfläche geht oftmals mit einer Aufrauhung einher und damit einer Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Nimmt die nominelle Oberfläche des Ru(0001)-Substrats zu, so erhöhen sich auch die Anzahl aktiver Rutheniumzentren in der Elektrolyt-/Elektrode-Phasengrenze und somit auch der elektrochemische Umsatz bei gegebenem Potential, also der Strom.

Eine zweite Erklärung für den gesteigerten Stromfluss könnte sein, dass die elektrische Kapazität einer möglicherweise gebildeten hydratisierten RuO_xH_y -Schicht zunimmt und somit die differentielle Kapazität des CVs erhöht.

Das Phänomen des ‚blauen Kristalls‘, welcher nach dem Potentialschritt auf 1,4 V beobachtet werden konnte und in Abbildung 7.2 gezeigt wird, bestätigt aufgrund der relativ matten Oberfläche die Annahme, dass aufgrund von Korrosion die Oberfläche stark angeraut wurde. Die schwarzbläuliche Färbung lässt zusätzlich auf die Bildung einer dicken hydratisierten bzw. oxidischen Schicht mit Wasseranteil auf dem Ru(0001)-Substrat vermuten, was bedeutet, dass die zunächst gebildete Schicht röntgenamorph und aus diesem Grunde in den SXRD-Messungen nicht zu sehen ist.

7.2 Temperaturabhängiges Verhalten der hydratisierten Rutheniumdioxid-Schicht

In einem nächsten Schritt wurde der in Abbildung 7.2 gezeigte Kristall unter UHV-Bedingungen kurzzeitig auf 500 °C geheizt. Nach dem Erreichen der Temperatur wurde die Probenheizung sofort wieder heruntergeregelt und der Kristall kühlte innerhalb von 120 Minuten auf Raumtemperatur ab. War die blaue Färbung zunächst nach der Präparation noch sehr ungleichmäßig mit Bereichen tiefdunkler Färbung, aber auch Bereichen helleren Blaus auf der Oberfläche, so war diese nach dem Heizschritt auf 500 °C weitaus einheitlicher, wie in Abbildung 7.3 auf einem Foto des Kristalls vor und nach dem Heizschritt zu sehen ist.



Abbildung 7.3: Ru(0001)-Einkristall nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V für 120 s, frisch präpariert (links) sowie nach einem kurzen Heizschritt auf 500 °C im UHV (rechts).

Nach dem erneuten Einbau in das elektrochemische Setup wurde zunächst ein Zyklovoltammogramm im Bereich von 0,0 V bis 0,95 V aufgenommen, welches einen starken Anstieg des fließenden Stroms sowie eine Änderung in der Form aufwies. Überdies wurden die im vorangegangenen Schritt beschriebenen K- und L-Scans wiederholt (siehe Abb. 7.4).

Nach der elektrochemischen Behandlung des Kristalls wurde dieser erneut aus dem elektrochemischen Setup gebaut und unter UHV-Bedingungen zwei Mal für jeweils 30 Minuten auf 900 °C geheizt. Dieser Heizschritt zeigte keinen offensichtlichen Einfluss auf die bereits nach dem Heizen auf 500 °C einheitlich gewordene Blaufärbung der Kristalloberfläche. Auch diese Probe wurde anschließend wieder in die elektrochemische Zelle gebaut und entsprechend charakterisiert. Die zugehörigen Scans sind in Abbildung 7.4 im direkten Vergleich mit den Scans der Referenz bzw. frisch präparierten Probe mit den zugehörigen Zyklovoltammogrammen abgebildet.

Beim ersten Blick auf das aufgenommene CV nach dem ersten Heizschritt auf 500 °C im direkten Vergleich zu demjenigen unmittelbar davor ist eine starke Erhöhung des fließenden Stroms zu erkennen. Die übertragene Ladungsmenge des CVs liegt mit

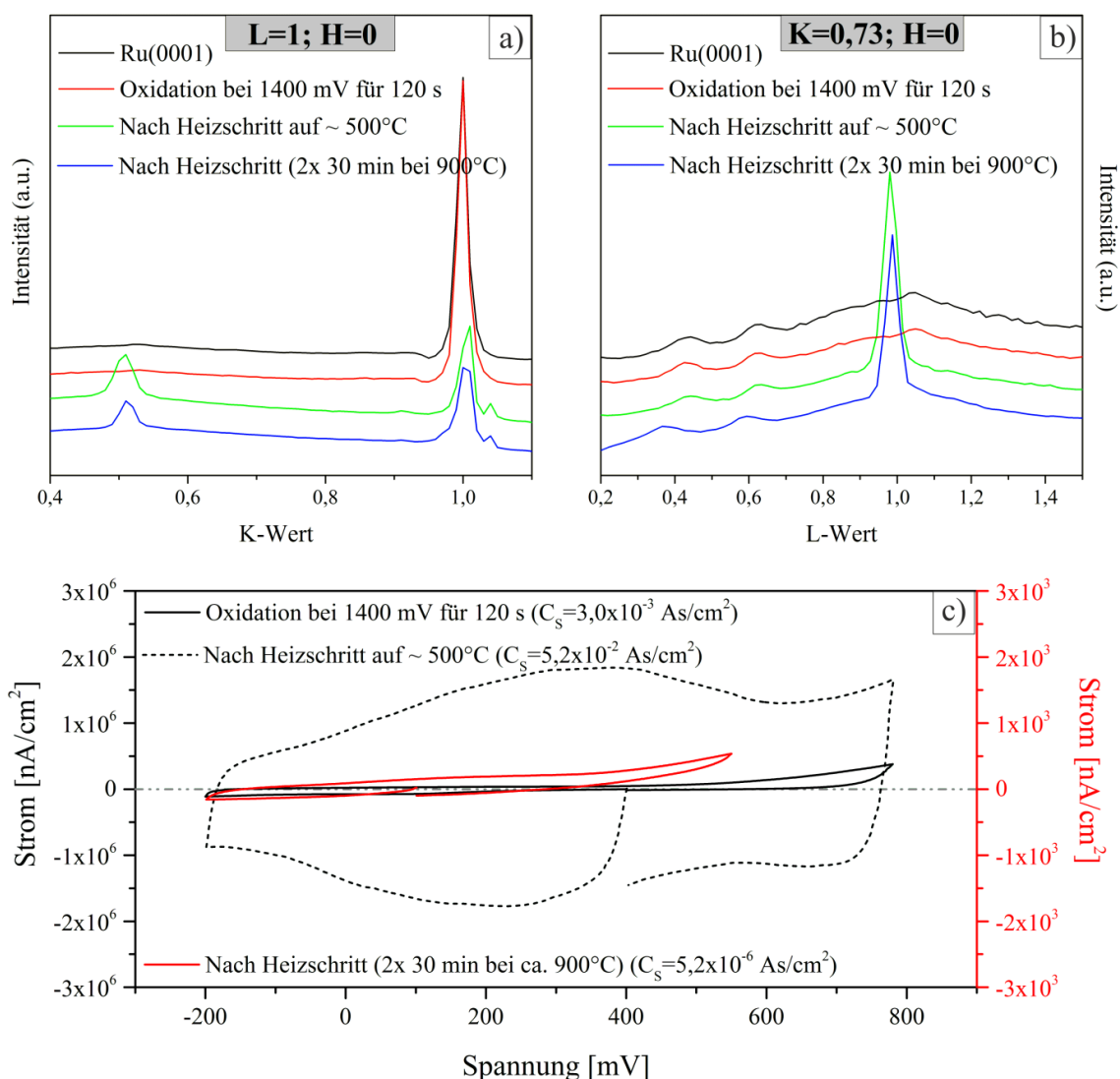


Abbildung 7.4: K-Scans bei $L = 1$ (oben links) und L-Scans bei $K = 0,5$ (oben rechts) jeweils vor (schwarz) und nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V (rot) sowie nach einem kurzen Flash auf 500 °C (grün) und zwei Heizschritten, bei denen die Probe für jeweils 30 Minuten auf 900 °C gehalten wurde (blau). Abgebildet sind zusätzlich die zugehörigen Zyklovoltammogramme sowohl nach der Oxidation bei 1,4 V (durchgezogene schwarze Linie) als auch nach dem Heizschritt auf 500 °C (gepunktete Linie) bzw. 900 °C (rote Linie).

$5,2 \cdot 10^{-2} \text{ As/cm}^2$ ca. um einen Faktor von 40 höher als zuvor. Ferner ist die charakteristische Form einer reinen Ru(0001)-Oberfläche nicht mehr zu erkennen. Nach den wiederholten Heizzyklen auf 900 °C kann kaum ein Stromfluss im Bereich des aufgenommenen CVs erkannt werden. Die abgebildeten SXRD-Scans entlang der K- bzw. L-Richtung des Kristallgitters weisen zudem neue Beugungssignale bei $K = 0,5$ (mit $H = 0, L = 1$), sowie $L = 1$ (bei $H = 0, K = 0,5$) auf. Eine Abnahme der Signalintensität des Substratreflexes bei $K = 1$ (mit $H = 0, L = 1$) ist ebenfalls deutlich auszumachen.

Nach den folgenden Heizschritten auf 900 °C ändern sich Lage und Größe der SXRD-Signale nicht mehr, bei der Betrachtung des Zyklovoltammogramms fällt jedoch eine erhebliche Abnahme des zu beobachtenden Stroms auf, sodass die Integration des oxidischen Bereichs lediglich eine Ladungsmenge von $C_S = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ As/cm}^2$ ergibt.

Diskussion:

War zuvor unmittelbar nach dem Anlegen eines Potentials von 1,4 V keine Änderung in den SXRD-Daten zu erkennen, so hat sich dies nach einem kurzen Heizschritt auf 500 °C geändert. Die zusätzlichen Beugungsreflexe in Abbildung 7.4 a bei $K = 0,5$, $H = 0$ und $L = 1$ können anhand von Vergleichsdaten von Stierle *et al.* einer Rutheniumdioxidphase in [100]-Orientierung zugeordnet werden. [87] Diese Beobachtung passt zu jenen von Lin *et al.*, welche Ru(0001)-Kristalle auf ähnliche Weise präpariert und im Anschluss im UHV mittels RHEED-Analyse untersucht haben. [74] Ein bedeutender Unterschied zu den Ergebnissen von Lin ist, dass sie bereits ohne Heizschritt diffuse zusätzliche Beugungsreflexe in den RHEED-Bildern sehen konnten, welche mittels SXRD nicht sichtbar waren. Nach einem Aufheizen der Probe wurden die beobachteten Reflexe von Lin jedoch sehr scharf, sodass man davon ausgehen kann, dass der Heizschritt notwendig ist, um die, während der Präparation entstandene hydratisierte $\text{RuO}_x\text{-(OH)}_y\text{-}$ Schicht zu ordnen und das $\text{RuO}_2(100)$ -Oxid zu bilden.

Betrachtet man die Zyklovoltammogramme nach den jeweiligen Heizschritten, fällt zunächst bei der Integration der jeweiligen oxidischen Äste vor und nach einem ersten kurzen Heizschritt auf 500 °C eine enorme Zunahme der übertragenen Ladungsmenge auf. Die starke Zunahme der im Potentialbereich von 0 V bis 1,05 V übertragenen Ladung deutet auf eine Schicht mit hoher Kapazität hin und zeigt die klassische geschwungene Form eines Superkondensators mit hohem pseudokapazitivem Anteil. Die sehr breiten Peaks, welche sowohl im oxidischen als auch im anodischen Ast zwischen einem Potential von 0,2 V und 0,7 V zu erkennen sind, sind hierbei dem Einfluss der Pseudokapazität zuzuschreiben. Heizt man die Probe nun unter UHV-Bedingungen auf 900 °C, so sieht man in den CVs ganz im Gegenteil zu den Beugungsexperimenten eine enorme Änderung. Die Oberfläche ist im Potentialbereich zwischen 0 V und 0,7 V nahezu elektrochemisch inaktiv. Dies kann durch den Verlust der wässrigen Phase bei solchen Temperaturen erklärt werden. Auf der Oberfläche ist nach dem Heizen

ausschließlich das $\text{RuO}_2(100)$ -Oxid verblieben. Die zu beobachtende Kapazität nimmt im Vergleich zur Oberfläche nach einem Heizschritt auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ also deutlich, um einen Faktor von ca. 1.000 ab. Dies wird durch die Beobachtungen von Dmowski *et al.* (vgl. Kapitel 4.5) bestätigt, welche ein Maximum der elektrochemischen Aktivität bzw. der Kapazität bei einem Wassergehalt der Oxidschicht von $\text{RuO}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ nach einem Heizschritt auf ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ beobachten konnten. [11]

7.3 Zusammenfassung SXR-Daten

Die in diesem Kapitel vorgestellten SXR-Messungen des Oxidationsverhaltens einer elektrochemisch präparierten $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche zeigen deutlich, dass allein durch die elektrochemische Oxidation kein geordnetes Rutheniumdioxid entstehen kann. Frei nach dem in Abb. 4.7 gezeigten Pourbaix-Diagramm findet ab einem Potential von 1,34 V neben der Sauerstoffevolution eine Korrosion der Oberfläche statt. [88] Mit zunehmender Dauer im oxidischen Potentialbereich nimmt ebenfalls die Rauigkeit der Oberfläche zu, sodass die zunächst gebildete RuO_4 -Spezies nicht mehr durch die Doppelschicht in den Elektrolyten verschwinden kann, sondern mit dem verbleibendem Ruthenium, dem entstandenen Sauerstoff und verschiedenen RuO_xH_y -Spezies eine röntgenamorphe Interphase bildet. Die inhomogene Färbung der Oberfläche, welche in Abbildung 7.3 gut zu erkennen ist, wurde durch die starke Gasevolution an der Rutheniumoberfläche begünstigt. Entsteht während der elektrochemischen Oxidation genug Sauerstoff, so fängt dieser an, Blasen auf der Oberfläche zu bilden. Diese Blasen schirmen zum einen die darunterliegende Oberfläche vom Elektrolyten und damit von elektrochemisch induzierten Reaktionen ab. Erreichen sie jedoch zum anderen eine kritische Größe, perlen sie von der Oberfläche und setzen diese wieder frei für weitere Reaktionen.

Nach dem Heizen dieser Phase auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der Wasseranteil in dieser deutlich ab wie bereits die XP-Spektren einer solchen Probe im vorangegangenen Kapitel zeigen konnten (vgl. Abb. 6.6). Die Aktivität des durch die OER gelösten molekularen Sauerstoffs nimmt gegenläufig zu, sodass eine temperaturinduzierte Oxidation der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche ähnlich der in Kapitel 4.2 beschriebenen Gasphasenoxidation stattfinden kann. Aufgrund der kurzen Heizdauer konnte nicht das gesamte Wasser aus der gebildeten Phase desorbieren, was zu einem fließenden Übergang von kristallinem

$\text{RuO}_2(100)$ über ein röntgenamorphes hydratisiertes Rutheniumdioxid hin zu einem Rest der zuvor beschriebenen elektrochemisch präparierten Interphase mit unbekannter Zusammensetzung $\text{Ru-O}_x\text{-H}_y$ führt. Ein weiteres Heizen der Probe auf ca. 900 °C für eine Dauer von zwei Mal 30 Minuten führt zu einer kompletten Desorption des Wassers und einer reinen RuO_2 -Schicht. Dieser temperaturabhängige Mechanismus ist in Abbildung 7.5 schematisch dargestellt:

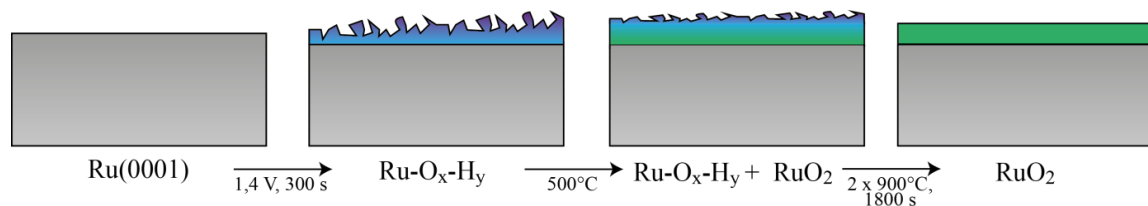


Abbildung 7.5: Schematische Betrachtung der Oxidbildung auf makroskopischer Ebene. Das Substrat ist hier in Grau dargestellt, die $\text{Ru-O}_x\text{-H}_y$ -Interphase in Lila, das ungeordnete hydratisierte Rutheniumdioxid in Blau und das $\text{RuO}_2(100)$ in Grün.

Bemerkenswert bei diesem Oxidationsverhalten ist die Ausbildung des (100) orientierten Oxids, während bei einer Gasphasenoxidation unter UHV-Bedingungen gemäß He *et al.* [89] ausschließlich das [110] orientierte Oxid auf dem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat zu beobachten ist. Für dieses Phänomen gibt es zu diesem Zeitpunkt jedoch keine eindeutig belegbaren Thesen. Eine Annahme könnte sein, dass die $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche aufgrund der starken Aufrauung große $[10\bar{1}0]$ -orientierte Bereiche ausgebildet hat, auf denen gemäß Experimenten von Knapp bzw. Rohrlack *et al.* vorzugsweise das $\text{RuO}_2(100)$ -gebildet wird oder sich – ähnlich einer Gasphasenoxidation bei hohen Temperaturen mit $T > 850\text{ K}$ – eine dicke Oxidschicht mit einer $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte [100]-Oxidphase ausbildet (vgl. Abb. 4.4). [22]

Kapitel 8

Strukturanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion

Um die im vorangestellten Kapitel gezeigten SXR-D-Ergebnisse zu bestätigen, wurde die elektrochemisch oxidierte Oberfläche mit zusätzlichen Experimental-Reihen durch die Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion an der Oberfläche (kurz: RHEED, engl.: *Reflection high-energy electron diffraction*) charakterisiert. Die Probengeometrie ist hierbei ähnlich jener der zuvor beschriebenen oberflächensensitiven Röntgenbeugung, wobei der Einfallswinkel des Elektronenstrahls mit 2° geringfügig größer ausfällt. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man bei der Betrachtung nicht auf einen Beugungsreflex beschränkt ist, sondern eine Übersicht über die vorliegende und ggf. geordnete Oberflächenmorphologie erhält.

Die Probenpräparation erfolgte bei diesem Experiment analog zu den in Kapitel 5 vorgestellten Standard-Bedingungen einer vergleichsweise dick elektrooxidierten Schicht auf einem Ru(0001)-Einkristall. Als Elektrolyt wurde eine 0,1 M HClO₄-Lösung verwendet, welche vor Gebrauch ca. 1 Stunde mit Stickstoff durchspült wurde, um etwaigen gelösten Sauerstoff aus der Lösung zu verdrängen. Die eigentliche Elektrooxidation wurde bei 1,4 V für 300 s durchgeführt. Aus der aufgezeichneten Strom-/Zeit-Kennlinie im Zusammenhang mit den in Kapitel 5.3 vorgestellten Gleichungen 5.7 und 5.8 lässt sich eine Schichtdicke von ca. 0,85 μm der präparierten Ru-O_xH_y-Schicht

abschätzen. Diese Schichtdicke übersteigt jedoch erneut die reale aufgrund der während der Präparation ablaufenden OER bzw. Korrosion des Substrats. Die auf diese Weise präparierte Probe wurde nach der Elektrooxidation mit Reinstwasser gereinigt, mit Stickstoff weitestgehend getrocknet und umgehend in die bereitstehende, in Kapitel 3.2.2 beschriebene UHV-Apparatur eingeschleust.

Die Probe wurde so in den Probenhalter eingebaut, dass der $[1\bar{0}\bar{1}0]$ -Azimuth entlang dem Elektronenstrahl ausgerichtet werden konnte. Der Kristall wurde anschließend schrittweise zu höheren Temperaturen geheizt und nach jedem Heizschritt die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und ein RHEED-Bild aufgenommen, bis eine Endtemperatur von 400 °C erreicht wurde. In Abbildung 8.1 sind die jeweiligen RHEED-Bilder in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C dargestellt sowie das Beugungsbild einer frisch gereinigten Probe zum direkten Vergleich.

Neben den Substratreflexen sind in den gezeigten RHEED-Bildern der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche zunächst nur hohe Hintergrundintensitäten ohne erkennbare Ordnung zu erkennen, wobei sich bereits bei 100 °C schwache Maxima in den Intensitäten erahnen lassen. Ab einer Heiztemperatur von 150 °C nimmt die Hintergrundintensität leicht ab und spätestens ab 200 °C sind zusätzlich zu den Substratreflexen einer rauen Ru(0001)-Oberfläche weitere Beugungsreflexe zu erkennen, welche ab 250 °C scharf zu sehen sind und sich ab dieser Temperatur in Intensität und Lage nicht mehr verändern. Ferner ist zu bemerken, dass die Substratreflexe mit zunehmender Temperatur an Intensität gewinnen.

Diskussion:

Die Tatsache, dass man bei den RHEED-Messungen sehr scharfe Substratreflexe erkennen kann, war bereits im Vorfeld zu vermuten. Nach der beschriebenen Elektrooxidation der Oberfläche ist bereits mit dem Auge eine starke Abnahme des Glanzes der polierten Ru(0001)-Oberfläche zu erkennen, was auf eine enorme Rauigkeit – hervorgerufen durch die parallel zur Oxidation einsetzende Korrosion der Probe – zurückzuführen ist. Dementsprechend sind keine, für glatte Proben übliche Stangen zu erkennen (vgl. RHEED-Bild der sauberen Ru(0001)-Oberfläche), sondern ausschließlich

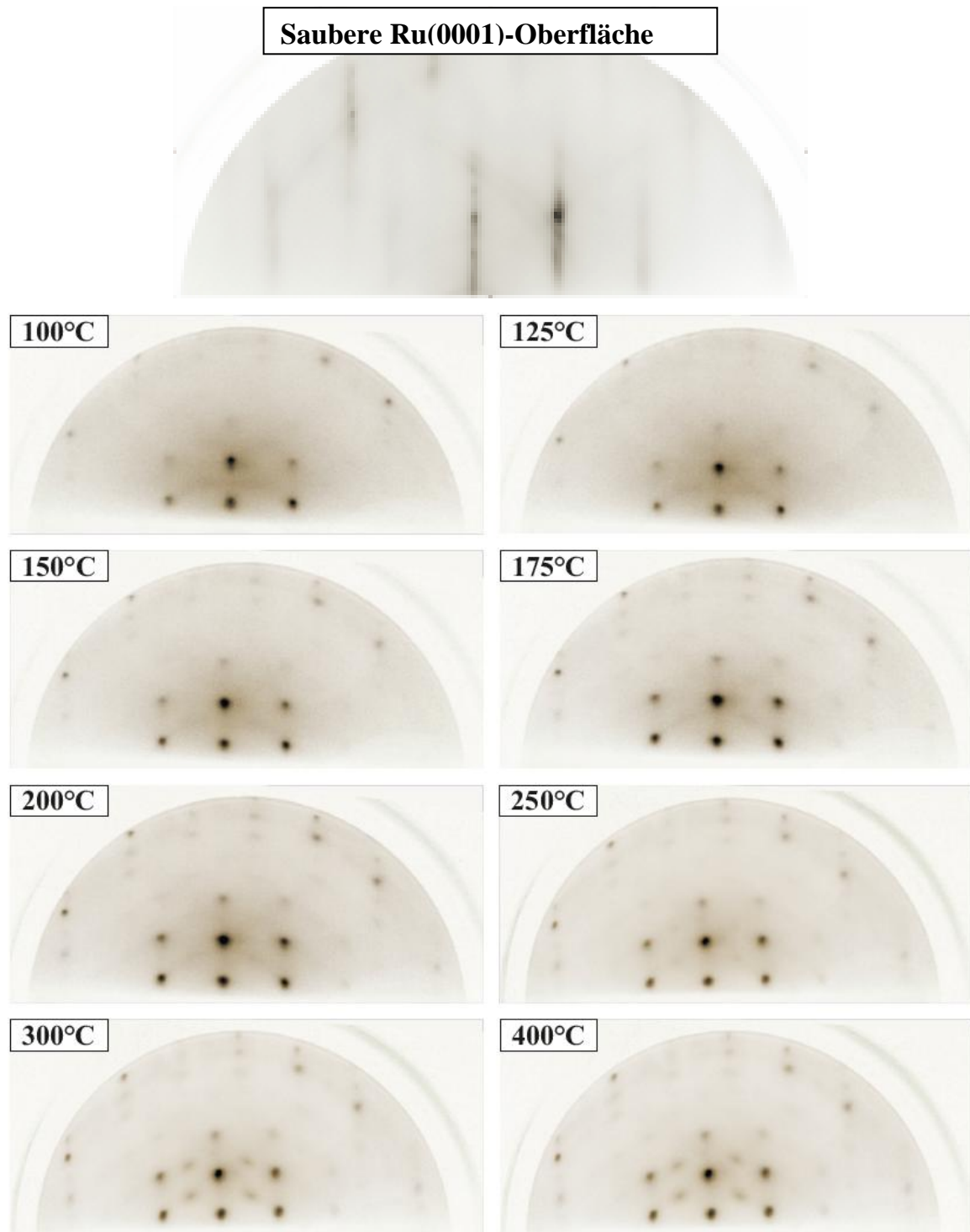


Abbildung 8.1: RHEED-Aufnahmen einer sauberen und glatten Ru(0001)-Oberfläche entlang des $[1\bar{0}10]$ -Azimuthen (oben). Temperaturabhängiges Verhalten des Beugungsbilds einer elektrochemisch oxidierten Oberfläche nach jeweils einem kurzen Heizschritt (Farben wurden hier invertiert um die zusätzlichen Reflexe ab ca. 200°C deutlicher sehen zu können).

diskrete, scharfe Reflexe. Die relativ hohe Hintergrundintensität zeigt, dass die gebildete Phase bis zu einer Temperatur von 150 °C zunächst noch keine Ordnung aufweist. Ab 175 °C nimmt die Hintergrundintensität jedoch merklich ab und es werden zusätzliche

Reflexe erkennbar. Die bereits zuvor erkennbaren Substratreflexe scheinen aufgrund der geringeren Hintergrundintensität ab dieser Temperatur ebenfalls an Schärfe zu gewinnen. Ab einer Temperatur von 250 °C scheinen die zusätzlichen Reflexe ein Maximum an Intensität erreicht zu haben und die RHEED-Bilder ändern sich mit zunehmender Temperatur bis 400°C nicht mehr.

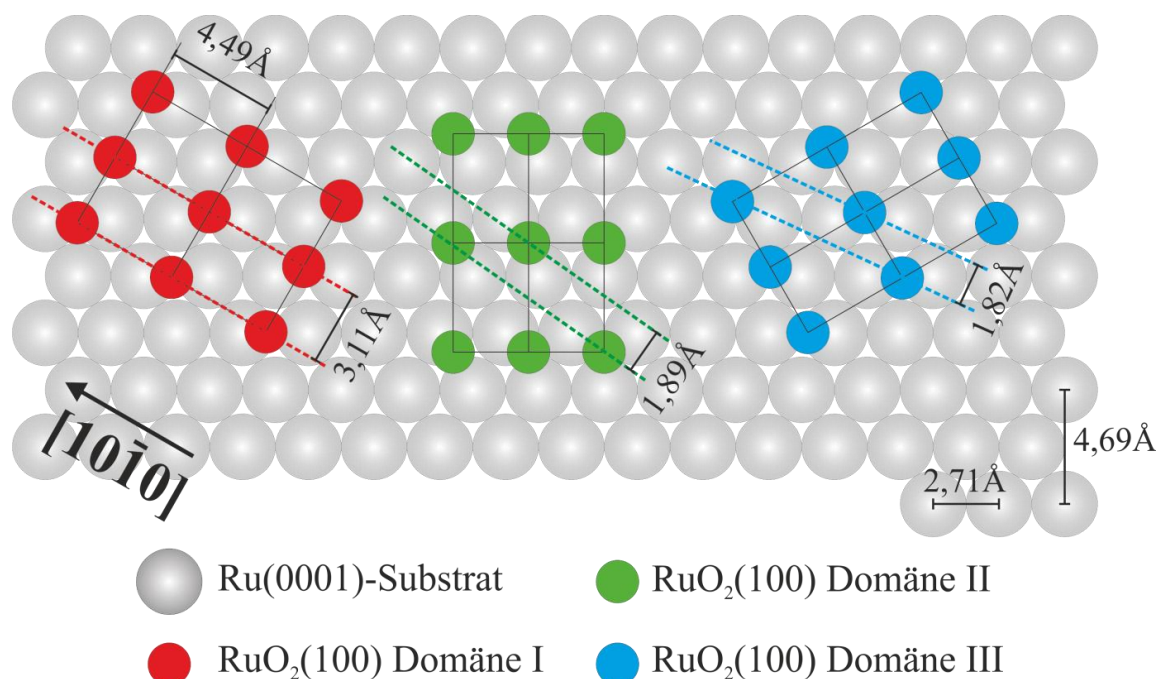


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der drei Rotationsdomänen von RuO₂(100) auf Ru(0001) mit der [001] und [010] Richtung entlang der [10 $\bar{1}$ 0]-Richtung ausgerichtet. Wichtige Abstände zwischen atomaren Reihen wurden jeweils gekennzeichnet und dargestellt.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den in Kapitel 4.3 bereits erwähnten Messungen von Lin *et al.*, passen diese sehr gut überein und die zusätzlichen Reflexe lassen sich dem RuO₂(100)-Oxid zuordnen. [74] Betrachtet man die Oberfläche eines Ru(0001)-Kristalls und zeichnet dort die Gitterabstände der Ruthenium-Atome ein, kann man hieraus auf die Gitterabstände entlang der [10 $\bar{1}$ 0]-Richtung schließen, wie es in Abbildung 8.2 in Anlehnung an die Ergebnisse von Lin *et al.* erfolgt ist.

Zusätzlich zu den Gitterkonstanten des Ruthenium-Substrats sind in Abbildung 8.2 die drei Rotationsdomänen eines aufgewachsenen RuO₂(100)-Oxids schematisch dargestellt

(I (rot), II (grün) und III (blau)). Die gestrichelten Linien deuten die Abbildungsrichtung des gebeugten Elektronenstrahls an und geben die realen Atomabstände der jeweiligen Domänen rechtwinklig zur $[1\bar{0}10]$ -Orientierung des Substrats wieder.

Zur weiteren Auswertung wird das RHEED-Bild aus Abbildung 8.1 nach einer Heiztemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ herangezogen. Zeichnet man in dieses parallel zu den $[00X]$ -Reflexen (X steht hier für einen beliebigen Wert der L-Koordinate) senkrechte Striche durch die oxidischen 3D-Reflexe, erlauben diese Rückschlüsse auf die reziproken Gittervektoren des Oxids und somit über deren Kehrwert auf die Gitterabstände im Realraum. Als Referenz wird die Entfernung zwischen den jeweiligen $(00X)$ - und $(11X)$ -Reflexen genutzt, deren Entfernung zueinander im Realraum $1,35\text{ \AA}$ beträgt und somit im reziproken Raum einem Wert von $0,739\text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Damit erhält man einen reziproken Gitterabstand in $[1\bar{0}10]$ -Richtung für die oxidischen Reflexe von $0,323\text{ \AA}^{-1}$ bzw. $0,441\text{ \AA}^{-1}$. Wobei $0,441\text{ \AA}^{-1}$ dem Abstand zwischen $[101]$ - und $[301]$ -Reflex entspricht und dieser noch durch zwei geteilt werden muss, damit der Abstand zwischen $[101]$ - und $[201]$ -Reflex und somit einer einzelnen Einheitszelle betrachtet werden kann. Dementsprechend beträgt der reziproke Gitterabstand $0,22\text{ \AA}^{-1}$, was einer Entfernung von $3,09\text{ \AA}$ bzw. $4,55\text{ \AA}$ im Realraum entspricht und nahezu identisch zu der aus der Literatur bekannten Größe der Einheitszelle eines $\text{Ru}(100)$ -Oxides ist ($3,11\text{ \AA} \times 4,49\text{ \AA}$). [74] Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei den beobachteten Reflexen nicht nur um das erwartete $\text{RuO}_2(100)$ -Oxid handelt, sondern dieses bevorzugt in der Rotationsdomäne I (vgl. Abb. 8.2, rot) mit der langen Seite der Einheitszelle entlang der $[1\bar{0}10]$ -Orientierung des Substrats aufwächst. Abbildung 8.3 zeigt hierzu die Auswertung des Beugungsbilds der in Abbildung 8.1 gezeigten Messreihe nach einem Heizschritt auf $400\text{ }^\circ\text{C}$.

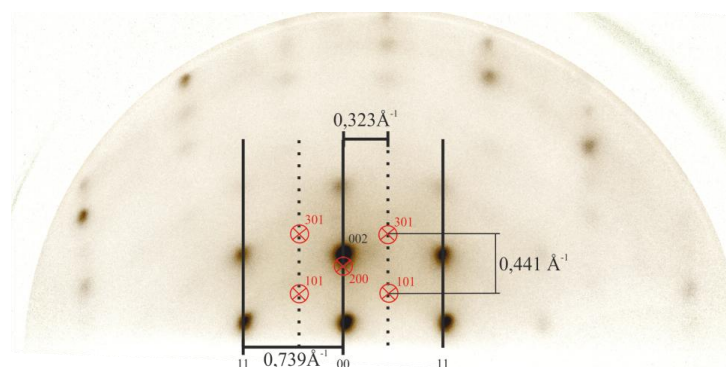


Abbildung 8.3: Schematische Überlagerung der nach Abbildung 8.2 bestimmten Gitterabstände der Rotationsdomäne I mit dem beobachteten RHEED-Bild nach einem Heizschritt auf $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Kapitel 9

Morphologieanalyse der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche mittels Rasterelektronenmikroskopie

Zum besseren Verständnis des temperaturabhängigen Verhaltens der elektrochemisch präparierten hydratisierten Rutheniumphase wurden divergente Schichtdicken unter Zuhilfenahme der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit gekoppelter energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ex situ unter Hochvakuumbedingungen untersucht. Nach einer chronoamperometrischen Probenpräparation wurde die Probe jeweils zwischen der REM- und einer UHV-Anlage hin und her transferiert. Die UHV-Anlage diente hierbei ausschließlich dem Zweck, die Probe ohne Risiko der Kontamination zu den jeweiligen Temperaturen zu heizen. Nach Erreichen der entsprechenden Temperaturen wurde die Probe für 300 Sekunden dort gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor sie erneut in die REM-Anlage überführt wurde.

Aufgrund der relativ harschen Präparationsbedingung, bei der ein Potential jenseits der für die OER auf Ru(0001) benötigten Spannung angelegt wurde, entstanden während der chronoamperometrischen Experimente eine Vielzahl an Sauerstoffblasen auf der Oberfläche, welche jedoch erst ab einer bestimmten Größe abperlen konnten. Dies hatte zur Folge, dass die Kristalloberfläche an diesen Stellen zum Teil keinen Kontakt zum Elektrolyten besaß, andere Teile der Probe jedoch während des gesamten Experiments

den oxidierenden Bedingungen ausgesetzt waren, und sich beispielhaft in der Betrachtung der REM-Bilder einer frisch präparierten Probe wieder spiegelt. In Abbildung 9.1 sind Bereiche einer für 240 Sekunden bei 1,35 V präparierten Probe zu sehen, welche repräsentativ die Heterogenität der Oberfläche nach der elektrochemischen Oxidation widerspiegeln. Die abgebildeten Aufnahmen wurde mit dem InLens- bzw. SE2-Detektor des Rasterelektronenmikroskops ‚Merlin‘ der Universität Gießen aufgenommen.

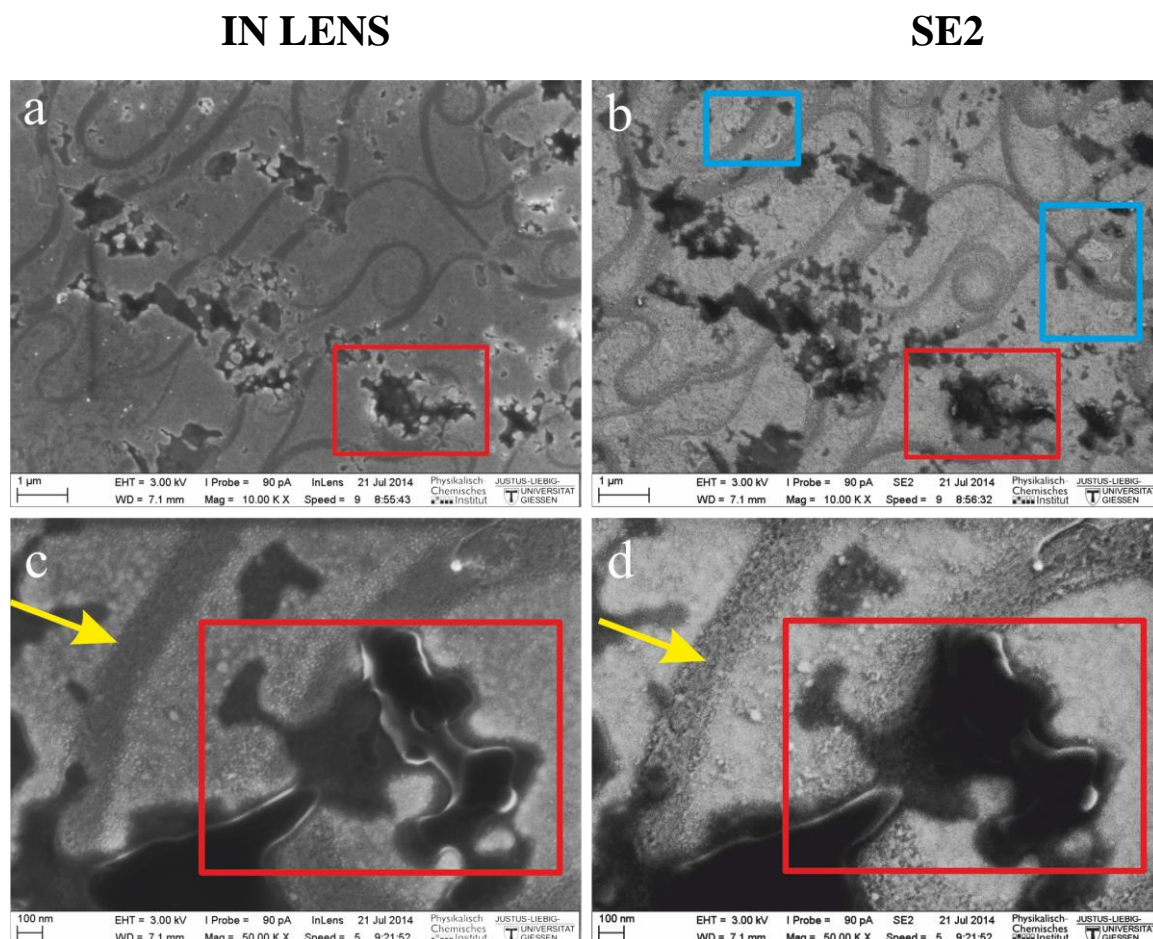


Abbildung 9.1: InLens- und SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten $Ru-O_xH_y$ -Schicht bei 10 000-facher (a+b) und 50 000-facher Vergrößerung (c+d). Gekennzeichnet sind unterschiedliche Merkmale der Oberfläche, wie schwarze Flecken (rote Umrandung), kleine Inselinformationen (blaue Umrandung) und stark aufgeraute Stufenkanten (gelbe Pfeile).

Die bei diesen Vergrößerungen sehr gut zu erkennenden abgerundeten Stufenkanten stammen vom Reinigungsprozess und bilden sich typischerweise bei Annealing-Temperaturen über 1 200 °C aus.

In den Übersichtsbildern, die ohne vorangegangenen Heizschritt bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, fallen bei der Betrachtung zunächst drei unterschiedliche

morphologische Merkmale besonders ins Auge. Das Hervorstechendste sind die schwarzen Bereiche (Abb. 9.1, rote Umrandung), welche willkürlich auf der gesamten Oberfläche ohne erkennbare Systematik verteilt zu sein scheinen. Sie sind sowohl in den InLens- als auch den SE2-Aufnahmen sehr gut zu erkennen und scheinen eine auf der Substratoberfläche liegende, die Oberflächenstruktur überdeckende Schicht zu bilden.

Das zweite Merkmal ist die extreme Rauigkeit der Probenoberfläche. Diese beschränkt sich nicht nur auf die Stufenkanten, sondern überzieht nahezu die gesamte Oberfläche, wird jedoch besonders an Bereichen deutlich, bei denen mehrere Stufenkanten übereinander liegen (Step-Bunching-Bereiche). Das dritte direkt nach der Präparation erkennbare Merkmal sind kleine Inseln, welche sich offenbar während der elektrochemischen Oxidation gebildet haben müssen. In Abbildung 9.1 sind zwei dieser Inselformationen exemplarisch in blauen Kästchen markiert.

Der Vollständigkeit halber sollen an dieser Stelle noch kleine Kristallite genannt werden, die sich jedoch erst ab einer Temperatur von 150 °C auf der Oberfläche bilden, und daher in den Übersichtsbildern aus Abbildung 9.1 nicht dargestellt worden sind. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird jedoch noch intensiver darauf eingegangen.

Die vier genannten Merkmale werden in den folgenden Unterkapiteln bezüglich etwaiger temperaturabhängiger Änderungen näher betrachtet und diskutiert. Die vorgestellten Oberflächen stehen dabei exemplarisch für sämtliche in der vorliegenden Arbeit vorgestellten präparierten Proben und können sowohl bei sehr dick, als auch bei sehr dünn präparierten Oberflächen beobachtet werden. Der Übersicht halber sind die folgenden Aufnahmen von einer mitteldicken Probe mit einer Schichtdicke von ca. 0,3 µm, welche für 240 Sekunden bei 1,35 V elektrochemisch oxidiert wurde.

9.1 Schwarze Bereiche auf der Oberfläche

In dem nun Folgenden wird das temperaturabhängige Verhalten der zuvor gezeigten schwarzen Flecken nach der elektrochemischen Oxidation eines Ru(0001)-Einkristalls näher betrachtet. In Abbildung 9.2 sind die SE2-Bilder der Oberfläche nach unterschiedlichen Heiztemperaturen dargestellt. Da im SE2-Bild die Tiefeninformationen der BS-Elektronen mit abgebildet werden und die Flecken in diesen Bildern

kontrastreicher und damit besser erkennbar sind, wurden diese für die Betrachtung anstelle der InLens-Aufnahmen gewählt.

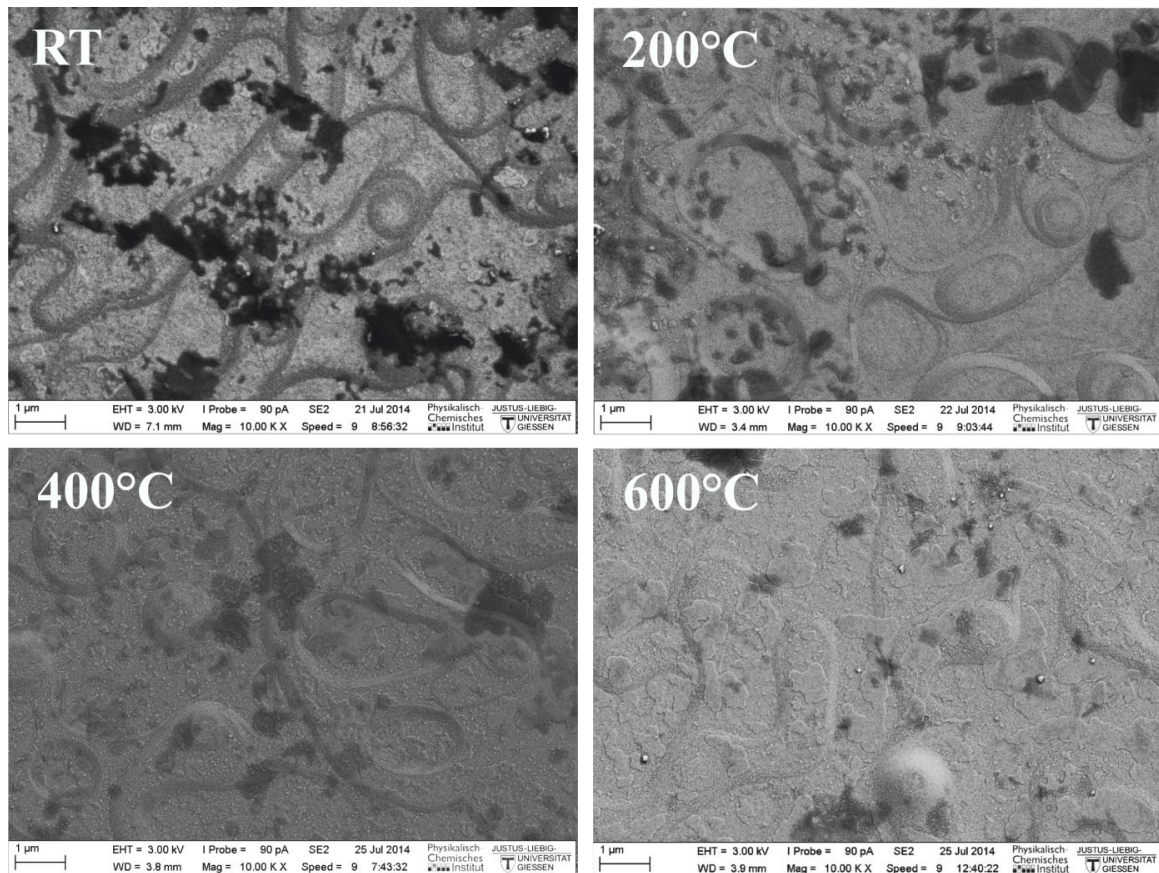


Abbildung 9.2: SE2-Bilder der Oberfläche bei einer 10 000-fachen Vergrößerung bei Heiztemperaturen von RT-600 °C. Die schwarzen Flecken auf der Oberfläche sind bei allen Temperaturen noch vorhanden. Sie werden mit Erhöhung der Heiztemperatur lediglich heller, sodass die darunter liegende Oberflächenstruktur erkennbar wird.

Wie in Abbildung 9.2 deutlich zu erkennen ist, sind besagte Flecken bis zu einer Temperatur von 600 °C deutlich auf der Oberfläche zu erkennen. Direkt nach der Präparation bei Raumtemperatur sind sie sehr dunkel, unregelmäßig geformt und willkürlich in Größe sowie Position auf der Oberfläche verteilt. Mit zunehmender Heiztemperatur werden die Flecken heller sowie rundlicher und die darunterliegende Oberflächenmorphologie wird deutlich erkennbar. Ab einer Temperatur von 400 °C erscheinen die Flecken sehr hell und der Kontrast zwischen Oberfläche und Flecken nimmt rapide ab. Ihre Verteilung und Form auf der Oberfläche zeigen keine Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur und sie sind sowohl in Step-Bunching-Bereichen als auch auf ebenen Bereichen zu beobachten. Auffällig ist jedoch, dass ihre Anzahl bei 600 °C

deutlich abgenommen hat. Bei dieser Temperatur scheinen sich diese Flecken alle über kleinen Inselformationen zu liegen, was bei 400°C aufgrund der Inselgröße noch nicht abzuschätzen ist.

EDX-Analysen der schwarzen Bereiche sind in Abbildung 9.3 dargestellt und weisen lediglich die Elemente Sauerstoff und Ruthenium auf. Schwefel und Chlor, wie sie aufgrund von Elektrolytrückständen auf der Oberfläche zu vermuten wären, sind nicht detektierbar.

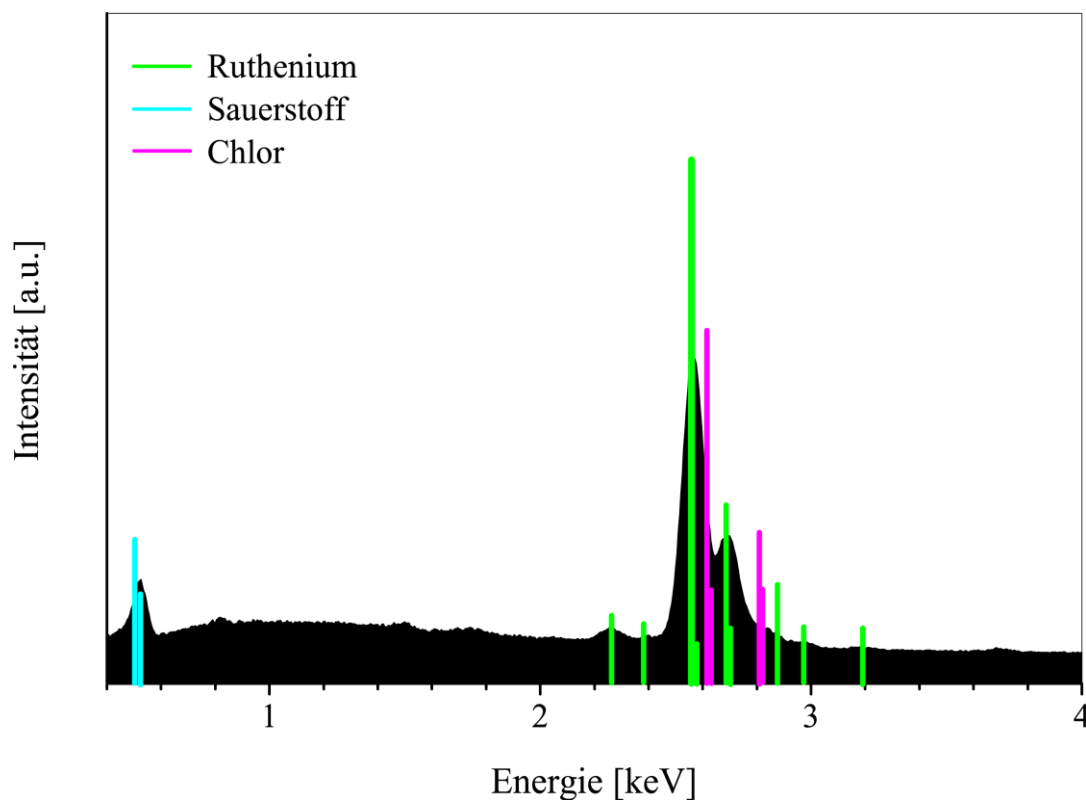


Abbildung 9.3: EDX-Spektrum der schwarzen Bereiche auf der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur. Gekennzeichnet sind jeweils die theoretischen Lagen der Signale von Ruthenium, Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

Diskussion:

Wie in Abbildung 9.1 zu erkennen ist, sind die schwarzen Flecken sowohl auf dem InLens-Bild als auch auf dem SE2-Bild zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass die schwarzen Flecken eine dicke Schicht darstellen, da im SE2-Bild die Tiefeninformation der BS-Elektronen mit im Bild enthalten sind und auch hier die Flecken sichtbar bleiben. Der Kontrast ist ein Indiz für eine andere Zusammensetzung der schwarzen Flecken im

Vergleich zur restlichen Oberfläche, sie scheinen aus leichteren Elementen als die restliche Oberfläche zu bestehen. Auffällig ist, dass in Abbildung 9.2 die Oberflächenstruktur der Probe unterhalb der schwarzen Flecken erkennbar ist. Die Flecken scheinen kleine Inseln zu überdecken, die eventuell während der elektrochemischen Präparation entstanden sind (siehe Abbildung 9.4). Über das in Abbildung 9.3 dargestellte EDX-Spektrum konnte demonstriert werden, dass es sich bei den schwarzen Bereichen um keine Rückstände des chlorhaltigen Elektrolyten handelt, wie sie aufgrund einer unzureichenden Reinigung mittels Reinstwasser nach der elektrochemischen Präparation auf der Oberfläche vermutet werden könnten, sondern dass sie sich ausschließlich aus Ruthenium und Sauerstoff zusammensetzen. Nähere Aussagen über die Art der Zusammensetzung können mithilfe der EDX-Daten jedoch nicht getroffen werden.

IN LENS

SE2

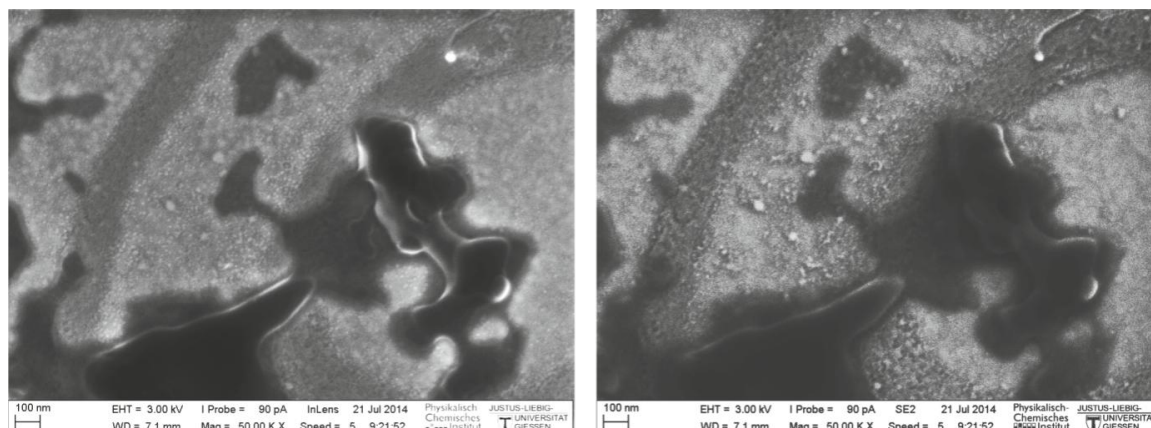


Abbildung 9.4: InLens- (links) und SE2-Bild (rechts) der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei Raumtemperatur mit schwarzen Flecken bei einer 50 000-fachen Vergrößerung.

Bei der Betrachtung der Auswirkungen steigender Heiztemperaturen auf die schwarzen Flecken in Abbildung 9.2 fällt auf, dass die Flecken bis zu 600 °C Heiztemperatur auf der Oberfläche noch gut zu erkennen sind. Bei RT sind die schwarzen Flecken noch intensiv sichtbar, mit zunehmenden Heiztemperaturen werden diese heller und die Oberflächenstruktur der Probe wird besser erkennbar. Dies könnte daran liegen, dass die Schichtdicke der schwarzen Flecken mit zunehmender Temperatur abnimmt. Es ist keine eindeutige Positionsabhängigkeit der schwarzen Flecken von der Oberflächenstruktur (vermehrt auf Stufenkanten, Terrassen o. ä.) bei den unterschiedlichen Heiztemperaturen

zu erkennen, ihre Verteilung und Form scheint willkürlich zu sein. Zudem kann über die genaue Zusammensetzung der schwarzen Flecken keine Aussage getroffen werden.

9.2 Rauigkeit der Oberfläche

Nachfolgend wird näher auf die Rauigkeit der Oberfläche und der Stufenkanten in Abhängigkeit zur Heiztemperatur eingegangen. Hierfür sind in Abbildung 9.5 jeweils die SE2-Bilder der Probenoberfläche nach Heizschritten auf 100 °C, 200 °C, 400 °C und 600 °C dargestellt. Bei allen Temperaturen ist eine deutliche Aufrauung der Stufenkanten zu sehen die mit steigender Temperatur an Intensität zuzunehmen scheint.

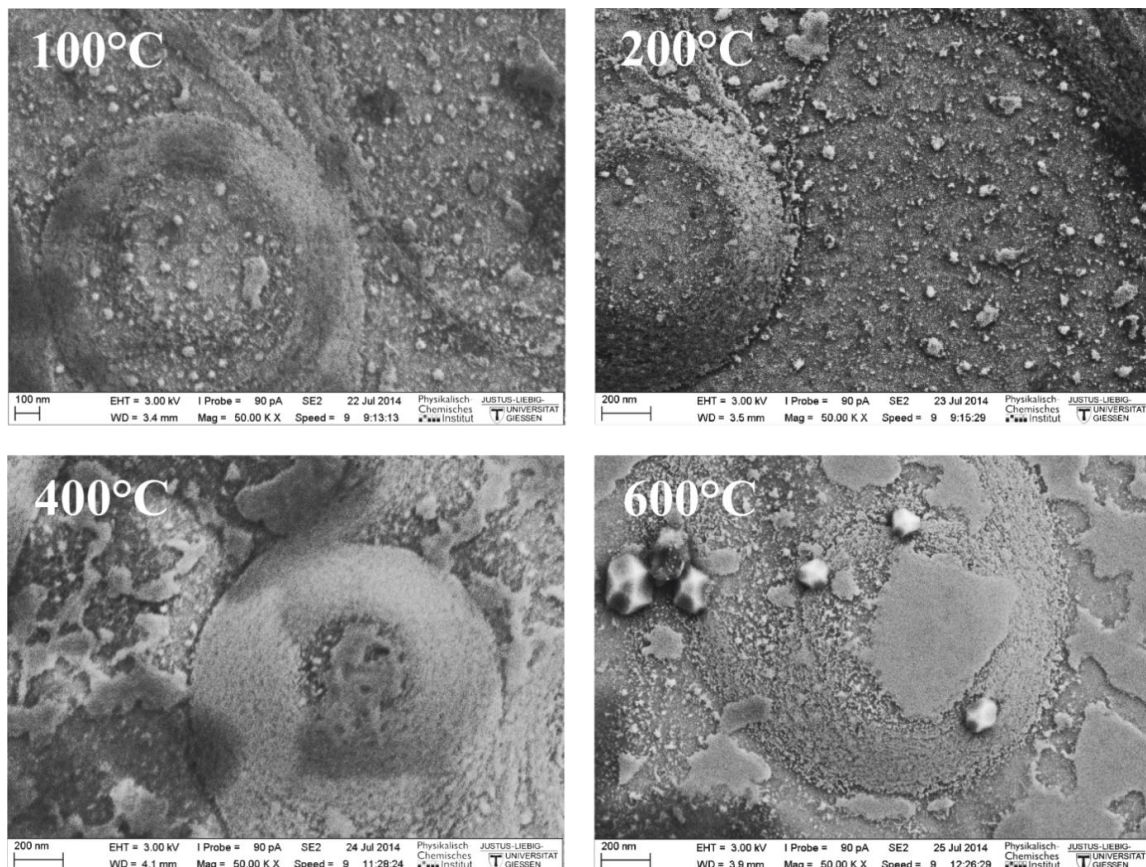


Abbildung 9.5: SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 50 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 100 °C, 200 °C, 400 °C und 600 °C

Bis zu einer Heiztemperatur von 400 °C nimmt die Rauigkeit an den Stufenkanten merklich zu. Oberhalb dieser Temperatur bleibt der Rauigkeitsgrad erhalten und es bilden sich zusätzliche kleine Inseln, welche von den Step-Bunching-Bereichen aus auf die

umliegenden ebenen Bereiche der Probe zuzuwachsen scheinen (Abb. 9.5 bei 400 °C u. 600 °C).

Zu beachten ist ferner die Rauigkeit der Terrassenflächen bei den gegebenen Temperaturen, welche insbesondere durch die hellen, clusterartigen Punkte ersichtlich wird. Die Oberfläche der sich ab einer Temperatur von 300 °C ausbildenden Inseln zeigt eine deutlich geringere Rauigkeit. Zudem weisen die Inseln nach einer Heiztemperatur von 600 °C dunkle Bereiche auf, welche im SE2-Bild jedoch sehr schwach zu erkennen sind. Bei dieser Temperatur sind zusätzlich noch kleine Kristallite zu sehen, dunkel erscheinen. Diese Kristallite sollen an dieser Stelle jedoch nur erwähnt und im Detail in Kapitel 9.4 gezeigt und diskutiert werden.

Diskussion:

Die Rauigkeit der Probenoberfläche nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,35 V rührt zum einen von Korrosionseffekten her. Betrachtet man das Pourbaix-Diagramm von Ruthenium, geht Ruthenium ab einem Potential von 1,35 V in die wässrige Phase des Elektrolyten als RuO_4 über (vgl. Kap. 4.3). Vergleicht man die gezeigten REM-Bilder mit EC-STM-Aufnahmen von Vukmirovic *et al.* [75], bestätigen diese die an dieser Stelle konstatierte starke Aufrauung der Probenoberfläche. In Abbildung 9.6 sind die Ergebnisse von Vukmirovics *et al.* dargestellt und zeigen eine einkristalline Ru(0001)-Oberfläche nach der elektrochemischen Oxidation bei steigenden Potentialen bis hin zu 1,34 V (d).

Ab einem Potential von 1,16 V erkennt man hier den beginnenden Abbau der Stufenkanten. An den Stufenkanten scheinen sich auch bereits bei diesem Potential kleine Cluster gebildet zu haben. Bei Erhöhung des Potentials auf 1,26 V (c), ist der Abbau der Stufenkanten sehr deutlich an deren Rauigkeit zu erkennen. Die Anzahl der Cluster und deren Größe hat deutlich zugenommen und sie sind nun nicht mehr ausschließlich an den Stufenkanten, sondern ebenfalls auf den Terrassen der Oberfläche zu finden, bis sie nach einer Oxidation bei 1,34 V die gesamte Oberfläche zu bedecken scheinen. [75]

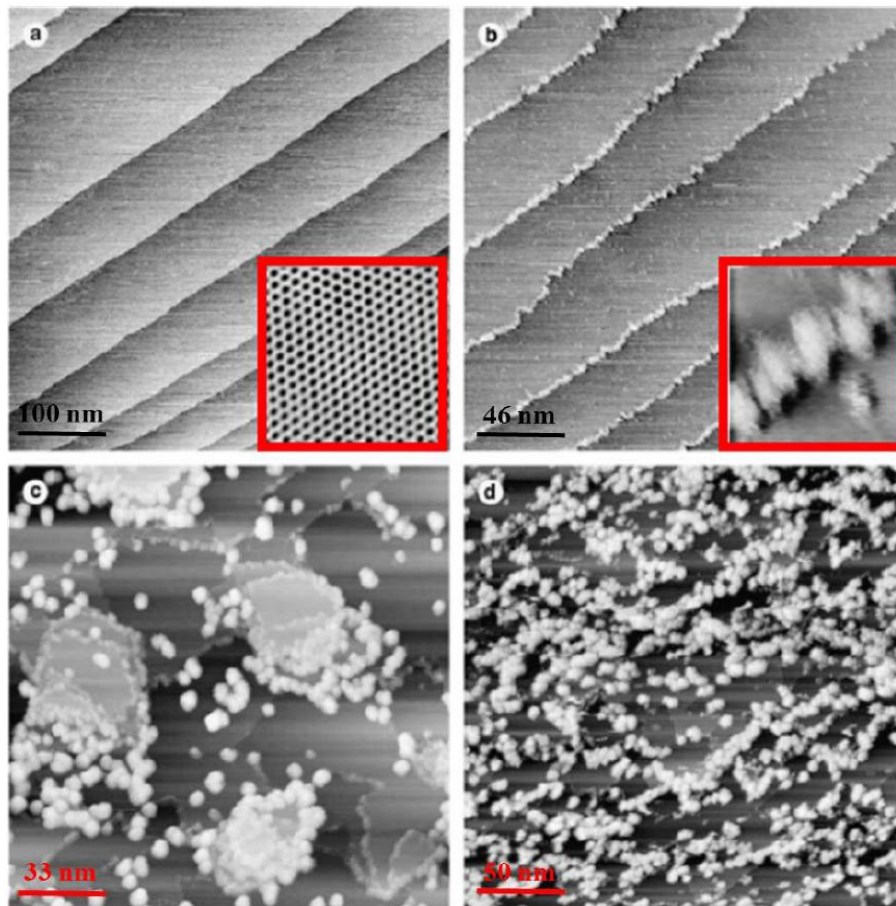


Abbildung 9.6: EC-STM Aufnahmen von Vukmirovic *et al.* der elektrochemischen Oxidation in einer 0,05 M H_2SO_4 bei verschiedenen Elektrodenpotentialen: (a) 1,00 V, (b) 1,16 V, (c) 1,26 V und (d) 1,34 V. Die Abbildungen zeigen die Veränderung der Ru(0001)-Oberfläche während der elektrochemischen Oxidation bei steigendem Elektrodenpotential. [75]

Vergleicht man die Beobachtungen Vukmirovics mit den REM-Bildern in Abbildung 9.5 ab einer Temperatur von 100°C, so sind deutliche Parallelen zu erkennen. Die Stufenkanten sind deutlich angeraut und die SE2-Bilder zeigen eine große Anzahl kleiner Cluster entlang der Stufenkanten und auf den Terrassenoberflächen. Der Abbau der Stufenkanten nimmt mit steigender Heiztemperatur zu und ist ab 300 °C deutlich zu erkennen. Dieses Verhalten spricht für einen Massentransport von den Stufenkanten auf die Terrassenoberflächen, wie er von Vukmirovic *et al.* ebenfalls beobachtet worden ist (Abb. 9.6 d).

Die rauen Kanten der in Abbildung 9.7 zu sehenden Stufenkanten können theoretisch ebenfalls über den beschriebenen Massentransport beschrieben werden. Beachtet man jedoch deren temperaturabhängiges Verhalten, auf das im folgenden Kapitel näher eingegangen werden

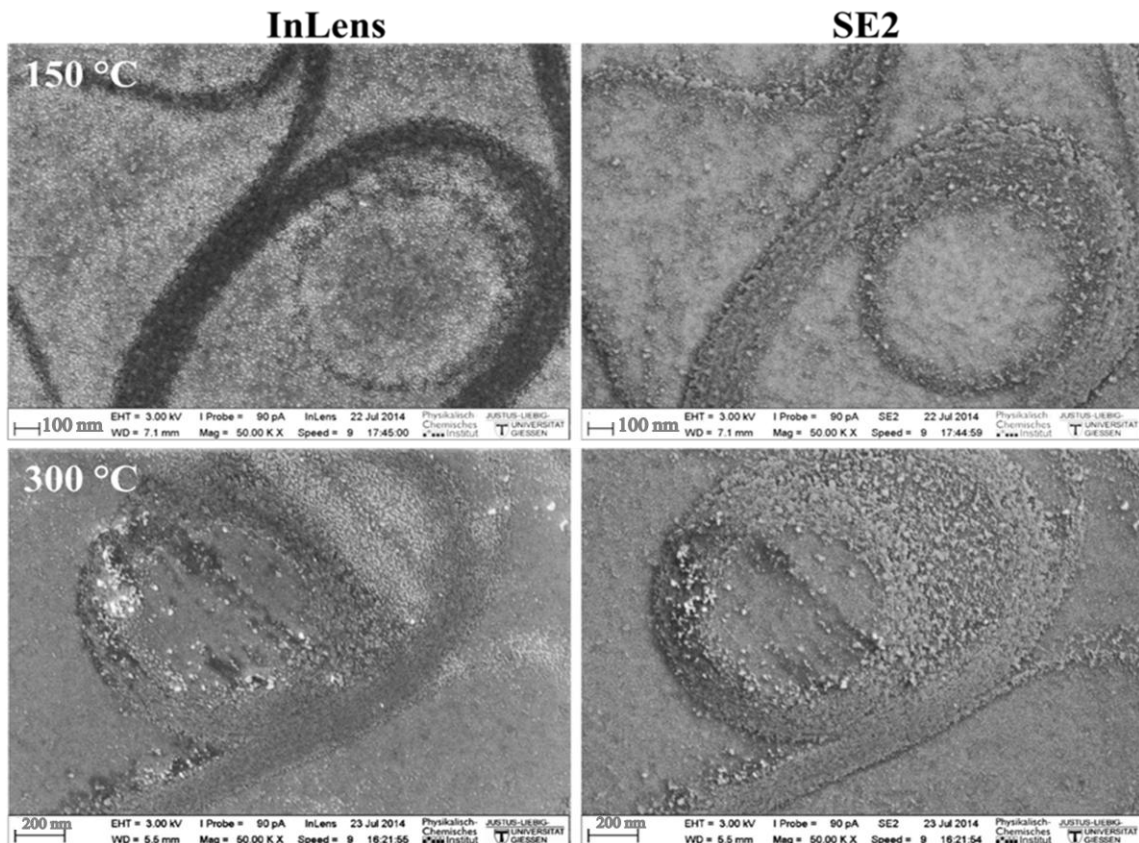


Abbildung 9.7: InLens- und SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 50 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 150 °C (oben) und 300 °C (unten). Ist die Rauigkeit der Oberfläche bei beiden Temperaturen gut zu erkennen, ist bei 300 °C noch zusätzlich der Abbau der Stufenkanten deutlich zu sehen.

wird, so kommt es mit steigender Temperatur zu einem lateralen Wachstum, was für einen Materialtransport von den Stufenkanten hin zu den flachen Inseln auf den Terrassenflächen spricht. Nach den Arbeiten von Lin *et al.* und Vukmirovic *et al.* handelt es sich bei dieser mobilen Spezies um eine Ru-O₂-, Ru-OH- oder Ru-OH₂-Spezies, wobei die genaue Zusammensetzung bisher noch nicht geklärt werden konnte. [74, 75]

9.3 Temperaturabhängigkeit der Inselformation

Im folgenden Kapitel werden kleine Inselformationen und deren temperaturabhängige Morphologieänderungen auf der elektrooxidierten Ru(0001)-Oberfläche näher betrachtet und erläutert.

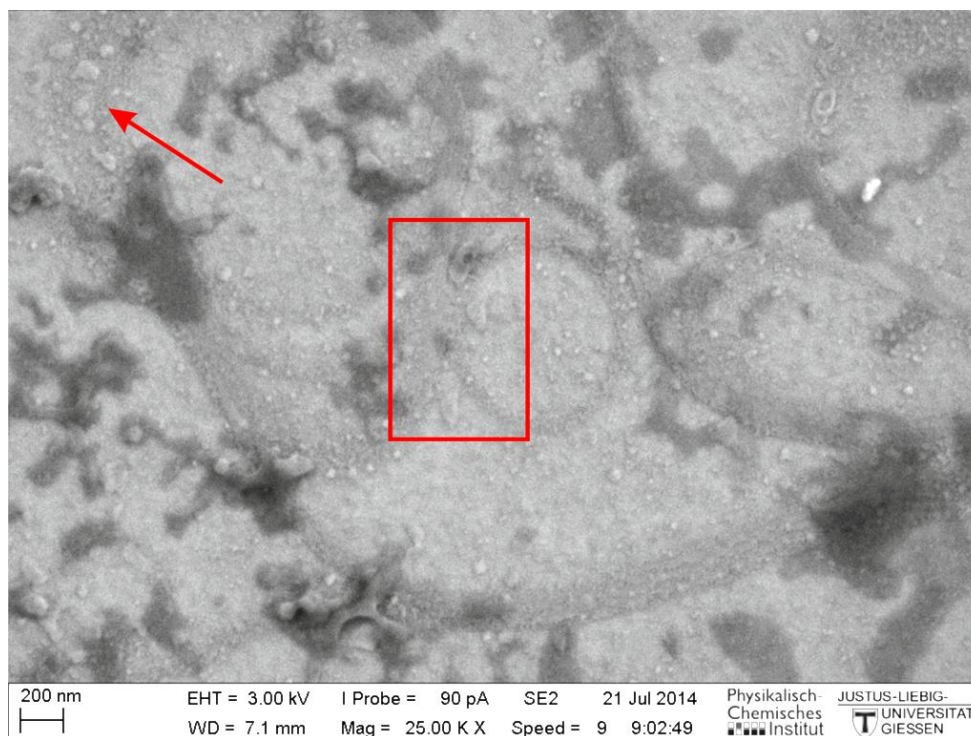


Abbildung 9.8: SE2-Bild der Oberfläche bei einer 10 000-fachen Vergrößerung bei RT aufgenommen. Auf der Oberfläche sind kleine Inseln zu erkennen, welche mit roten Markierungen gekennzeichnet sind.

Abbildung 9.8 zeigt das SE2-Bild einer elektrochemisch frisch präparierten Probe ohne vorausgegangenen Heizschritt. Bereits hier sind kleine Inselformationen zu erkennen, welche in der Abbildung beispielhaft mit einem roten Pfeil markiert worden sind. Auffällig ist, dass sich die meisten der erkennbaren Inselformationen auf den flachen Terrassenflächen befinden, wobei einige Ausnahmen im Bereich von Stufenkanten zu sehen sind (rotes Rechteck in Abbildung 9.8).

Es handelt sich bei der hier betrachteten Probe um die gleiche Probe wie aus den Kapiteln 9.1 und 9.2. In diesem Kapitel liegt der Fokus allerdings auf dem temperaturabhängigen Verhalten der beobachteten Inseln. Um einen Überblick über das Verhalten im gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C zu erhalten, sind in Abbildung 9.9 exemplarisch die InLens- und SE2-Bilder nach dem jeweiligen Heizschritt

bis 100 °C, 300 °C und 600 °C bei einer 25 000-fachen Vergrößerung dargestellt. Hier fällt vor allem auf, dass die Anzahl der Inseln mit zunehmender Temperatur ab-, die laterale Ausdehnung jedoch stark zunimmt. Sind die Insel bei 100 °C noch vorwiegend auf den glatten Terrassenflächen zu sehen, liegen sie ab 300 °C auch verstärkt an den Stufenkanten, bis sie bei 600 °C eine Größe erreicht haben, bei welcher sie zumeist auf den Terrassen liegen und zusätzlich große Step-Bunching-Bereiche überdecken.

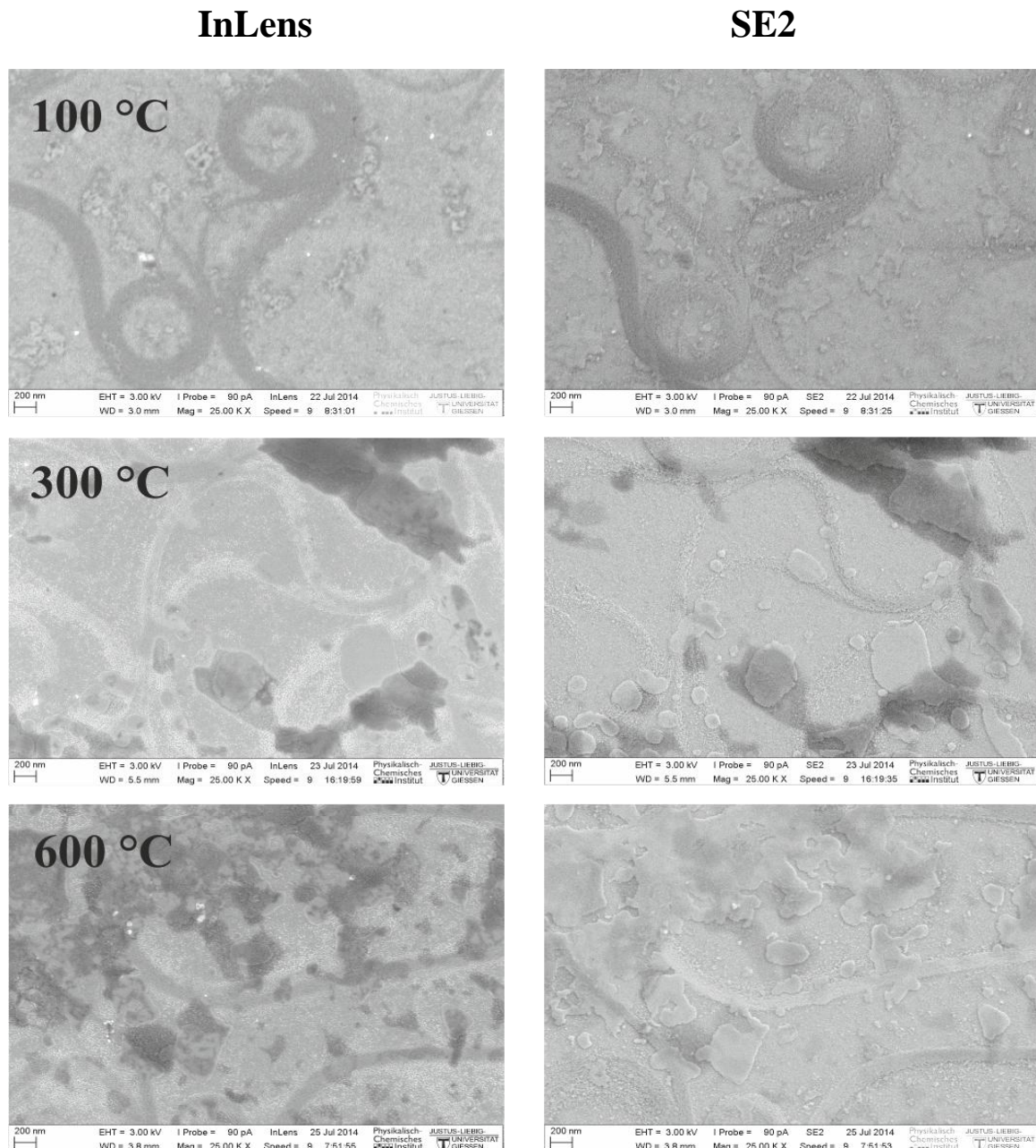


Abbildung 9.9: SE2- (links) und InLens-Bilder (rechts) der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 25 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 100 °C, 300 °C und 600 °C. Die Zunahme der Inselgrößen mit steigender Temperatur ist deutlich zu erkennen.

Die Inseln sind in den InLens-Bildern zunächst kaum erkennbar. Ab 600 °C erkennt man dort lediglich die Größten, wobei diese unter einer zusätzlichen Schicht zu liegen scheinen, wie die große Anzahl dunkler Flecken vermuten lässt. In den topografisch sensitiveren SE2-Bildern hingegen sind die Inseln ab Raumtemperatur gut zu erkennen. Vergleicht man die SE2- und InLens-Bilder der auf 600 °C geheizten Probenoberfläche, ist die gefleckte Struktur der Inseln aus den InLens-Bildern ausschließlich dort zu erkennen.

Diskussion:

Die in diesem Kapitel vorgestellten Inselformationen bilden sich während der elektrochemischen Oxidation der Ru(0001)-Oberfläche und sind bereits bei Raumtemperatur gut zu erkennen (vgl. Abb. 9.8). Zieht man die in Kapitel 9.2 diskutierte temperaturabhängige Aufrauung der Stufenkanten mit in Betracht, scheinen die Inseln über den dort erwähnten Materialtransport von den Stufenkanten hin zu den Inseln mit zunehmender Temperatur zu wachsen. Diese Beobachtung wird von den Ergebnissen von Lin *et al.* und Vukmirovic *et al.* bestätigt, welche von einer mobilen Ru-O_xH_y-Spezies auf der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche ausgehen. [74, 75] Eine EDX-Analyse der Inseln ergab aufgrund der vergleichsweise hohen Informationstiefe keine verlässlichen Informationen bezüglich der Zusammensetzung. Ähnlich wie bei den in Kapitel 9.1 beschriebenen schwarzen Flecken konnten nur Elektrolytrückstände ausgeschlossen werden. Bei den Inselformationen könnte es sich also um eine nicht näher zu identifizierende oxidische Spezies handeln, wie sie von Vukmirovic *et al.* vorgeschlagen wurde. [75]

9.4 Bildung von Nanokristalliten

Im folgenden Kapitel werden die geordneten Kristallstrukturen auf der Oberfläche fokussiert, welche sich nach einem Heizschritt auf 150 °C auf der elektrochemisch präparierten Ru(0001)-Oberfläche bilden. Während sich die Größe der Kristallite mit zunehmender Temperatur nicht ändert, nimmt doch die Anzahl der Kristallite bei höheren

Temperaturen stark zu, wie in Abbildung 9.10 am Beispiel des Vergleichs zwischen der Oberfläche nach 150 °C und 600 °C mit einer 10 000-fachen Vergrößerung sehr gut zu erkennen ist.

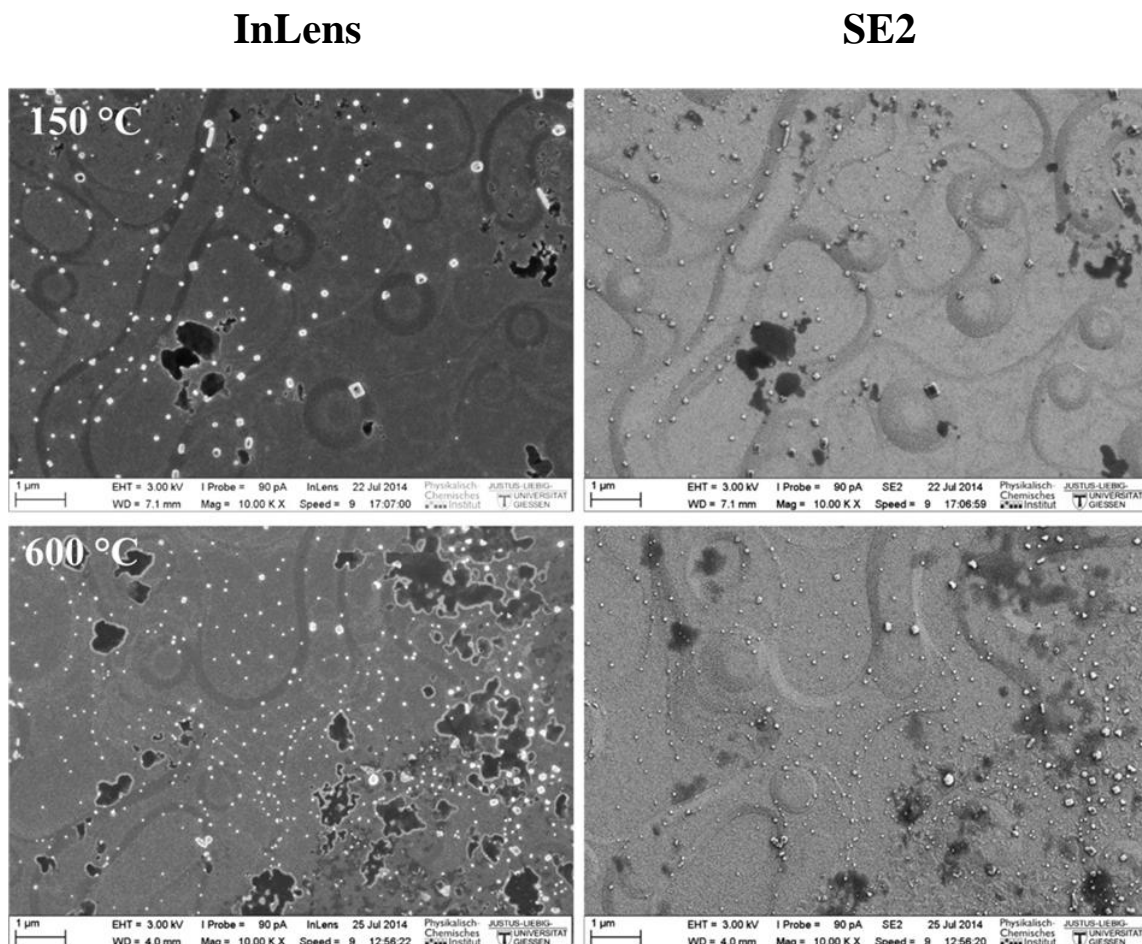


Abbildung 9.10: InLens- und Se2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 10 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 150 °C und 600 °C. Auf der Oberfläche sind kleine Kristallite als helle Punkte zu erkennen.

Die Kristallite liegen in zwei unterschiedlichen Formen auf der Oberfläche vor: rechteckig und hexagonal, wobei die Anzahl der rechteckig geformten stark überwiegt (vgl. Abbildung 9.11). Während Form und Größe der Kristallite eine hohe Varianz aufweisen, sind sie ausschließlich an bzw. auf Bereichen mit hoher Stufendichte zu finden sowie an den Rändern der in Kapitel 9.3 beschriebenen Inselformationen. Die Form der Kristallite kann nicht mit Sicherheit auf die drei genannten beschränkt werden. Wie in Abbildung 9.11 bei einer 25 000- bzw. 60 000-fachen Vergrößerung der Oberfläche zu erkennen ist, sind noch weitere kleinere Kristallite vorhanden, deren Form aufgrund der geringen Größe jedoch nicht zu bestimmen ist.

In Abbildung 9.11 ist außerdem sehr gut die bevorzugte Lage der Kristallite an den Stufenkanten und den Rändern der Inselformationen zu erkennen. Auf den InLens-Bildern erscheinen viele der Kristallite im Vergleich zu der restlichen Oberfläche heller. Dies liegt an dem Kantenkontrast des InLens-Detektors. Der Materialkontrast hingegen bewirkt, dass die Fläche der Kristallite dunkler erscheint als die restliche Oberfläche (siehe Pfeile in Abbildung 9.11). Bei kleineren Kristalliten überwiegt der Kantenkontrast, weshalb diese auf den REM-Bildern sehr hell erscheinen.

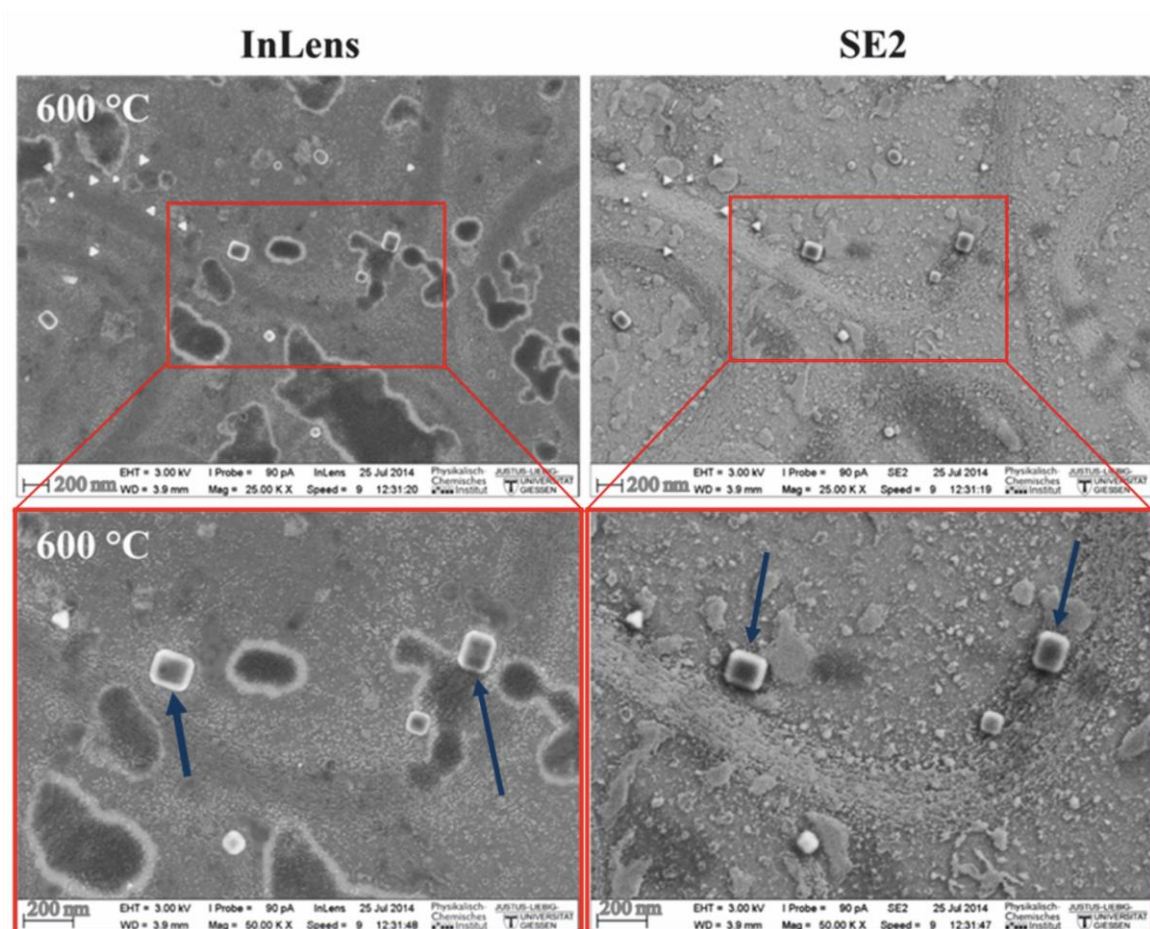


Abbildung 9.11: InLens- und Se2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 20 000-facher (oben) bzw. 50 000-facher Vergrößerung (unten). Die blauen Pfeile zeigen die rechteckigen Kristallite, welche bevorzugt an den Stufenkanten zu wachsen scheinen.

Diskussion:

Die in diesem Kapitel beschriebenen Kristallite sind erst ab einer Temperatur von 150 °C auf der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche erkennbar. Der Grund hierfür besteht darin, dass das bei der Oxidation gebundene Kristallwasser bei niedrigeren

Temperaturen nicht aus dem Kristallgitter desorbieren kann und die oxidischen Kristallite des RuO₂ erst ab ca. 150°C agglomerieren können. Dies wird von den Ergebnissen von McKeown *et al.* und Foelske *et al.* bestätigt und durch den abrupten Wasserverlust ab einer Temperatur von 150 °C bzw. 175 °C in den in Kapitel 6.2 gezeigten temperaturabhängigen XPS-Messreihen (vgl. Abb. 6.4) bekräftigt. [71, 74]

Die Kristallite weisen in den SEM-Bildern einen hohen Kantenkontrast auf, was sich in nahezu weiß scheinenden Kanten äußert. Betrachtet man nun die größeren Kristallite, bei denen der starke Kantenkontrast nicht den Materialkontrast überscheint, so erscheint die Kristallitoberfläche dunkel im Vergleich zur restlichen Oberfläche. Die Ursache liegt in einem höheren Anteil an Elementen mit einer niedrigeren Ordnungszahl. Um diese Annahme zu bestätigen und auszuschließen, dass es sich bei den Kristalliten um auskristallisierte Rückstände des Elektrolyten handelt, wurden diese bei einer weiteren Probe zusätzlich mittels EDX analysiert. Das SE2-Bild sowie das zugehörige EDX-Spektrum des Kristallits einer auf 400 °C geheizten Probe sind in Abbildung 9.12 abgebildet.

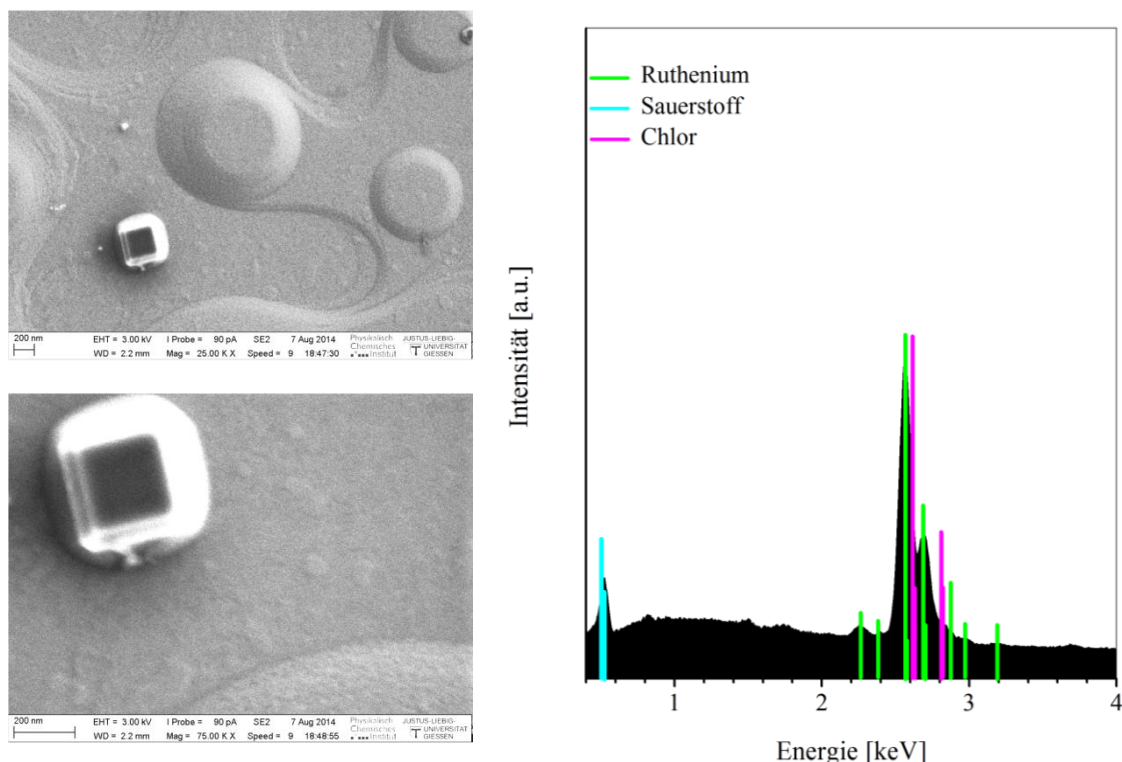


Abbildung 9.12: Rechteckiger Kristallit bei 25 000-facher bzw. 75 000-facher Vergrößerung sowie das zugehörige EDX-Spektrum.

Durch die EDX-Messung in Abbildung 9.12 kann gezeigt werden, dass es sich bei den Kristalliten um keine Chlorsalze handelt, sondern diese sich ausschließlich aus Ruthenium und Sauerstoff zusammensetzen. Lin *et al.* zeigten in ihren Arbeiten anhand von RHEED-Messungen einer elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche die Ausbildung einer RuO₂(100)-Phase. Betrachtet man vor diesem Hintergrund die bevorzugte rechteckige Form der gebildeten Kristallite und zieht in Betracht, dass RuO₂ eine tetragonale Einheitszelle besitzt, können die einzelnen Facetten der Kristallite den entsprechenden Orientierungen zugeordnet werden. In Abbildung 9.13 wurden exemplarisch die Kristallitfacetten den Kristallgitterorientierungen anhand einer schematischen Zeichnung von Rosenthal *et al.* zugeordnet. [90] Somit gelingt die Zuordnung der präferierten Kristallitorientierung einer elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche zu einem RuO₂(100)-Oxid. Mit den in Kapitel 7 u. 8 bereits präsentierten SXRD- bzw. RHEED-Messungen konnten diese Ergebnisse belegt werden (vgl. Abb. 7.4, Kapitel 7.2 bzw. Abb. 8.1, Kapitel 8).

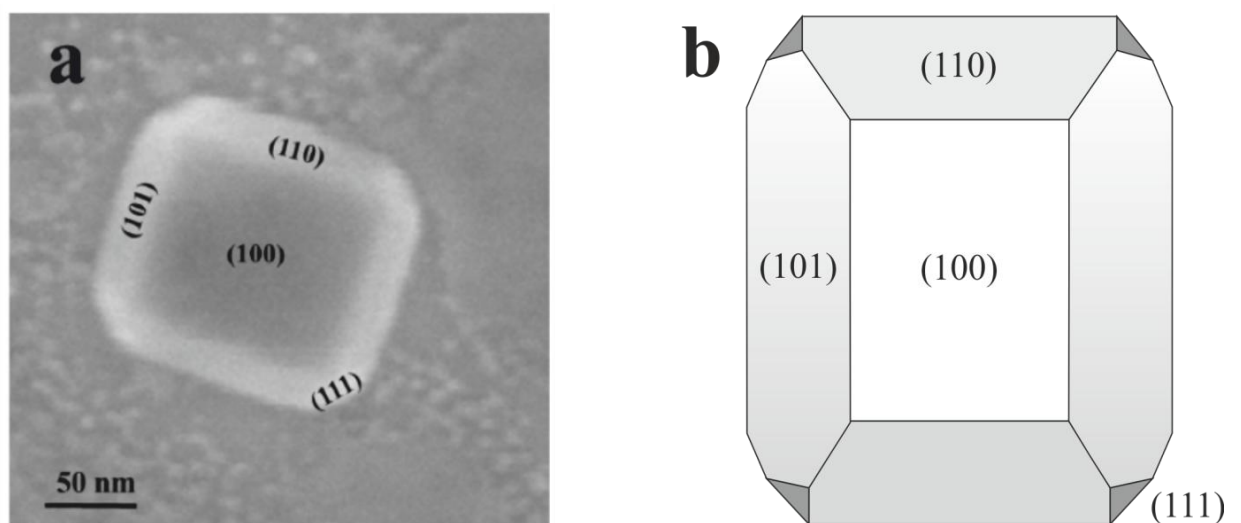


Abbildung 9.13: (a) RuO₂-Kristallit mit den verschiedenen Orientierungen im Vergleich zu einer schematischen Zeichnung von Rosenthal *et al.* (b) zugeordnet [nach 90]

Betrachtet man das von Vukmirovic *et al.* beschriebene initiale Oxidationsverhalten der Ru(0001)-Oberfläche während der Elektrooxidation und vergleicht dieses mit dem von Herd *et al.* beschriebenen Oxidationsverhalten einer Ru(0001)-Oberfläche im UHV, ist zu erkennen, dass in beiden Fällen die Ausbildung oxidischer Cluster an Bereichen mit erhöhtem Stufenkantenaufkommen ausgehend an diesen Bereichen beginnt. [75, 80] Das nahezu ausschließliche Auftreten der Kristalle an den Stufenkanten ist also damit im

Einklang, dass die elektrochemische Oxidation an den Stufenkanten beginnt, an denen auch die Kristallit-Bildung durch die während der elektrochemischen Präparation gebildeten Cluster begünstigt ist.

Bei hexagonalen Kristalliten könnte es sich um eine Korund-Phase mit der Zusammensetzung Ru_2O_3 handeln. In Kapitel 7.2 wurden SXRD-Messungen vorgestellt, bei denen in K-Scans bei $L = 1$ neben einem $\text{RuO}_2(100)$ -Signal bei $K = 0,5$ noch eine zusätzliche Schulter nahe des Bragg-Peaks bei $K = 0,96$ deutlich wird. Nach bislang unveröffentlichten Berechnungen von Stierle *et al.* könnte diese Schulter Ru_2O_3 in der Korund-Struktur zugeordnet werden. [79]

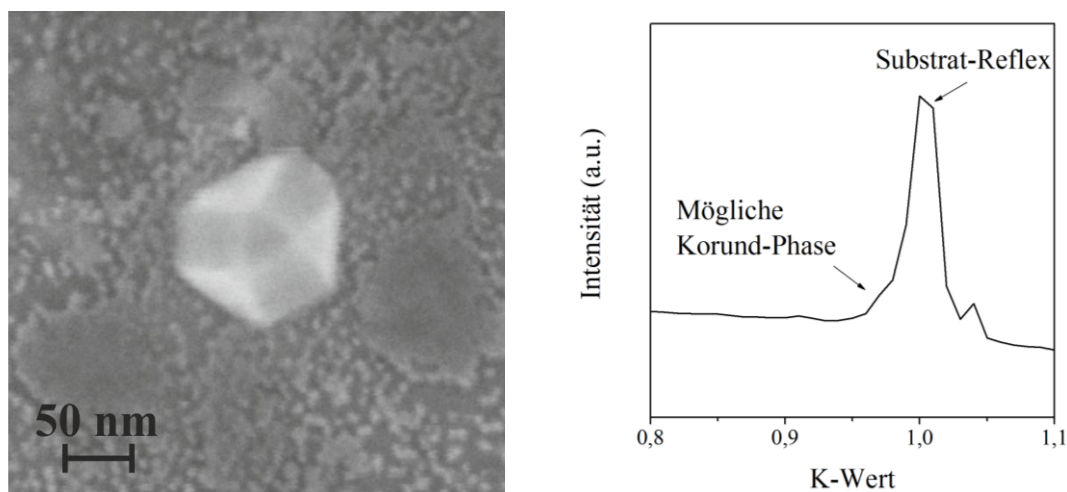


Abbildung 9.14: Hexagonaler Kristall auf der elektrochemisch oxidierten $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach einem Heihschritt auf 150 °C (links); SXRD-Spektrum in K -Richtung der in Kapitel 7.2 beschriebenen Probe nach einem Heihschritt auf 500 °C .

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es sich bei diesen Kristallstrukturen um $\text{RuO}_2(110)$ handelt und die Spitze des in Abbildung 9.14 gezeigten Kristallits tatsächlich hexagonal wie dessen Basis ist, aufgrund der niedrigen Auflösung jedoch trigonal erscheint. Bislang konnte Ru_2O_3 als eigenständige Phase in der Korund-Struktur noch nicht beobachtet werden. Steeves *et al.* erwähnen jedoch in ihren Arbeiten, dass hydratisiertes Ru_2O_3 durch die eingebauten Wassermoleküle stabilisiert werden kann. [79]

9.5 Abschließende Diskussion der REM-Daten

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Phänomene wurden anhand einer elektrooxidierten Ru(0001)-Oberfläche beschrieben und erläutert, welche für 240 Sekunden bei 1,35 V in der Hanging-Meniskus-Anordnung in 0,1 M HClO₄-Lösung präpariert wurde. Sie steht jedoch stellvertretend für jegliche in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Präparationsmethoden. Auf allen untersuchten Probenoberflächen konnten nach der elektrochemischen Oxidation ähnliche heterogene Bereiche mit den gleichen auffälligen Merkmalen, wie den zuvor beschriebenen schwarzen Flecken, der Rauigkeit, kleinen Inselformationen und Kristalliten, beobachtet werden. Das beschriebene temperaturabhängige Verhalten der einzelnen Phänomene zeigt ebenfalls in allen durchgeführten Messreihen die gleichen Tendenzen. Der einzige Unterschied ist, dass Effekte, wie Rauigkeit und das Wachstum kleinerer Inselformationen, bei stärker oxidierten Oberflächen deutlicher und vermehrt zu beobachten sind als bei schwächer oxidierten, wie man in Abbildung 9.15 am Beispiel dreier unterschiedlich stark oxidierter Proben nach einem Heizschritt auf 300 °C erkennen kann.

Die beobachteten schwarzen Flecken sind in ähnlicher Ausprägung auf allen präparierten Probenoberflächen sichtbar. Im Vergleich zur restlichen Oberfläche zeigen sie eine dunklere Färbung und scheinen eine dicke Schicht auszubilden. Die dunklere Färbung lässt auf eine andere Zusammensetzung dieser Bereiche im Vergleich zur restlichen Oberfläche schließen. Außer der Tatsache, dass die neben Ruthenium enthaltenen Elemente niedrigerer Ordnungszahlen sind und sich fast ausschließlich noch aus Sauerstoff zusammensetzen, kann man über die chemischen Eigenschaften dieser Bereiche zum jetzigen Zeitpunkt lediglich spekulieren. Das Aufhellen der Flecken bei steigenden Heiztemperaturen zeigt vermutlich den Ausbau bzw. den Verlust von Sauerstoff und/oder Wasserstoff, sodass sich die Zusammensetzung allmählich jener der restlichen Probenoberfläche angleicht. Eine bevorzugte Position, Form oder Verteilung dieser Bereiche ist bei keiner der untersuchten Heiztemperaturen erkennbar und scheint vollkommen willkürlich.

Die initiale Rauigkeit der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche hängt sehr stark von den Präparationsbedingungen ab, wie man in Abbildung 9.15 sehr gut im direkten Vergleich einer dünn, mitteldick und dick präparierten Schicht erkennen kann.

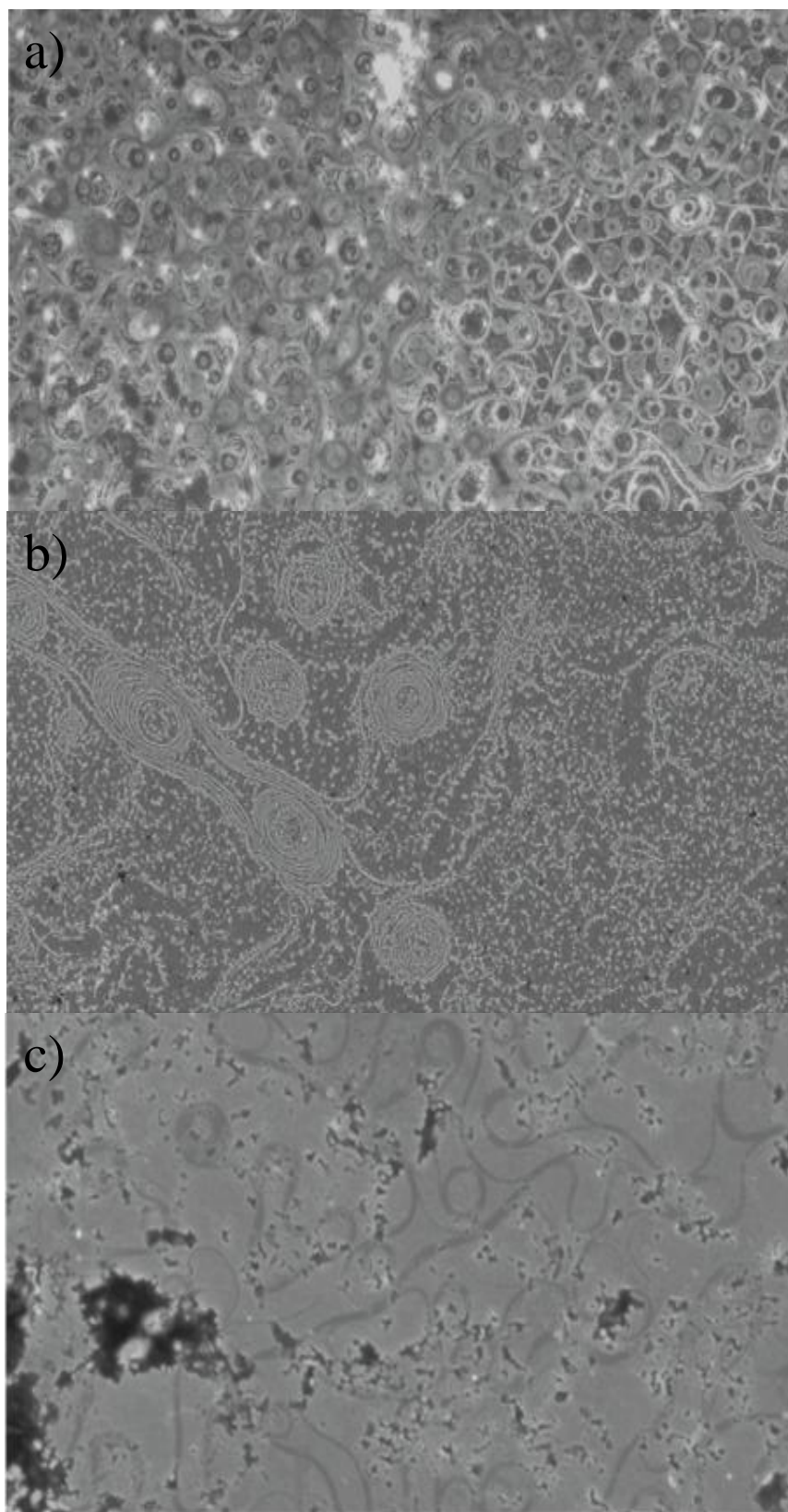


Abbildung 9.15: Direkter Vergleich einer dick (a), mittel (b) und dünn (c) präparierten Ru(0001)-Oberfläche bei 5 000-facher Vergrößerung. Abgebildet sind nur die InLens-Bilder.

Das Aufrauen der Probenoberfläche während der Präparation kann mithilfe der elektrochemischen Oxidation erklärt werden. Die Oxidation beginnt an den Stufenkanten, breitet sich von dort über die gesamte Oberfläche aus und bildet eine Phase aus unterschiedlich oxidierten RuO_xH_y -Spezies. Ein weiterer Grund für die Rauigkeit ist die bei Ruthenium bereits ab einem Potential von 1,35 V einsetzende Korrosion und der damit einhergehende Übergang von Ruthenium zu gelöstem Rutheniumtetraoxid. Der Abbau der Stufenkanten nimmt mit zunehmender Temperaturerhöhung zu und findet über einen Materialtransport von den Stufenkanten auf die Terrassenoberflächen statt, wie es auch von Vukmirovic *et al.* beobachtet worden ist. Die Temperaturabhängigkeit des Materialtransports kann aufgrund des hohen Materialkontrasts auf der Oberfläche gut verfolgt werden und es wird ersichtlich, dass es sich bei den helleren Bereichen, wie sie in Abbildung 9.5 bereits gezeigt worden sind und die hier den Materialfluss symbolisieren sollen (vgl. Kap. 9.2), um eine andere Rutheniumspezies als bei der restlichen Oberfläche handeln muss. Die genaue Zusammensetzung dieser mobilen Clusterspezies ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt. Lin und Vukmirovic *et al.* nehmen an, dass es sich bei dem mobilen Precursor, welcher für den beobachteten Materialtransport verantwortlich ist, um eine Ru-O_2^- , Ru-OH- oder Ru-OH_2 -Spezies handeln muss. [74, 75] Eine Betrachtung der zunehmenden Rauigkeit der Stufenkanten in Abhängigkeit von der Heiztemperatur ergibt, dass das an den Stufenkanten abgebaute Material auf die flachen Terrassen transportiert wird und dort die Bildung neuer Inselgruppen initiiert bzw. sich an bereits vorhandene Inselformationen anlagert.

Auf den Oberflächen der elektrochemisch oxidierten Proben konnte unabhängig von den Präparationsbedingungen bereits bei Raumtemperatur eine große Anzahl kleiner Inselformationen beobachtet werden (vgl. Abb. 9.8). Diese Inseln bilden sich bereits während der Elektrooxidation und wachsen mit zunehmender Heiztemperatur aufgrund des Materialtransports von den Stufenkanten aus zu größeren Inseln an. Bei diesen Inseln handelt es sich höchstwahrscheinlich um reines Ruthenium, welches durch den Abbau von Wasser- und Sauerstoff aus dem mobilen Precursor oder den, oftmals die Formationen überdeckenden schwarzen Flecken gebildet wird und als flache Inselformation zunächst auf den Terrassen entsteht. Ab einer gewissen Größe weisen die Inseln in den InLens-Bildern dunklere Flecken auf, welche auf eine Inhomogenität der Inseloberflächen hindeuten. Die dunkleren Flecken weisen auf die Anwesenheit von Molekülen niedrigerer Ordnungszahl hin und fallen vor allem ab einer Heiztemperatur

von 500-600 °C auf. Zieht man in Betracht, dass die letzte mittels XPS detektierte Sauerstoffspezies bei 200 °C vom Ru-OH-Sauerstoff 1s Signal dominiert wird, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Reste der elektrochemisch oxidierten Phase handelt, welche jedoch aufgrund des verhältnismäßig geringen Bedeckungsgrads nicht mehr mittels XPS detektiert werden konnten.

Neben den kleinen Inselformationen bilden sich ab einer Temperatur von 150 °C reproduzierbar und ebenfalls unabhängig von den Präparationsbedingungen kleine hexagonale und rechteckige Kristallite. Eine Charakterisierung der rechteckigen Kristallite zeigte, dass es sich bei diesen nicht um etwaige auskristallisierte Rückstände des Elektrolyten handelt, sondern diese ausschließlich aus Ruthenium und Sauerstoff bestehen. Da RuO₂ eine kubische Einheitszelle besitzt, können die rechteckigen Kristallite, welche die dominierende Kristallspezies sind, RuO₂-Kristalliten mit einer 100er-Vorzugsorientierung zugeordnet werden (vgl. Abb. 9.12). Dies wurde durch die in Kapitel 7 vorgestellten SXRD-Messungen bestätigt, bei denen man nach einem Heizschritt auf 500 °C in den in Abbildung 7.4 gezeigten K-Scans ein deutliches Signal bei $K = 0,5$ ($L = 1$) sehen konnte. Die hexagonalen Kristallite könnten einer Ru₂O₃-Spezies in der Korund-Struktur zugeordnet werden (vgl. Abb. 9.14). In unveröffentlichte experimentalen Daten des initialen Oxidationsverhaltens einer Ru(0001)-Oberfläche von Stierle *et al.* konnte der Korund-Phase ein Beugungssignal bei $L = 1$ und $K = 0,93$ zugeordnet werden. [87] Dieses Signal konnte ebenfalls in den in Kapitel 7.2 gezeigten SXRD-Experimenten beobachtet werden. Mit zunehmender Heiztemperatur nimmt die Anzahl der Kristallite zu und sie wachsen ausschließlich an Bereichen mit erhöhtem Stufenaufkommen. Das vermehrte Auftreten in Step-Bunching-Bereichen kann auf die dort gebildeten Cluster zurückgeführt werden, welche laut Herd die Initialspezies bei der Gasphasenoxidation einer Ru(0001)-Oberfläche darstellen. [80]

Mit den vorgestellten REM-Messreihen konnte gezeigt werden, dass die Elektrooxidation einer Ru(0001)-Oberfläche ein vielseitiger Prozess ist, welcher mit einer primär rein bildgebenden Methode alleine nicht zur Gänze erklärt werden kann. Vielmehr sind die hier vorgestellten Messungen und Bilder eine Ergänzung der in den Kapiteln 6-8 vorgestellten Experimente und helfen die dort präsentierten Ergebnisse besser verstehen und deuten zu können.

Kapitel 10

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Betrachtet man die in den Kapiteln 5 bis 9 vorgestellten Ergebnisse separat, so können nur wenige fundierte Aussagen zum elektrochemischen Oxidationsverhalten einer einkristallinen Ru(0001)-Oberfläche formuliert werden. Aus diesem Grund werden die aus den vorgestellten Experimenten gezogenen Schlüsse im folgenden Kapitel noch einmal im gemeinsamen Kontext diskutiert, um auf diese Weise ein Gesamtverständnis zu den mechanistischen Abläufen der elektrochemischen Oxidation sowie den temperaturinduzierten Morphologieänderungen der gebildeten Schichten zu erhalten.

10.1 Die initiale elektrochemische Oxidation

Eine genaue Differenzierung der während der elektrochemischen Oxidation ablaufenden Prozesse ist alleine mit den hier vorgestellten Methoden nicht möglich. Betrachtet man das Pourbaix-Diagramm von Ruthenium im Vergleich mit dem in Kapitel 4.4 bzw. 5.3 vorgestellten Zyklovoltammogramm eines Ru(0001)-Einkristalls (siehe Abbildung 10.1), so erkennt man für saure Elektrolyten ($\text{pH} \approx 0-1$), dass neben der Oxidation zu $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch weitere Reaktionen in Betracht gezogen werden müssen. So spielt zunächst die Sauerstoffevolution ab einem Potential von 1,3 V eine mit steigendem Potential stetig relevanter werdende Rolle. Literatur und Vorarbeiten zeigten jedoch, dass dieses Potential mindestens gebraucht wird, um eine deckende Schicht hydratisierten

Rutheniumdioxids auf einem Einkristall zu präparieren. Der nächste Faktor, welcher in die Betrachtung mit einbezogen werden muss, ist die Korrosion der Oberfläche unter Bildung von RuO_4 . Um eine Differenzierung dieser Vorgänge zu ermöglichen, benötigt es einen komplexen experimentellen Aufbau, der zum Zeitpunkt, zu dem die vorliegende Arbeit verfasst wurde, in Planung stand. Dieser umfasst eine Quarzmikrowaage, auf deren Quarzkristall mittels elektrochemischer Deposition aus einem RuCl_3 -haltigen Elektrolyten eine deckende Rutheniumschicht abgeschieden werden kann, um im Anschluss neben der umgesetzten Ladungsmenge zusätzlich eine Massenzu- bzw. -abnahme der Elektrode unter elektrochemisch oxidativen Bedingungen beobachten zu können, anhand derer die Sauerstoffaufnahme bzw. Rutheniumabgabe der Oberfläche mit der jeweils übertragenen Ladungsmenge in Korrelation gesetzt und weiter quantifiziert werden kann.

Auf diese Komplexität des Oxidationsvorgangs ist ebenso zurückzuführen, dass es nicht möglich ist, mit rein elektrochemischen Methoden eine niedrig induzierte und geordnete $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Schicht herzustellen, sondern dass diese eher von amorpher, poröser Struktur zu sein scheint, wie die vorgestellten RHEED-, SXRD- und REM-Messungen in den Kapiteln 7-9 unmittelbar nach der elektrochemischen Oxidation bestätigen, wobei die gebildete Schicht vergleichsweise porös sein muss. Diese Porosität ermöglicht unmittelbar nach der elektrochemischen Oxidation die Einlagerung einer wässrigen Phase, was durch die beobachteten Carbonate gezeigt werden konnte, die sich in dieser nach dem Aufenthalt unter atmosphärischen Bedingungen lösten. Wird eine derartige Probe unmittelbar nach der Präparation auf ca. $150\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, also bis zu einem Punkt, an dem Kristallwasser die Oberfläche zu verlassen beginnt, konnten unveröffentlichte XPS-Experimente von Camuka *et al.* belegen, dass auf der Oberfläche keine Carbonate oder Kohlenstoffmonoxid aus der Gasphase zu adsorbieren waren. [88]

Die in Kapitel 6.2 vorgestellten XPS-Messungen einer frisch präparierten Probe, welche unter Ausschluss atmosphärischer Einflüsse unter Stickstoff gelagert wurde, bis sie in das UHV der XPS-Anlage transferiert wurde, zeigen deutlich, dass es sich bei der präparierten Schicht um mehrere sauerstoffhaltige Spezies handeln muss. Die hier durchgeführte Zuordnung der unter dem experimentell beobachteten O1s-Signal befindlichen Sauerstoffspezies lässt darauf schließen, dass es sich um eine Mischphase aus gebildetem Ru-O-, Ru-OH sowie Ru-H₂O handelt – mit einem ungefähren Verhältnis in der Schichtzusammensetzung von 2:2:1 (entnommen aus der Dekonvolution des O1s-

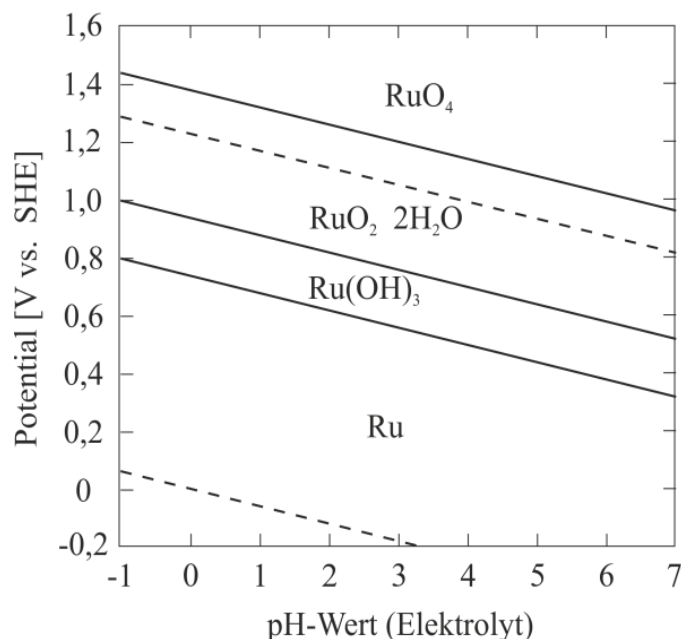


Abbildung 10.1: Ausschnitt des Pourbaix-Diagramm von Ruthenium in saurem Medium (links) [geänderte Abbildung nach 88], sauberes Zyklovoltammogramm einer Ru(0001)-Probe in 0,1 M HClO₄ (rechts)

Signals; Kap. 6.2, Abb. 6.7). Dass es sich bei der Ru-O-Spezies um chemisorbierten Sauerstoff handeln soll, wie er von Foelske *et al.* für eine reine RuO_x·nH₂O Phase postuliert wurde, kann aufgrund des außergewöhnlichen temperaturabhängigen Verhaltens dieser Spezies ausgeschlossen werden. [71] Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine neuartige Sauerstoffspezies handeln könnte, welche ähnlich den in Kapitel 6.1 beschriebenen Carbonaten in der wässrigen Phase gelöst ist. Geht man von der zuvor genannten porösen Schicht aus, welche sich während der elektrochemischen Oxidation ausbildet, so liegt die Vermutung nahe, dass sich der, durch die Sauerstoff-Evolution gebildete Sauerstoff, bereits während der Präparation in der wässrigen Phase des RuO_x·nH₂O löst und bei einem etwaigen temperaturinduzierten Verlust dieser Phase simultan die Oberfläche verlässt.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass es sich bei dem beobachteten Sauerstoffsignal um die von Yoshida *et al.* gezeigten RuO₂-Primärpartikel in der wässrigen Phase des hydratisierten Rutheniumdioxids handelt, und diese nach dem Verlust von Wasser und der Zusammenlagerung zu größeren Agglomeraten bzw. Kristalliten eine sehr geringe Oberflächenbedeckung ausmachen, die nicht mittels XP-Spektroskopie beobachtet werden kann. Eine eindeutige Zuweisung der XPS-Signale zu einer solchen Sauerstoffspezies ist aufgrund der geringen Auflösung einer Röntgen-Laborquelle jedoch nicht möglich. Sie benötigt hoch aufgelöste XP-Spektren wie sie beispielsweise mittels

HRCLS-Spektroskopie (*High Resolution Core Level Shift Spectroscopy*) erzielt werden können.

10.2 Temperaturinduzierte Änderungen der elektrochemisch präparierten $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Phase

Betrachtet man das temperaturabhängige Verhalten der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche so sind enorme Änderungen zu beobachten, die im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst und in einen Zusammenhang gesetzt werden sollen.

Durch die in Kapitel 6 vorgestellten XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bis zu einer Temperatur von ca. 150 °C keine nennenswerte Änderung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche erfolgt.

Oberhalb dieser 150 °C finden jedoch weitreichende Veränderungen statt. Betrachtet man den Hintergrund der in Abbildung 8.1 (Kapitel 8) gezeigten Beugungsbilder im RHEED, so erkennt man eine merkliche Abnahme der Hintergrundintensität sowie das Ausbilden zusätzlicher einem $\text{RuO}_2(100)$ zuzuordnender Reflexe. Die Abnahme der Intensität des Hintergrunds kann mit den XPS-Intensitäten des O1s-Signals bei $T > 150$ °C in Einklang gebracht werden, da hier eine starke Abnahme des Signals beobachtet werden kann, bis es ab $T = 250$ °C nahezu komplett verschwunden ist. Dies ist hingegen sehr verwunderlich, da in den RHEED-Messungen selbst bei Temperaturen $T > 250$ °C die, dem Oxid zugeordneten Reflexe noch deutlich zu erkennen sind. REM-Aufnahmen der Oberfläche in diesem Temperaturbereich weisen überdies kleine Kristallite auf. Deren Form nach zu schließen, muss es sich um Kristallite oxidischen Ursprungs handeln – speziell, wie in Abbildung 9.10 gezeigt, zu einem Großteil um das (100)-orientierte Rutheniumdioxid. Stellt man die von Foelske *et al.* beschriebene Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Heiztemperatur den in Kapitel 6.2 vorgestellten Messungen gegenüber, können diese nicht ohne Weiteres in Einklang gebracht werden, wie man in Abbildung 10.2 erkennen kann. [71]

In den von Foelske *et al.* vorgestellten Ergebnissen sieht man ähnlich zu den hier vorgestellten Messungen eine starke Änderung der Oberflächenzusammensetzung bei ca. 150 °C. Im Gegensatz zu den in Kapitel 6 vorgestellten Ergebnissen nimmt hier jedoch der Anteil der O^{2-} -Spezies signifikant zu, während die restlichen beiden Spezies

deutlich abnehmen. Auch ist bemerkenswert, dass die Gesamtintensität des O1s-Signals bei Foelske *et al.* mit zunehmender Heiztemperatur gleich zu bleiben scheint,

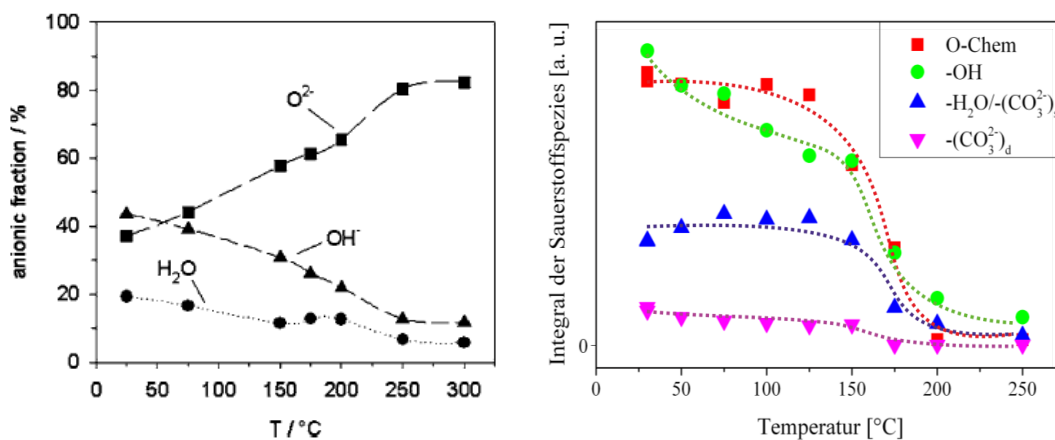


Abbildung 10.2: Gegenüberstellung der Oberflächenzusammensetzung des hydratisierten Rutheniumdioxids nach Foelske *et al.* (links) im Vergleich zu den in Kapitel 6.2 vorgestellten Ergebnissen (rechts). [71]

wenn nicht sogar größer wird, während diese in den hier vorgestellten Experimenten ab einer Temperatur von ca. 250 °C nahezu gegen Null geht. Da die pulverförmigen Proben von Foelske *et al.* nicht unter UHV-Bedingungen geheizt worden sind ist eine Gasphasenoxidation der Proben durch Luftsauerstoff, wie sie in Kapitel 4.2 beschrieben worden ist, nicht zur Gänze ausgeschlossen werden kann. [71]

Die Tatsache, dass trotz fehlendem O1s-Signal bei vergleichbaren Messreihen mittels REM, RHEED und SXRD das RuO₂(100) beobachtet werden konnte, zeigt jedoch zweifelsfrei, dass eine temperaturinduzierte Umwandlung des hydratisierten Rutheniumdioxids stattgefunden haben muss, welche aufgrund des in Abbildung 10.3 erneut gezeigten 3D-Wachstums der Kristallite die Oberflächenbedeckung jedoch unter der Detektionsgrenze des verwendeten XPS lag. Ein weiteres Indiz hierfür sind die in Kapitel 8 gezeigten sehr schwachen Beugungsreflexe des Oxids im RHEED.

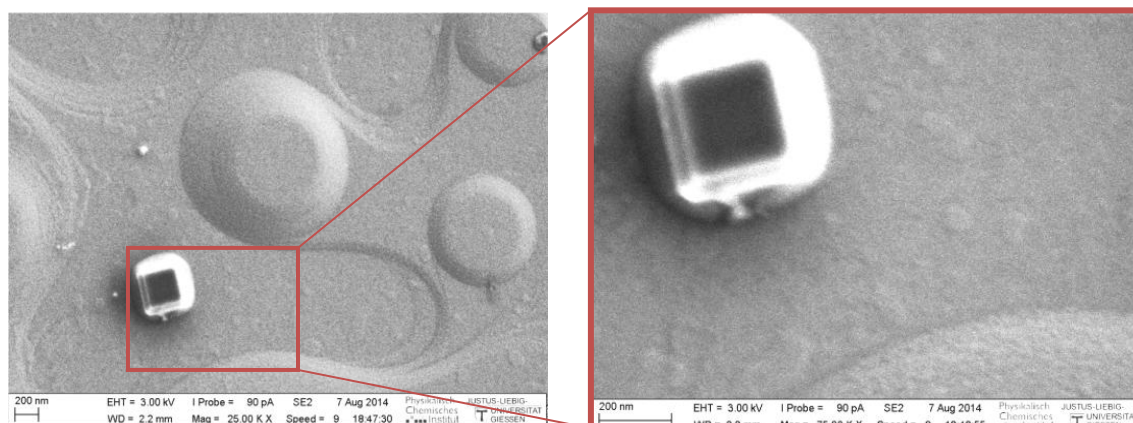
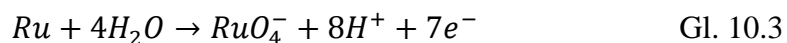
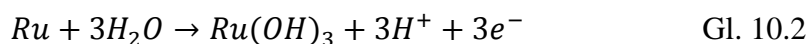
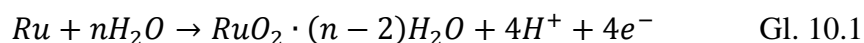


Abbildung 10.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines dreidimensionalen $\text{RuO}_2(100)$ -Kristallits nach einem Heizschritt auf 400°C bei 25000-facher Vergrößerung (links) und 75 000-facher Vergrößerung (rechts).

10.3 Mechanistische Betrachtung der elektrochemischen Oxidation

Möchte man die elektrochemische Oxidation einer $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche zum stöchiometrischen Oxid mechanistisch beschreiben, so kann man diese mithilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse in mehrere Schritte untergliedern (Abbildung 10.4):

1. Gestartet wird von einer sauberen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche.
2. Elektrochemische Oxidation und Bildung der Vorläuferphase nach Pourbaix an den Stufenkanten und auf den Terrassen:



Wobei RuO_4^- streng genommen nicht als oxidischer Precursor betrachtet werden darf, da dies unter Abgabe eines Elektrons weiter zum leicht löslichen RuO_4 oxidiert und auf der Oberfläche nicht mehr für die Ausbildung des beobachteten Oxids zur Verfügung steht. Die Precursorphase wird aufgrund ihrer Komplexität als $\text{Ru-O}_x\text{H}_y$ zusammengefasst.

3. Heizen der Probe im Vakuum: Die Mobilität des Precursors $\text{Ru-O}_x\text{H}_y$ wird erhöht.

In diesem Schritt wird die Probe entweder schrittweise oder direkt auf min. 175 °C geheizt. Hierdurch wird die Mobilität des Precursors stark erhöht. Außerdem beginnt hier die wässrige Phase von der Oberfläche zu desorbieren. Die mobilen $Ru-O_xH_y$ -Spezies diffundieren über die Oberfläche und lagern sich zu kleinen Inseln zusammen oder bilden bevorzugt an Bereichen mit hoher Stufenkantendichte stabile Cluster. Vereinzelt sind jedoch auch Clusterformationen bereits hier auf den Terrassenflächen zu beobachten. Die Glattheit der Probe kann jedoch nicht sicher in diesen Bereichen abgeschätzt werden, da die Auflösung des Rasterelektronenmikroskops nicht für eine solche Vergrößerung ausgelegt ist.

4. Bildung stöchiometrischer $RuO_2(100)$ -Kristallite

Im dritten mechanistischen Schritt haben die Clusterformationen eine kritische Größe erreicht und genug Wasser verloren, um kleine Kristallite auszubilden. Sind diese bereits bei niedrigeren Temperaturen von 150-175 °C vorwiegend an den Stufenkanten zu erkennen, bilden sich mit zunehmend steigender Temperatur $T > 200$ °C neue Kristallite auf den Terrassenflächen aus. Die wässrige Phase ist bei diesen Temperaturen nahezu vollständig von der Oberfläche desorbiert.

Eine Interpretation der zuvor beschriebenen Schritte ist in Abbildung 10.4 schematisch dargestellt.

Der zuvor beschriebene Mechanismus kann ebenfalls mithilfe der Ergebnisse von Vukmirovic *et al.* bestätigt und erweitert werden (vgl. Kapitel 4.3). [75] Diese beschreiben in ihren Studien die Bildung des Precursors mittels EC-STM und konnten demonstrieren, dass bereits bei der elektrochemischen Präparation kleine Clusterformationen einer RuO_xH_y -Spezies entstehen, deren Bildung bei einem Potential von 1,21 V zunächst an den Stufenkanten beginnt und die sich bei einer Erhöhung des Potentials auf 1,38 V, auf die gesamte Fläche auszubreiten beginnen. [75] Lin *et al.* konnten zusätzlich mit ihren Experimenten die Bildung einer $RuO_2(100)$ -Spezies über die elektrochemische Oxidation mit nachfolgendem Heizschritt auf ca. 400 °C bestätigen, wobei hier die gebildeten Oxide mit ca. 2-5 nm weitaus kleiner und in höherer Anzahl vorliegen. [74]

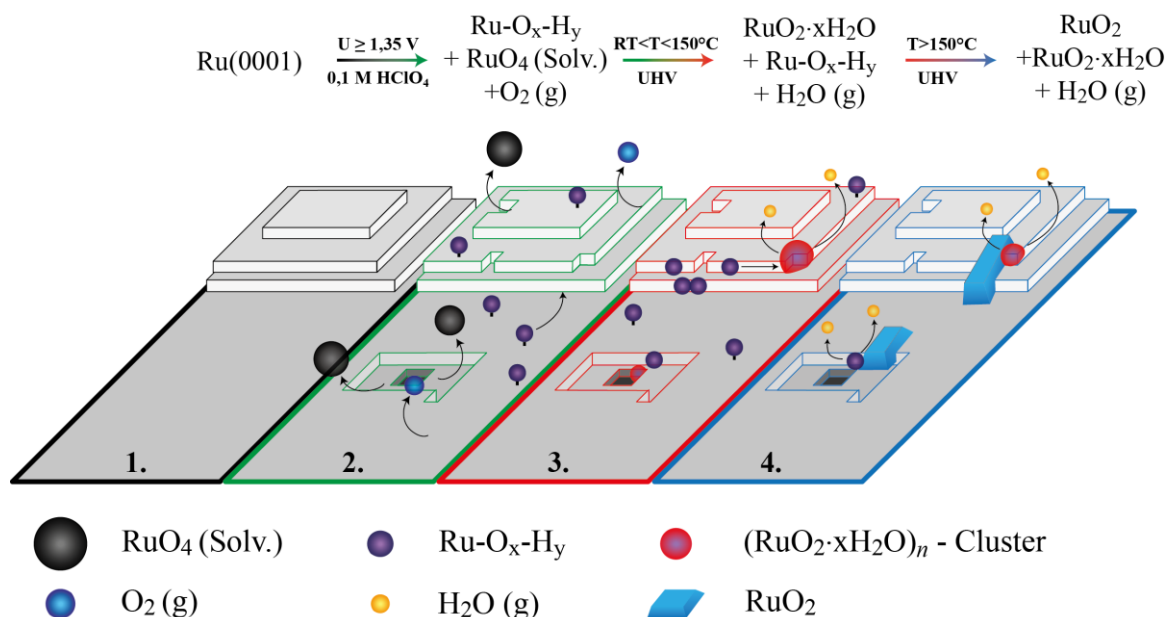


Abbildung 10.4: Schematische Interpretation des Oxidationsprozesses mit initialer elektrochemischer Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche. (Schwarz) saubere Ru(0001)-Oberfläche, (grün) elektrochemische Bildung und Adsorption von Sauerstoff, RuO₄ und Ru-O_x-H_y-Spezies auf der Oberfläche, (rot) Diffusion der mobilen Ru-O_x-H_y-Spezies und Bildung von RuO₂·xH₂O-Clustern bzw. Inselformationen einhergehend mit Wasserverlust, (blau) Wachstum oxidischer dreidimensionaler Kristallite einhergehend mit Wasserverlust.

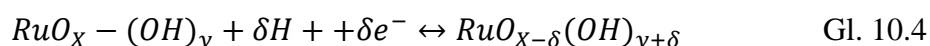
10.4 Elektrochemische im Vergleich zur Gasphasenoxidation

Vergleicht man die elektrochemische Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche mit der Gasphasenoxidation, so sind einige Parallelen zu konstatieren. Bewirkt das angelegte Potential bei der elektrochemischen Präparation die Bildung einer mobilen Ru-O_x-H_y-Spezies einhergehend mit dem Abbau der Stufenkanten, ist eine ähnliche mobile Ru-O-Spezies unbekannter Zusammensetzung bei der initialen Gasphasenoxidation zu sehen. [80] In der Gasphasenoxidation diffundiert die mobile RuO_x-Spezies über die Terrassen bzw. entlang der Stufenkanten und bildet beim Zusammentreffen zunächst Cluster aus kritischen Ru-O_x-Partikeln, welche nach Bildung von Keimen das Wachstum stöchiometrischer RuO₂(110)-Domänen initiieren. Laut Herd *et al.* findet dieser Prozess bei der Verwendung von molekularem Sauerstoff ab ca. 270 °C. Dieser Vorgang entspricht nahezu dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Oxidationsmechanismus für die elektrochemische Oxidation.

10.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Erforschung neuartiger zuverlässiger Energiespeichermethoden ist mit dem fortschreitenden Energiewandel unerlässlich geworden. Bilden die Akkumulatoren, allen voran die Alkali-Luft-Zellen, einen Pfeiler der Forschung, so bilden mit Sicherheit die Super- und Ultrakondensatoren einen zweiten Pfeiler. Mit weit höheren Energie- und Leistungsdichten als den klassischen dielektrischen Kondensatoren bilden sie die beste Alternative für Einsatzbereiche, in welchen Akkumulatoren nicht wirtschaftlich eingesetzt werden können, sei es aufgrund hoher Ausgangsleistungen, benötigter Langlebigkeit oder einer hohen Leistungsdichte. Bei Superkondensatoren wird zwischen elektrischen Doppelschichtkondensatoren und faradayschen Kondensatoren, welche auf einfachen Redox-Reaktionen basieren, unterschieden. Faradaysche Kondensatoren bieten in der Regel stets eine höhere spezifische Kapazität, als sie Doppelschichtkondensatoren durch Ionenadsorption und Desorption an der Elektrodenoberfläche erzielen können. [92-94]

Die Elektroden bei den faradayschen Superkondensatoren bestehen üblicherweise aus Metalloxiden [92-96], wobei Rutheniumdioxid bzw. im Speziellen hydratisiertes RuO_2 mit einer hohen Anzahl stabiler Oxidationszustände am intensivsten untersucht wurden. Die zugehörige Redoxreaktion kann hierbei wie folgt ausgedrückt werden [97-100]:



Die Höhe der Protonen- sowie der Elektronenleitfähigkeit ist hierbei von essenzieller Rolle und wird über die Zusammensetzung sowie den Wassergehalt der hydratisierten Rutheniumdioxidschicht gesteuert.

Neben der Anwendung in Superkondensatoren ist die hydratisierte Form des Rutheniumdioxids aber auch von großem Interesse in der heterogenen Katalyse, wie bspw. erst vor kurzem von Ovoshchnikov *et al.* bei der Oxidation von Aminen zu Nitrilen gezeigt werden konnte. [101]

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente beziehen sich auf das elektrochemische Oxidationsverhalten von Ru(0001)-Einkristallen in wässrigem Medium mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis über den Oxidationsprozess im Hinblick auf die Bildung einer geordneten niedrig induzierten und hydratisierten Rutheniumdioxidphase

zu erlangen. Die angewandten Techniken umfassten: Zyklovoltammetrie, Röntgenphotonenspektroskopie (XPS), oberflächen-empfindliche Röntgenbeugung (SXRD), Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) sowie die Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Es konnte gezeigt werden, dass die initiale elektrochemische Oxidation bei einem Potential von 1,4 V zu einer Mischphase unterschiedlicher Ru-O_xH_y-Spezies führt. Das eigentliche Wachstum stöchiometrischer Oxidkristallite erfolgt erst nach einem im Anschluss durchgeführten Heizschritt. Dieser Heizschritt ist überdies nötig, um den Wassergehalt der elektrochemisch oxidierten Misch-Schicht zu steuern und somit ein hydratisiertes Rutheniumdioxid mit gewünschtem Wassergehalt zu bilden. Die vorgestellten Ergebnisse geben Einblicke in den Mechanismus hinsichtlich der initialen elektrochemischen Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche. Eine der wichtigsten unbeantworteten Fragestellungen der vorliegenden Arbeit ist die genaue Zusammensetzung der Ru-O_x-H_y Precursor-Spezies des komplexen elektrochemischen Oxidationsprozesses und weiterhin, in welchem Verhältnis bei den anzuwendenden Potentialen die Sauerstoffevolution sowie die Korrosion zu RuO₄ eine Rolle spielen, also mit welchem Materialverlust während der Präparation zu rechnen ist.

Parallelen zwischen Gasphasen- und elektrochemischer Oxidation konnten aufgewiesen werden. So starten beide Oxidationsmechanismen mit einer mobilen Ru-O-Spezies auf der Oberfläche, welche sich bevorzugt an Bereichen mit hoher Stufendichte sammeln und agglomerieren. Der Umwandlungsprozess der Ru-O_x-H_y-Spezies selber konnte jedoch nicht beobachtet werden. Hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig wie beispielsweise die HRCLS-Spektroskopie um genauere Rückschlüsse auf die vorliegende Sauerstoffspezies ziehen zu können.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse vermitteln einen ersten Einblick in das elektrochemische Oxidationsverhalten von Ru(0001)-Oberflächen. Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit können auf diesem System in naher Zukunft ein Modellkatalysator sowie Modellelektroden entwickelt werden, die das Potential besitzen, in nicht allzu ferner Zukunft den Weg aus dem Labor in die freie Marktwirtschaft finden zu können und die somit einen Teil zur Energiewende beitragen mögen. Weiter sollen die hier gewonnenen Ergebnisse dazu beitragen, mögliche Alternativen zu Ruthenium zu finden

oder die benötigten Mengen Ruthenium auf ein Minimum zu reduzieren und geeignete Legierungen oder Kompositmaterialien entwickeln zu können.

Anhang A

Deutschsprachige Zusammenfassung

Neuartige Energiespeicher, die beispielsweise Anwendung in elektrischen Fortbewegungsmitteln in Energie-Rückgewinnungs-Anlagen, portabler Elektronik oder groß angelegten Energie-Back-Up-Systemen finden, werden dringend benötigt, um eine Energiewende von fossilen Brennstoffen oder Kernenergie hin zu erneuerbaren Energien durchführen zu können.

Hier sind vor allem Superkondensatoren mit ihrer Kombination aus hoher Leistungs- und Energiedichte – verglichen mit Batterien bzw. klassischen dielektrischen Kondensatoren – ein viel versprechender Ansatz. In diesem Zusammenhang wurde in den letzten Jahren hydratisiertes Rutheniumdioxid ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mit seinen vielfältigen Redox-Zuständen und hohen elektrischen Leitfähigkeit, intensiv untersucht und gilt als Erfolg versprechendes Material für neuartige Superkondensatoren. [96-100]

Neben der Verwendung in Superkondensatoren ist hydratisiertes Rutheniumdioxid je nach Wasseranteil auch ein hervorragender Niedrigtemperaturkatalysator für z.B. die CO-Oxidation oder die Oxidation von Aminen. [101] Auch wurde z.B. von Rolison *et al.* ein Zusammenhang zwischen der Leistungsfähigkeit als Superkondensator und der katalytischen Aktivität erkannt, dieser konnte bisher jedoch noch nicht im Detail geklärt werden. [70]

Um ein tieferes Verständnis der grundlegenden katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften des $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu erlangen, ist es nötig, die Reaktionsmechanismen bzw. Mechanismen der Ladungsspeicherung auf atomarer Ebene an einem Modellsystem zu studieren und die bisher studierten, meist pulverförmigen Proben in ihrer Komplexität auf ein Minimum zu kondensieren.

In der vorliegenden Arbeit wird ein solches Modellsystem mit Hilfe der elektrochemischen Oxidation eines Ru(0001)-Einkristalls bei konstanten Potentialen von 1,35 V-1,5 V, sowie anschließenden Heizzyklen präpariert und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*XPS*), oberflächensensitiver Röntgendiffraktion (*SXRD*), Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (*RHEED*) sowie Rasterelektronenmikroskopie (*REM*) analysiert.

Aufgrund der komplexen elektrochemischen Oxidation von Ruthenium, die mit der Sauerstoffevolution und der Korrosion des Rutheniumsubstrats einhergeht, ist es nicht möglich eine makroskopisch homogene Schicht zu präparieren wie sie für ein ideales Modellsystem wünschenswert ist. Folgt der elektrochemischen Präparation jedoch ein Heizschritt auf ca. 150°C konnte gezeigt werden, dass auf atomarer Ebene geordnete homogene Bereiche bis hin zu stöchiometrischen $\text{RuO}_2(100)$ -Nanokristalliten entstehen. Weiter wurde das Temperaturverhalten der präparierten $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Schichten analysiert und anhand dessen ein Mechanismus der initialen elektrochemischen Oxidation bis hin zur temperaturinduzierten Oxidbildung entwickelt.

Anhang B

Englischsprachige Zusammenfassung

Advanced and novel energy storage technologies that are used in applications such as energy-recovery-systems, that might be used in future electric vehicles, or power back-up systems are highly needed to move away from fossil fuels to renewable energy sources.

Next to new alkali-air batteries supercapacitors with their comparable high power densities compared to batteries or dielectric capacitors are very promising devices. Especially hydrous ruthenium dioxide ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) with its high electric conductivity was studied intensively by several research groups over last couple of years. [96-100] Whereat the rate of proton diffusion of the combined structural water and the electron transmission by the quasi-metallic conductivity of the oxidic particles are crucial factors in the charge storing mechanism. [96, 97, 100]

Besides the use as an enhanced supercapacitor electrodematerial $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, depending on its watercontent, is a promising candidate as a catalyst for several low temperature oxidations like the CO-Oxidation or the oxidation of amines to nitriles. [101] Even though a connection between the high performances as an electrode and a catalyst material has been recognized and discussed by Rolison et al. due to the complexity of this system this connection wasn't studied in detail. [70]

To achieve a better understanding of the fundamental electrochemical and catalytical properties of the hydrous Rutheniumdioxide it is crucial to look at the different charge

storage respectively the oxidation mechanisms on the atomic scale of a model-like system. This is an important step since most studies have been carried out on powders with a high structural complexity.

In this PhD-thesis the preparation of such a model-like system is presented using chronoamperometry as an electrochemical method to oxidize a Ru(0001) single-crystal surface at a potential range between 1,35 V up to 1,5 V (vs. SHE). Followed by an annealing step those samples were studied using X-ray Photoelectron Spectroscopy (*XPS*), Surface X-Ray Diffraction (*SXRD*), reflection high-energy electron diffraction (*RHEED*) and scanning electron microscope (*SEM*).

Due to the intricacy of the electrochemical oxidation process at the given potential range, which is coupled to the oxygen evolution reaction as well as the corrosion to the substrate to RuO_4 , it was not possible to prepare a macroscopic homogeneous layer of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as it should be for a model system. If the oxidation step is followed by some quick annealing steps to at least 150°C it was possible to show that more homogeneous surface areas on a nanometer scale originate up to stoichiometric $\text{RuO}_2(100)$ -nanocrystallites, that offer the opportunities to study catalytic and charge storage mechanisms in further studies. Furthermore the temperature induced characteristics of the prepared $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were studied and used to develop a mechanism for the initial electrochemical oxidation up to the temperature induced oxide formation.

Anhang C

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig Universität Gießen unter der Leitung von Herrn Prof. Herbert Over, dem ich allen voran für die Möglichkeit danken möchte, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anfertigen zu können. Nicht zuletzt durch die allzeit freundliche und engagierte Betreuung sowie den großzügig eingeräumten Freiraum bei der Erarbeitung des Themas hat mir diese Arbeit sehr viel Freude bereitet.

Ein großer Dank gilt auch Prof. Dr. Jürgen Janek, ermöglichte er es mir doch erst durch die Finanzierung meiner Promotionsstelle, diese Dissertation anzufertigen.

Dr. Francesco Carla und Dr. Olivier Balmes vom ESRF Grenoble möchte ich für die große Unterstützung während der Messzeiten an der ID03 danken. Halfen sie doch durch ihre fachliche Kompetenz mein Thema weiter zu bringen und durch eine erfrischend lockere Art und großen Einsatz die Nachtschichten an der Beamline gut zu überstehen.

Dr. Thomas Leichtweiss bin ich für seine Geduld bei der Durchführung und der Diskussion der ESCA Messungen zu größtem Dank verpflichtet, trug er doch durch seine Hilfsbereitschaft bei der Diskussion und Durchführung mit zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Dr. Stefan Rohrlack lieh mir auch nach Bachelor- und Master-Thesis stets ein offenes Ohr für fachliche und private Diskussionen und ich bin froh in ihm seit Beginn meiner

Arbeiten in der AG Over nicht nur einen Kollegen, sondern auch einen Freund gefunden zu haben. Durch seine Bereitschaft offene Fragen zu klären und der damit häufig verbundenen Geduld sowie durch die gründliche Durchsicht meiner Dissertation und die zahlreichen Tipps trug er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich mich bedanken. Sorgen sie doch alle während der Erstellung dieser Arbeit in Kaffeepausen und gemeinsamen Mittagspausen und Diskussionen für eine willkommene Abwechslung. Hier gilt ein besonderer Dank natürlich Hava Camuka trug sie doch mit ihrem großen Einsatz bei den REM-Messungen zum Erfolg dieser bei und bildete mit ihrem Ordnungswesen im Labor einen guten Gegenpol zu meinem „Kreativen Chaos“.

Nicht zuletzt möchte ich den Menschen in meinem privaten Umfeld danken. An erster Stelle natürlich meiner Frau Katharina, deren Unterstützung mich vor allem in den stressigen Phasen der Arbeit immer wieder aufbauen konnte. Zudem danke ich meiner Familie sowie meinen Freunden für ihre Hilfe und Unterstützung in dieser Zeit.

Literaturverzeichnis

- [1] Global research for safety; Fukushima Daiichi, 11. März 2011: Unfallablauf & Radiologische Folgen; *www.grs.de*, **2015**
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.): Zweiter Monitoring-Bericht „Energie der Zukunft“, **2014**, *www.Bundesregierung.de*
- [3] Holmberg, S.; Perebikovskiy, A.; Kulinsky, L.; Madou, M.; 3-D Micro and Nanotechnologies for Improvements in Electrochemical Power Devices; *Micromachines*, **5**, 171-203, **2014**
- [4] Worldrecordranking: Sprints; *International Association of Athletics Federation*, **2015**, <http://www.iaaf.org/records/by-discipline/sprints/100-metres/outdoor/men>
- [5] Worldrecordranking: Road Running; *International Association of Athletics Federation*, **2015**, <http://www.iaaf.org/records>
- [6] Wang, J.; Xu, Y.; Li, L.; Lin, J.; Hydrous ruthenium oxide prepared by steam-assisted thermolysis: Capacitance and stability; *Solid State Ionics*, **268**, 312-315, **2014**
- [7] Wang, W.; Guo, S.; Lee, I.; Ahmed, K.; Zhong, J.; Favors, Z.; Zaera, F.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S.; Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors; *Sci. Rep.*, **4**, **2014**
- [8] Adeyemo, A.; Hunter, G.; Dutta, P. K.; Interaction of CO with hydrous ruthenium oxide and development of a chemoresistive ambient CO sensor; *Sens. Actuators B*, **152**, 307-315, **2011**

- [9] Yoshida, N.; Yamada, Y.; Nishimura, S.-I.; Oba, Y.; Ohnuma, M.; Yamada, A.; Unveiling the Origin of Unusual Pseudocapacitance of RuO₂·nH₂O from its Hierarchical Nanostructure by Small-Angle X-ray Scattering; *J. Phys. Chem. C*, *117*, 12003-12009, **2013**
- [10] Conway, B. E.; Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage; *J. Electrochem. Soc.*, *138*, 1539-1548, **1991**
- [11] Dmowski, W.; Egami, T.; Swider-Lyons, K. E.; Love, C. T.; Rolison, D. R.; Local Atomic Structure and Conduction Mechanism of Nanocrystalline Hydrous RuO₂ from X-ray Scattering; *J. Phys. Chem. B*, *106*, 12677-12683, **2002**
- [12] McKeown, D. A.; Hagans, P. L.; Carette, L. P. L.; Russel, A. E.; Swider, K. E.; Rolison, D. R.; Structure of Hydrous Ruthenium Oxide: Implication for Charge Storage; *J. Phys. Chem. B*, *103*, 4825-4832, **1999**
- [13] Kim, Y. J.; Gao, Y.; Chambers, S. A.; Core-level X-ray photoelectron spectra and X-ray photoelectron diffraction of RuO₂(110) grown by molecular beam epitaxy on TiO₂(110); *Appl. Surf. Sci.*, *120*, 250-260, **1996**
- [14] Patil, U. M.; Kulkarni, S. B.; Jamadade, V. S.; Lokhande, C. D.; Chemically synthesized hydrous RuO₂ thin films for supercapacitor application; *J. Alloys Compd.*, *509*, 1677-1682, **2011**
- [15] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*; Wiley New York, 2nd ed., **1998**
- [16] Pletcher, D.; *A First Course in Electrode Processes*; The Electrochemical Consultancy, Romsey UK, **1991**
- [17] Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W.; *Electrochemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- [18] Heinze, J.; Cyclovoltammetrie – die “Spektroskopie” des Elektrochemikers; *Angew. Chemie*, *96*, 823-840, **1984**
- [19] Hills, G. J.; *Reference Electrodes – Theory and Practice*; Eds. D. J. G. Ives & G. J. Janz, Academic Press New York, 445ff, **1961**
- [20] Gosser, D. K.; *Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*; VCH New York, **1993**

- [21] Ackermann, J.; Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA; *Carl Zeiss SMT*, **2004**
- [22] Rohrlack, S.; HCl-Oxidation über RuO₂-Modellkatalysatoren, Ph. D. Thesis, Justus Liebig Universität Giessen, **2012**
- [23] Robinson, I. K.; Tweet, D. J.; Surface X-Ray Diffraction; *Rep. Prog. Phys.*, *55*, 599-651, **1992**
- [24] Robinson, I. K.; Crystal truncation rods and surface roughness; *Phys. Rev. B*, *33*, 3830-3836, **1986**
- [25] Feidenhansl, R.; Surface structure determination by X-ray diffraction; *Surf. Sci. Rep.*, *10*, 105-188, **1989**
- [26] Vickermann, J.; Gilmore, I.; Eds. *Surface Analysis: The Principal Techniques*; John Wiley & Sons Ltd, 2nd ed., **2009**
- [27] Ertl, G.; Küppers, J.; *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; VCH-Weinheim, **1985**
- [28] Bragg, W. L.; The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, *17*, 43-57, **1913**
- [29] Bragg, W. L.; The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays; *Proc. Roy. Soc. (London)*, *A89*, 248-277, **1914**
- [30] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Festkörperphysik*; Oldenburg Wissenschaftsverlag, **2005**
- [31] Henzler, M.; Göpel, W.; *Oberflächenphysik des Festkörpers*; Teubner Studienbücher, **1994**
- [32] Christman, K.; *Introduction to Surface Physical Chemistry*; Steinkopf-Verlag Darmstadt, Springer-Verlag New York, **1991**
- [33] Siegbahn K.; *Nobel lecture*; **1981**
- [34] Mutoro, E.; Luerßen, B; Günther, S.; Janek, J.; *Bunsen Magazin*, *9*, **2007**
- [35] Ebel, M. F.; *Strukturanalyse mit Röntgenphotoelektronen- und Augerelektronenspektroskopie*, *Zeitschrift für Analytische Chemie*, *273*, 368–373, **1975**

- [36] Henzler, M.; Göpel, W.; *Oberflächenphysik des Festkörpers*; Teubner, Stuttgart, **1994**
- [37] Woodruff, D. P.; Delchar, T. A.; *Modern Techniques of Surface Science*; Cambridge University Press, **1994**
- [38] Hüfner, S.; *Photoelectron Spectroscopy*; Springer Verlag Berlin, 3rd ed., **2003**
- [39] Osterwalder, J.; *Photoelectron Spectroscopy and Diffraction*; in: Klaus Wandelt (ED.), *Surface and Interface Science, Bd. 1*, 151-214, Wiley-VCH Weinheim, **2012**
- [40] SPECS GmbH, *User's manual Specs EA10 plus*, Firmenschrift, Nr. 1165001, Berlin, **1995**
- [41] Pantano, C.; Madey, T. E.; Electron Beam Damage in Auger Electron Spectroscopy; *J. Vac. Sci. & Technol. A: Vacuum, Surfaces and Films*, 8, 735-763, **1990**
- [42] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, **1992**
- [43] Seah, M. P.; Dench, W. A.; Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids; *Surf. Interf. Anal.*, 1, 2-11, **1979**
- [44] Krause, P. P. T.; *Elektrochemische Untersuchungen an Platin- und Rutheniumelektroden*; M. Sc. Thesis, Jusutus Liebig Universität Gießen, **2011**
- [45] Bockris, J. O.; Khan, S. U. M.; *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*; Springer, **1993**
- [46] Informationsmaterial der Firma ALS-Analytik, **2014**
- [47] Foresti, M. L.; Pozzi, A.; Innocenti, M.; Pezzatini, G.; Loglio, F.; Salvetti, E.; Giusti, A.; D'Anca, F.; Felici, R.; Borgatti, F.; In situ X-ray analysis under controlled potential conditions: An innovative setup and its application to the investigation of ultrathin films electrodeposited on Ag(111); *Electrochim. Acta*, 51, 5532-5539, **2006**
- [48] Rard, J. A.; Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species; *Chem. Rev.*, 85, 1-39, **1985**

- [49] Over, H.; Rutheniumdioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry; *Appl. Phys. A*, *75*, 37–44, **2002**
- [50] Over, H.; Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research; *Chem. Rev.*, *112*, 3356-3426, **2012**
- [51] Over, H.; Atomic scale insights into electrochemical versus gas phase oxidation of HCl over RuO₂-based catalysts: A comparative review; *Electrochim. Acta*, *93*, 314-333, **2013**
- [52] Lindroos, M.; Pfnür, H.; Held, G.; Menzel, D.; Adsorbate induced reconstruction by strong chemisorption: Ru(001) p(2×2)-O; *Surf. Sci.*, *222*, 451-463, **1989**
- [53] Assmann, J.; Narkhede, V.; Breuer, N. A.; Muhler, M.; Seitsonen, A. P.; Knapp, M.; Crihan, D.; Farkas, A.; Mellau, G.; Over, H.; Heterogeneous oxidation catalysis on ruthenium: bridging the pressure and materials gaps and beyond; *J. Phys.: Condens. Matter*, *20*, **2008**
- [54] Kostov, K. L.; Gsell, M.; Jakob, P.; Moritz, T.; Widdra, W.; Menzel, D.; Observation of a novel high density 3O(2x2) structure on Ru(001); *Surf. Sci.*, *394*, L138-L144, **1997**
- [55] Lizzit, S.; Baraldi, A.; Groso, A.; Reuter, K.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Stampfl, C.; Scheffler, M.; Stichler, M.; Keller, W.; Wurth, W.; Menzel, D.; Surface core level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001); *Phys. Rev. B*, *63*, **2001**
- [56] Hrbek, J.; Vancampen, D. G.; Malik, I. J.; The early stages of ruthenium oxidation; *J. Vac. Sci. Technol. A*, *13*, 1409-1412, **1995**
- [57] Stenzel, W.; Conrad, H.; Hayden, B. E., Kretschmar, K.; Bradshaw, A. M.; The adsorption of NO on Ru(001) and its coadsorption with oxygen studied by vibrational spectroscopy; *J. Electron. Spectrosc.*, *29*, 261-271, **1983**
- [58] Hayden, B. E., Kretschmar, K.; Bradshaw, A. M.; A TPD and IR study of co-adsorption of NO and oxygen on Ru(001); *Surf. Sci.*, *125*, 366-376, **1983**
- [59] Stampfl, C.; Schwegmann, S.; Over, H.; Scheffler, M.; Ertl, G.; Structure and Stability of a High-Coverage (1x1) Oxygen Phase on Ru(0001); *Phys. Rev. Lett.*, *77*, 3371-3374, **1996**

- [60] He, P.; Jacobi, K.; Vibrational analysis of the 1x1-O overlayer on Ru(0001); *Phys. Rev. B*, *55*, 4751-4754, **1997**
- [61] Over, H.; Seitsonen, A. P.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Experimental and simulated STM images of stoichiometric and partially reduced RuO₂(110) surfaces including adsorbates; *Surf. Sci.*, *515*, 143–156, **2002**
- [62] Seitsonen, A. P.; Over, H.; Intimate interplay of theory and experiments in model catalysis; *Surf. Sci.*, *603*, 1717–1723, **2009**
- [63] Aßmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.; Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A. P.; Varga, P.; Understanding the Structural Deactivation of Ruthenium Catalysts on an Atomic Scale under both Oxidizing and Reducing Conditions; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *117*, 939–942, **2005**
- [64] Knapp, M.; Die Schlüsselrolle des Wasserstoffs im Reaktionsverhalten einer oxidischen Katalysatoroberfläche am Beispiel von RuO₂(110) Ph.-D. Thesis, Justus Liebig Universität Gießen, **2006**
- [65] Kim, Y.; Schwegmann, S.; Seitsonen, A.; Over, H.; Epitaxial growth of RuO₂(100) on Ru(10 $\bar{1}$ 0): surface structure and other properties; *J. Phys. Chem. B*, *105*, 2205–2211, **2001**
- [66] Kim, Y.; Over, H.; Krabbes, G.; Ertl, G.; Identification of RuO₂ as the active phase in CO oxidation on oxygen-rich ruthenium surfaces; *Top. Catal.*, *14*, 95–100, **2001**
- [67] Zang, L.; Kisch, H.; Room Temperature Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Hydrous Ruthenium Dioxide; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *39*, 3921–3922, **2000**
- [68] Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A.; Metzger, R. M.; Michel-Beyerle, M. E.; Miller, J. R.; Newton, M. D.; Rolison, D. R.; Sankey, O.; Schanze, K. S.; Yardley, J.; Zhu, X. Y.; Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status; *J. Phys. Chem. B*, *107*, 6668-6697, **2003**

- [69] Chang, K. H.; Hu, C. C.; Oxidative Synthesis of $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with ideal Capacitive Characteristics for Supercapacitors; *J. Electrochem. Soc.*, *151*, A958-A964, **2004**
- [70] Sassin, M. B.; Chervin, C. N.; Rolison, D. R.; Long, J. W.; Redox Deposition of Nanoscale Metal Oxides on Carbon for Next-Generation Electrochemical Capacitors; *Acc. Chem. Res.*, *46*, 1062-1074, **2013**
- [71] Foelske, A.; Barbieri, O.; Hahn, M.; Kotz, R.; An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Hydrus Ruthenium Oxide Powders with Various Water Contents for Supercapacitors; *Electrochem. Solid-State Lett.*, *9*, A268-A272, **2006**
- [72] Foelske, A.; Barbieri, O.; Hahn, M.; Kotz, R.; An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Hydrus Ruthenium Oxide Powders with Various Water Contents for Supercapacitors; *Electrochem. Solid-State Lett.*, *9*, A268-A272, **2006**
- [73] Pourbaix, M., *Ed. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; NACE: Houston, TX, **1974**
- [74] Lin, W. F.; Zei, M. S.; Kim, Y. D.; Over, H.; Ertl, G.; Electrochemical versus Gas-Phase Oxidation of Ru Single-Crystal Surfaces; *J. Phys. Chem. B*, *104*, 6040-6048, **2000**
- [75] Vukmirovic, M. B.; Sabatini, R. L.; Adzic, R. R.; Growth of RuO_2 by electrochemical and gas-phase oxidation of an Ru(0001) surface; *Surf. Sci.*, *572*, 269-276, **2004**
- [76] Ackermann, J.; *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskopie SUPRA(VP) und ULTRA*; Carl Zeiss SMT, **2004**
- [77] Hu, C. C.; Chen, W. C.; Chang, K. H.; How to Achieve Maximum Utilization of Hydrus Ruthenium Oxide for Supercapacitors; *J. Electrochem. Soc.*, *151*, A281-A290, **2004**
- [78] Sugimoto, W.; Yokoshima, K.; Murakami, Y.; Takasu, Y.; Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrus ruthenium-based oxides; *Electrochim. Acta*, *52*, 1742-1748, **2006**

- [79] Steeves, M. M.; Electronic Transport Properties of Ruthenium and Ruthenium Dioxide Thin Films; Ph. D. Thesis, University of Maine, **2011**
- [80] Herd, B.; Die initiale Gasphasenoxidaion von Ru(0001) unter Verwendung von molekularem und atomarem Sauerstoff; Ph.-D. Thesis, Justus Liebig Universität Gießen, **2013**
- [81] Ikemiya, N.; Senna, T.; Ito, M.; Adlayer structures of CO adsorbed on Ru(0001) electrode studied by in-situ STM combined with IRAS; *Surf. Sci.*, *464*, L681-L685, **2000**
- [82] Rosenthal, D.; Rute, M.; Schloegl, R.; Kiwi-Minsker, L.; Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers; *Carbon*, *48*, 1835-1843, **2010**
- [83] López, N.; Gómez-Segura, J.; Marín, R.; Pérez-Ramírez, J.; Mechanism of HCl oxidation (Deacon process) over RuO₂; *J. Catal.*, *255*, 29–39A, **2008**
- [84] Lobo, A.; Conrad, H.; Interaction of H₂O with the RuO₂(110) surface studied by HREELS and TDS; *Surf. Sci.*, *523*, 279, **2003**
- [85] Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.; Over, H.; Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of on Oxide Catalyst; *J. Am. Chem. Soc.*, *127*, 3236–3237, **2005**
- [86] Blume, R.; Niehus, H.; Conrad, H.; Boettcher, A.; Aballe, L.; Gregoriatti, L.; Barinov, A.; Kiskinova, M.; Identification of subsurface oxygen species created during oxidation of Ru(0001); *J. Phys. Chem. B*, *109*, 14052–14058, **2005**
- [87] Stierle, A.; Delheusy, M.; Rohrlack, S. F.; Over, H.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *ANKA Karlsruhe*, **2009**
- [88] Sugawara, Y.; Yadav, A. P.; Nishikata, A.; Tsuru, T. J.; EQCM Study on Dissolution of Ruthenium in Sulfuric Acid; *Electrochem. Soc.*, *155*, B897-B902, **2008**
- [89] He, Y. B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H.; Ru(0001) model catalyst under oxidizing and reducing reaction conditions: in-situ high-pressure surface X-ray diffraction study; *J. Phys. Chem.*, *109*, 21825-21830, **2005**

- [90] Rosenthal, D.; Girgsdies, F.; Timpe, O.; Weinberg, G.; Schloegl, R.; Oscillatory behavior in the CO-oxidation over bulk ruthenium dioxide – the effect of the CO/O₂ ratio; *Z. Phys. Chem.*, **225**, 57-68, **2011**
- [91] Camuka, H.; Herd, B.; Over, H.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Justus Liebig Universität Gießen*, **2015**
- [92] Miller, J. R.; Simon, P.; Electrochemical Capacitors for Energy Management; *Science*, **321**, 651-652, **2008**
- [93] Wang, G. P.; Zhang L.; Zhang J. J.; A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors; *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797–828, **2012**
- [94] Zhu, Z. H.; Ping, J.; Huang, X. P.; Hu, J. G.; Chen, Q. Y.; Ji, X. B.; Banks, C. E.; *J. Mater. Sci.*, **47**, 503, **2012**
- [95] Jiang, J.; Li, Y. Y.; Liu, J. P.; Huang, X. T.; Yuan, C. Z.; Lou, X. W.; Recent Advances in Metal Oxide-based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage; *Adv. Mater.*, **24**, 5166-5180, **2012**
- [96] Wu, X; Zeng, Y; Gao, H; Su, J.; Liu, J.; Zhu, Z.; Template synthesis of hollow fusiform RuO₂·xH₂O nanostructure and its supercapacitor performance; *J. Mater. Chem. A*, **1**, 469-472, **2013**
- [97] Hu, C. C.; Chang, K. H.; Lin, M. C.; Wu, Y. T.; Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors; *Nano Lett.*, **6**, 2690-2695, **2006**
- [98] Sugimoto, W.; Iwata, H.; Yasunaga, Y.; Murakami, Y.; Takasu, Y.; Preparation of Ruthenic Acid Nanosheets and Utilization of its Interlayer Surface for Electrochemical Energy Storage; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4092-4096, **2003**
- [99] Zhang, J. T.; Ma, J. Z.; Zhang, L. L.; Guo, P. Z.; Jiang, J. W.; Zhao, X. S.; Template synthesis of tubular ruthenium oxides for supercapacitor applications; *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13608, **2010**
- [100] Nam, H. S.; Jang, K. S.; Ko, J. M.; Kong, Y. M.; Kim, J. D.; Electrochemical capacitance of nanoporous hydrous RuO₂ templated by anionic surfactant; *Electrochim. Acta*, **56**, 6459-6463, **2011**

- [101] Ovoshchnikov, D. S.; Donoeva, B. G.; Golovko, V. B.; Visible-Light-Driven Aerobic Oxidation of Amines to Nitriles over Hydrous Ruthenium Oxide Supported on TiO₂; *ACS Catal.*, 5, 34-38, **2015**

Abbildungsverzeichnis

- 1.1 Ragone-Diagramm zum Vergleich der Leistungs- bzw. Energiedichte von Batterien und Superkondensatoren
- 2.1 Schematische Darstellung einer Drei-Elektroden-Anordnung
- 2.2 Zeitlicher Potentialverlauf eines CV-Multisweep-Experiments
- 2.3 Schematische Abbildung eines chronoamperometrischen Experiments
- 2.4 Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Primärelektronenstrahls mit der Probenoberfläche
- 2.5 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops
- 2.6 Verlauf des Elektronenstrahls bei der Nutzung des InLens-Detektors und des SE2-Detektors eines Rasterelektronenmikroskops
- 2.7 Schematische Darstellung der Detektion der SE-Elektronen mit dem InLens- und SE2-Detektor eines Rasterelektronenmikroskops
- 2.8 InLens- und SE2-Bilder zweier Oberflächen mit unterschiedlichen Oberflächeninformationen
- 2.9 Schematische Darstellung einer idealen elastischen Beugung an einer glatten geordneten Oberfläche
- 2.10 Schematischer Aufbau eines RHEED-Experiments

- 2.11 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf ein RHEED-Bild
- 2.12 Schematische Darstellung eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments
- 2.13 Energetische Verhältnisse der Photoelektronemission
- 2.14 Universalkurve: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge eines Elektrons von seiner kinetischen Energie
- 3.1 Hanging-Meniscus-Zelle im laufenden Betrieb, Giessen/PCI
- 3.2 Entwickeltes Zelldesign zur Untersuchung einkristalliner Proben bei Potentialen unter Gasentwicklung
- 3.3 Schematische Zeichnung der elektrochemischen SXRD-Zelle, ESRF-Grenoble/ID03
- 3.4 Schematische Darstellung der Präparationskammer, Gießen/PCI
- 3.5 Schematische Darstellung der RHEED-Kammer, Gießen/PCI
- 4.1 Schematische Darstellung der Sauerstoffadsorptionsphasen auf Ru(0001) mit den korrelierenden STM-Aufnahmen
- 4.2 STM-Aufnahmen von RuO₂(110) auf Ru(0001), sowie Ball and Stick Modell des stöchiometrischen RuO₂(110)
- 4.3 Thermodesorptionsspektrum der desorbierenden Sauerstoffspezies einer RuO₂(110)- bzw. Ru(0001)-Oberfläche
- 4.4 Facettierung der RuO₂(110)-Oberfläche bei hohen Präparationstemperaturen und hohen Drücken.
- 4.5 Schematische Darstellung der Kristallstruktur von RuO₂
- 4.6 Molekülorbitalschema von RuO₂
- 4.7 Pourbaix Diagramm von Ruthenium

- 4.8 Zyklovoltammogramme der Ru(0001)-Elektrode in einer 0,1 M HClO₄ Elektrolytlösung
- 4.9 RHEED-Bild und –Auswertung einer elektrochemisch präparierten Ru(0001)-Oberfläche nach einem Heizschritt auf 530°C unter UHV-Bedingungen entlang des [10 $\bar{1}$ 0]-Azimuthen
- 4.10 Zyklovoltammogramm der Ru(0001)-Oberfläche mit zugehörigen STM-Aufnahmen nach der Oxidation bei unterschiedlichen Potentialen
- 4.11 Darstellung der strukturellen Änderung entlang der a-Achse bei abnehmendem Wassergehalt in RuO₂·xH₂O
- 4.12 Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von RuO₂·xH₂O vom Wassergehalt der Probe
- 4.13 Auftragung der spezifischen Kapazität für RuO₂·xH₂O als Funktion des Wassergehalts in der Struktur und der Heiztemperatur
- 4.14 Abhängigkeit des Wassergehalts (n) des RuO₂·xH₂O von der Temperatur
- 4.15 Darstellung der Abhängigkeit der Agglomerat- und Primärpartikeldurchmesser von der Aufheiz-Temperatur
- 4.16 Schematische Darstellung der RuO₂·xH₂O-Feinstruktur nach unterschiedlichen Heizschritten
- 5.1 STM Aufnahmen einer, wiederholt auf 1600°C geheizten Kristalloberfläche gegenüber einer auf 900°C geheizten
- 5.2 Sauberes und dreckiges Zyklovoltammogramm eines Ru(0001)-Kristalls in 0,1 M HClO₄
- 5.3 Zyklovoltammogramm und elektrochemische Oxidation eines Ru(0001) Einkristalls bei 1,38 V in 0,1 M HClO₄
- 6.1 Übereinstimmung der Fermikanten der XP-Spektren nach der Fermikanten- und Intensitätskorrektur

- 6.2 Ruthenium-3d-Spektren der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach unterschiedlichen Heizschritten
- 6.3 Sauerstoff O1s-Spektren der elektrochemisch oxidierten und 12 h unter atmosphärischen Bedingungen gelagerten Ru(0001)-Oberfläche sowie dessen Dekonvolution
- 6.4 Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten Schicht auf dem Ru(0001)-Kristall, entnommen aus den dekonvolierten XP-Spektren
- 6.5 Ruthenium-3d-Spektren der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach unterschiedlichen Heizschritten und Lagerung unter N₂-Atmosphäre
- 6.6 Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten und unter N₂-Atmosphäre gelagerten Schicht auf dem Ru(0001)-Kristall, entnommen aus den dekonvolierten XP-Spektren
- 6.7 Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten Schicht auf dem Ru(0001)-Kristall, entnommen aus den dekonvolierten XP-Spektren
- 6.8 Ru3d- und -O1s-Spektren der jeweils dünn präparierten Schicht sowie der dick präparierten Schicht nach unterschiedlichen Heizschritten
- 7.1 SXRD-Scans jeweils vor (schwarz) und nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,15 V, 1,25 V und 1,4 V
- 7.2 Ru(0001)-Einkristall nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V für 120 s
- 7.3 Ru(0001)-Einkristall nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V für 120 s, frisch präpariert, sowie nach einem kurzen Heizschritt auf 500 °C im UHV
- 7.4 SXRD-Scans jeweils vor und nach der elektrochemischen Oxidation bei 1,4 V sowie nach einem kurzen Flash auf 500 °C und zwei Heizschritten, bei denen die Probe für jeweils 30 Minuten auf 900 °C gehalten wurde. Abgebildet sind zusätzlich die zugehörigen Zyklovoltammogramme
- 7.5 Schematische Betrachtung der Oxidbildung auf makroskopischer Ebene

- 8.1 RHEED-Aufnahmen einer sauberen und glatten Ru(0001)-Oberfläche entlang des $[1\bar{0}\bar{1}0]$ -Azimuthen so wie das Temperaturabhängige Verhalten des Beugungsbilds einer elektro-chemisch oxidierten Oberfläche nach jeweils einem kurzen Heizschritt
- 8.2 Schematische Darstellung der drei Rotationsdomänen von RuO₂(100) auf Ru(0001) mit der [001] und [010] Richtung entlang der $[1\bar{0}\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet
- 8.3 Schematische Überlagerung der nach Abbildung 8.2 bestimmten Gitterabstände der Rotationsdomäne I mit dem beobachteten RHEED-Bild nach einem Heizschritt auf 400 °C
- 9.1 InLens- und SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Ru-O_xH_y-Schicht bei 10 000-facher und 50 000-facher Vergrößerung
- 9.2 SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei einer 10 000-fachen Vergrößerung bei Heiztemperaturen von RT-600°C
- 9.3 EDX-Spektrum der schwarzen Bereiche auf der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur
- 9.4 InLens- und SE2-Bild der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei Raumtemperatur bei einer 50 000-fachen Vergrößerung
- 9.5 SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 50 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 100 °C, 200 °C, 400 °C und 600 °C
- 9.6 EC-STM Aufnahmen der elektrochemischen Oxidation in einer 0,05 M H₂SO₄ bei verschiedenen Elektrodenpotentialen
- 9.7 InLens- und SE2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 50 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 150 °C und 300 °C
- 9.8 SE2-Bild der Oberfläche bei einer 10 000-fachen Vergrößerung bei RT aufgenommen

- 9.9 SE2- und InLens-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 25 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 100 °C, 300 °C und 600 °C
- 9.10 InLens- und Se2-Bilder der elektrochemisch präparierten Oberfläche bei 10 000-facher Vergrößerung jeweils nach einem Heizschritt auf 150 °C und 600 °C
- 9.11 InLens- und Se2-Bilder kleiner Nanokristallite bei 20 000-facher (oben) bzw. 50 000-facher Vergrößerung
- 9.12 Rechteckiger Kristallit bei 25 000-facher bzw. 75 000-facher Vergrößerung sowie das zugehörige EDX-Spektrum
- 9.13 REM-Aufnahme eines RuO₂-Kristallit mit den verschiedenen Orientierungen im Vergleich zu einer schematischen Zeichnung
- 9.14 Hexagonaler Kristall auf der elektrochemisch oxidierten Ru(0001)-Oberfläche nach einem Heizschritt auf 150 °C
- 9.15 Direkter Vergleich einer dick, mittel und dünn präparierten Ru(0001)-Oberfläche bei 5 000-facher Vergrößerung
- 10.1 Ausschnitt des Pourbaix-Diagramm von Ruthenium in saurem Medium
- 10.2 Gegenüberstellung der Oberflächenzusammensetzung des hydratisierten Rutheniumdioxids nach Foelske et al. im Vergleich zu den in Kapitel 6.2 vorgestellten Ergebnissen
- 10.3 REM-Aufnahme eines dreidimensionalen RuO₂(100)-Kristallits nach einem Heizschritt auf 400 °C bei 25000-facher und 75 000-facher Vergrößerung
- 10.4 Schematische Interpretation des Oxidationsprozesses mit initialer elektrochemischer Oxidation einer Ru(0001)-Oberfläche

