

Das Ag/Peroxodisulfat-System: Grenzfläche und raumzeitliche Dynamik

Im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

von
Peter Grauel
aus Hanau

Mai 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1995 bis Mai 1999 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl erstellt. Die mündliche Prüfung fand am 05. Juli 1999 statt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Dohrmann

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Grundlagen	5
II.1. Allgemeines zur nichtlinearen Dynamik	5
II.2. Allgemeines zur Reduktion von Peroxodisulfat an Metallelektroden	17
III. Grenzfläche	35
III.1. Literaturübersicht	36
III.2. Experimentelle Methoden	41
III.2.1. SP-Resonanzverschiebung (<u>S</u> urface <u>P</u> lasmons)	41
III.2.2. SEM (<u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscope)	51
III.2.3. XPS (<u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy)	53
III.3. Ergebnisse	56
III.3.1. SP-Resonanzverschiebungsstudie	56
III.3.2. XPS-Studie	68
III.3.3. SEM-Studie	94
III.4. Diskussion	97
IV. Raumzeitliche Musterbildung	101
IV.1. Experimentelle Methoden	104
IV.2. Ergebnisse	109
IV.2.1. System ohne externem Widerstand	109
IV.2.2. Stationäre Strukturen	112
IV.2.3. System mit externem Widerstand	115
IV.3. Diskussion	117
V. Zusammenfassung	135
Liste häufig verwendeter Symbole und ihre Einheiten	139
Literaturverzeichnis	141

Danksagung

Ich möchte hiermit möchte ich allen Personen danken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Ertl möchte ich für seine finanzielle Unterstützung und seine Geduld, auch in schwierigen Zeiten, bedanken.

Besonders gilt Frau Dr. K. Krischer mein Dank, hatte Sie doch immer ein offenes Ohr für neue Ideen und lenkte mit ihren Vorschlägen die Forschung immer wieder in interessante Gebiete, die letztendlich zu einem wesentlichen Teil das Bild dieser Arbeit bestimmten. Sie sorgte für ein angenehmes Arbeitsklima und wußte auch in für manche Personen harten Phasen hilfreich zur Seite zu stehen.

Auch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Krischer, insbesondere bei Dr. G. Flätgen, möchte ich mich bedanken, ergaben die Diskussionen und der unermüdliche Informationsfluß doch ständig neue Anregungen und Sichtweisen der Forschungsergebnisse.

Auch Vertretern anderer Arbeitsgruppen der Physikalischen und Anorganischen Chemie des Fritz-Haber-Instituts, die direkt oder indirekt an dieser Arbeit mitwirkten, sei mein Dank ausgesprochen: Hervorgehoben sei Herr A. Scheybal, war es doch nur Dank seiner hervorragenden Unterstützung möglich, einen wesentlichen Teil der Grenzflächen-Studie zum Erfolg zu führen.

Auch dem Fonds der Chemischen Industrie, der für diese Arbeit finanziell mit dem Kekulé-Stipendium unterstützte, gilt mein Dank.

Abstract

In this thesis two aspects of peroxodisulfate reduction at Ag-electrodes are studied: On the one hand, the influence of peroxodisulfate on the double layer composition is investigated. On the other hand, the reduction of $S_2O_8^{2-}$ serves as a model system for studying spatial pattern formation in systems with a negative differential resistance in the polarization curve. In particular the influence of the geometrical position of the reference electrode on pattern formation is examined.

The system $Ag/S_2O_8^{2-}$ (basic pH) and the subsystems were studied by using the SP-resonance shift technique (Surface Plasmons). Changes of the SP-resonance with potential are only detectable positive to a threshold potential. This threshold potential of the basic peroxodisulfate system was shifted 0.35V to more cathodic values in comparison to the corresponding basic sulfate system. An XPS-study showed that the SP-resonance changes of both systems are due to specifically adsorbed OH^- and an oxide like surface species O^{2-} . The pzc (point of zero charge) calculated from the XPS-data correlates with the threshold potential of the SP-study. An SEM-study of the peroxodisulfate system excluded surface roughening as source of the SP-resonance changes. The shift of the pzc (threshold potential) originates from the competition of the chemical oxidation of adsorbed OH^- by $S_2O_8^{2-}$ and the electrochemical reduction of formed OH^- . Both processes are very fast, whereas the desorption of specifically adsorbed OH^- is much slower. For this reason an OH^- coverage can build up at more cathodic values compared to the corresponding basic sulfate system, resulting also in a shift of the pzc to more cathodic values.

The potential distribution in front of a rotating ring electrode was studied by using a potential microprobe. The reference electrode was placed in the sense of a classical Luggin capillary next to the working electrode. It was shown that such an arrangement will introduce a negative global coupling into the system which destabilizes homogeneous stationary states if the current-potential characteristics exhibits a negative differential resistance. As a consequence of this coupling standing potential waves exists in a certain parameter regime. The addition of an external resistance introduces a positive global coupling which can compensate the negative global coupling. In such a case potential patterns could not be detected any more.