

III. Grenzfläche

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Grenzfläche des Systems $Ag/S_2O_8^{2-}$ bei basischen pH-Werten. Speziell konzentriert es sich auf die Fragestellung, in wie fern sich die Elektrodenoberfläche bei unterschiedlichen Spannungen verändert. Auslöser für das Interesse an dem Einfluß des Potentials auf die Grenzfläche waren Arbeiten von Flätgen et al. [19,25]. Dieser untersuchte die raumzeitliche Musterbildung an einer polykristallinen Ag-Elektrode während der Reduktion von Peroxodisulfat bei basischen pH-Werten unter bistabilen und oszillatorischen Bedingungen, wobei er die potentialabhängige Änderung der Oberflächenplasmonenresonanz (SP-Resonanz) ausnutzte. Eine Änderung der SP-Resonanz ist grundsätzlich mit der Änderung der Dielektrizitätskonstanten einer Grenzfläche verbunden. Für das untersuchte System bezieht sich dies auf die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche. Bei dem $Ag/S_2O_8^{2-}$ -System mit basischem pH waren die Veränderungen im Bereich des NDW's zu beobachten. Es stellt sich die Frage, ob der Ursprung dieses Verhaltens auf eine chemische Veränderung der Ag-Oberfläche zurückzuführen ist. Die potentialabhängige Änderung des Grenzflächenzustandes könnte aber auch andere Gründe haben, wie beispielsweise die Aufrauung der Oberfläche. Ziel dieses Kapitels ist es deshalb, durch qualitative Studien des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems bei basischem pH und Studien seiner Subsysteme die Ursache der potentialabhängigen Veränderungen an der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche aufzuklären.

III.1. Literaturübersicht

Der Schwerpunkt dieses Kapitels konzentriert sich auf die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems bei basischen pH-Werten. Vor der Untersuchung eines Systems ist es jedoch immer wichtig zu wissen, was über das System selbst oder seine Subsysteme schon bekannt ist. Daher gilt das Interesse des folgenden Abschnittes den Informationen, die bisher über peroxodisulfathaltige Systeme an Ag-Elektroden, seine zugehörigen Subsysteme $Ag/SO_4^{2-}/pH \leq 7$, $Ag/OH^-/pH > 7$ und $Ag/SO_4^{2-}/pH > 7$ als auch über Ag-Elektroden gewonnen wurde.

Über das System $Ag/S_2O_8^{2-}$ sind nur wenige Studien bekannt. Außer den schon erwähnten Arbeiten von Flätgen existieren weitere nur noch von Müller [55-58]. Diese befassen sich mit dem Reaktionsmechanismus der Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ für den Fall hoher Konzentrationen, basischen pH Werten und ausschließlich bei Potentialen positiv von +0.23V. Bei diesen Spannungen bestand die Ag-Oberfläche aus mehreren μm dicken Ag_2O Schichten. Hierbei zeigte sich ein Reaktionsmechanismus, der eine Kinetik nullter Ordnung auswies.

Das Ag/SO_4^{2-} -Systemen mit $pH \leq 7$ ist nicht sehr häufig untersucht worden. T. Vitanov und A. Popov ermittelten durch Kapazitätsmessungen für Na_2SO_4 -Lösungen an $Ag(111)$ - und $Ag(poly)$ -Elektroden das Nullladungspotential pzc . Es beträgt bei $Ag(111)$ -1.14V und bei $Ag(poly)$ -1.215V [59,60]. Die spezifische Adsorption von SO_4^{2-} trete an den Stufenkanten auf. Dies wurde mittels Kapazitätsmessungen an unterschiedlich rauhen Einkristallen gezeigt [61,62]. In einer IR-Studie konnten Marinkovic et al. in dem System $Ag(111)/SO_4^{2-}$ bei pH 2 eine für die asymmetrische Schwingung von SO_3 typische Bande bei 1170 cm^{-1} nur positiv vom pzc beobachten. Bei pH 7 zeigte sich ebenfalls diese Schwingungsbande, nur war die Intensität im Vergleich zu pH 2 viel geringer. Somit sei bei pH 2 eine spezifische Adsorption von HSO_4^- und bei pH 7 von HSO_4^- und OH^- -Spezies anzunehmen [63]. Eine weitere Studie des Systems $Ag(111)/SO_4^{2-}/pH 0$ befaßt sich

mit potentialabhängigen Änderungen der Metalloberfläche in Form einer STM-Untersuchung. Es konnten jedoch weder strukturelle Änderungen noch Rekonstruktionen nachgewiesen werden [64].

Über das Ag/SO_4^{2-} System mit $pH > 7$ existiert nur die schon angeführte IR-Studie von Marinkovic et al.. Sie zeigte bei pH 12 ein Verschwinden der für SO_4^{2-} typischen asymmetrischen Schwingungsbande. Ursache dafür sei die spezifische Adsorption von OH^- , das bei basischen pH-Werten stärker an die Oberfläche gebunden sei als HSO_4^- [63].

Ag/OH^- ($pH > 7$) Systeme waren dagegen sehr häufig Gegenstand der Forschung. Bei XPS-Studien des Systems $Ag(111)/NaF/pH 11$ konnten Savinova et al. positiv von -1.25V eine „Unterpotential-Oxidation“ an der $Ag(111)$ -Oberfläche beobachten [65-67]. Dies war anhand eines Maximums bzw. einer Schulter im $O1s$ -Spektrum bei einer Bindungsenergie von 529.6eV identifizierbar. Der Bindungsenergiebereich von Metalloxiden liegt bei 529-530eV [68,69]. Die Bande bei 529.6eV im $O1s$ -Spektrum verstärkte sich mit zunehmenden Potential. Diese Spezies wurde als oxidische Oberflächenspezies $O^{\delta-}$ mit einer Ladungszahl $\delta=2$ gedeutet. Da sie bei Spannungswerten negativ des Nernst-Potentials zu finden war, handelt es sich um eine Vorstufe der Ag_2O -Bildung (daher die Bezeichnung „Unterpotential-Oxidation“). Durch eine Peakzerlegung des eigentlichen $O1s$ -Signal bei 531.5eV konnte zusätzlich noch zwischen O -Spezies im Ag -Bulk wie $O\beta$, $OH\beta$ und adsorbiertem OH_{ads} differenziert werden. Der Anstieg des OH_{ads} -Signals war ebenso wie das Einsetzen der „Unterpotential-Oxidation“ positiv von -1.25V zu beobachten. Das durch Ladungsbilanzierung bestimmte Nullladungspotential war bei -1.25V zu finden. Die adsorbierten OH_{ads} Spezies deutet Savinova entsprechend Conways Annahmen eines „teilweisen Ladungstransfers“ für OH -Spezies auf Au ebenfalls als geladene Spezies an der Grenzfläche, also eigentlich „ OH^-_{ads} “ [70,71]. Positiv von -1.25V finde somit eine „Unterpotential-Oxidation“ und eine dazu parallele spezifische Adsorption von OH_{ads} -Spezies statt. Diese These wird durch 2 SERS-Studien unterstützt. So konnte Iwasaki et al. für ein Ag/OH^- -System anhand

der OH -Schwingungsbanden bei $540\text{-}560\text{cm}^{-1}$ und bei $803\text{-}819\text{cm}^{-1}$ klar zeigen, daß zwischen -1.21V und -0.41V OH^- spezifisch adsorbiert [72]. Savinova et al. untersuchten das System $Ag(111)/F^-/pH\ 11$ und postulierten ebenfalls auf Basis derselben Ramanschwingungsbanden eine spezifische Adsorption von OH^- zwischen -1.4V und -0.6V [73]. Eine weitere Schwingungsbande bei 450cm^{-1} war im Potentialbereich zwischen -0.2 und -0.6V zu beobachten, und Savinova deutete sie entsprechend der für oxidische Ag -Spezies bekannten Ramanfrequenzen als adsorbierte atomare O_{ads} -Spezies [74,75].

Die meisten weiteren qualitativen Studien beschränken sich auf Spannungsbereiche positiv von -0.2V und propagieren dort eine Oxidbildung. Die EXAFS-Studien von Strehlow et al. zeigen eine AgO -Bildung bei -0.05V und eine Oxidation zu Ag_2O bei $+0.2\text{V}$ [76-79]. Auch eine Photoeffekt-Studie argumentiert erst ab sehr positiven Potentialen, ab welchen eine starke Veränderung der Stromdichte im Falle einer Belichtung der Elektrodenoberfläche zu erkennen ist. Dies wird als einsetzende Oxidbildung positiv von -0.225V gedeutet [80]. Bei einer EQCM-Studien von Chen et al. zeigten sich im Cyclovoltamogramm drei Peaks auf dem anodischen Ast bei -0.2V , bei -0.155V und bei -0.065V , welche mit einer Massenänderung von 8g/mol , 0g/mol bis -11g/mol bzw. 8g/mol bis 29g/mol korrelierten. Diese seien als Bildung von einer Monoschicht Ag_2O , einer bei positiveren Potentialen einsetzenden Ag_2O -Auflösung, und einer bei noch anodischeren Spannungen stattfindenden starken Oxidation des Silbers, so die Autoren, zu interpretieren. Negativ von -0.2V war keinerlei Massenänderung zu beobachten [81,82]. Eine ellipsometrische Studie des Systems $Ag(poly)/NaOH$ von Droog et al. zeigt Phasenverschiebungen und die Änderungen der Polarisationsachsen erst positiv von -0.17V an. Negativ dieses Potentials konnten keine Änderungen festgestellt werden. Sie interpretierten dieses Verhalten als Bildung einer ML Oxid bei -0.17V . Bei positiveren Potentialen trete schließlich eine Oxidation in tieferen Schichten ein [83]. Ein anderer Aspekt ist die Oberflächentopologie. Über potentialabhängige strukturelle Veränderungen in Ag/OH^- -Systemen ist nichts bekannt. Einzig in einer Arbeit von Schumacher et al. konnte in dem System $Ag(poly)/0.1\text{M NaClO}_4 /pH\ 12$ nach fünfminütiger Oxidation

einer glatten $Ag(111)$ -Oberfläche bei +0.245V, gefolgt von einer Polarisation bei -0.755V für eine Dauer von 50 min, mittels SEM eine Oberflächenaufrauung in der Größenordnung von 100nm großen Inseln festgestellt werden [84].

Schon frühe Arbeiten von Steacie und Johnson zeigten 1926 bei der Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der O_2 -Abgabe von Ag, daß Sauerstoff-Spezies im Ag-Volumen gelöst sein müssen [85,86]. Das Interesse für O-Spezies in Ag flammte erst 40 Jahre später wieder auf, doch propagierte man diesmal, daß atomare O-Spezies im Ag-Volumen gelöst seien [87,88]. Auch konzentrierte man sich mehr auf die Frage, was denn an der Grenzfläche Ag/ O_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur passiere. Darüber, daß eine Bedeckung der Oberfläche mit O-Spezies stattfindet, war man sich einig, doch ob es sich hierbei um atomaren oder molekularen Sauerstoff handele, blieb weiter offen [89-92]. Eine Unterscheidung zwischen molekularem Sauerstoff $O_{2,ads}$ und atomarem O_α gelang erst durch ein TDS-Experiment mit O_2 -Isotopen, das molekularem Sauerstoff auf der Ag-Oberfläche eine thermische Existenz bis zu 460K und atomarem Sauerstoff bis zu 600K zuschreibt [93,94]. Durch die Nutzung von XPS begann man zwischen diesen und weiteren O-Spezies an Ag, je nach vorheriger Behandlungsmethode, zu differenzieren. So konnte „nukleophiler oder ionisch atomarer Sauerstoff“ [95-98], an der Oberfläche adsorbierter atomarer O_α [95,99-102], in das Ag-Volumen eingeschlossener O_β [95,97,103-107], eine ungewöhnliche Phase eines 2-dimensionalen Ag_2O , die in die oberste Ag-Schicht eingebettet ist und als O_γ bezeichnet wird [95,97], an der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffmoleküle $O_{2,ads}$ [96,102,107], adsorbiertes OH_{ads} [107], adsorbiertes Wasser H_2O [107] und Ag_2O [105,106,108-110] nachgewiesen werden.

Einfacher kurzzeitiger Kontakt von Ag mit Luftsauerstoff reicht schon aus, um die Oberfläche mit adsorbiertem atomarem Sauerstoff O_α oder molekularem Sauerstoff $O_{2,ads}$ zu belegen und das Metallinnere mit O_β zu füllen [110]. Reines Ag verhält sich in Kontakt mit Luftsauerstoff also wie ein „Sauerstoffschwamm“. Durch Absputtern der Oberfläche mit He^+ -Ionen unter UHV Bedingungen ist es möglich, kurzzeitig eine sauerstofffreie Oberfläche zu erhalten, doch diffundiert der Sauerstoff aus dem Ag-Volumen O_β immer wieder an die Oberfläche. Einzig längeres Tempern

des Ag bei 1000K im UHV, gefolgt von einer Oxidation der Oberfläche mit Sauerstoff und abschließendem He^+ - und Ar^+ -Sputtern führt zu einer langfristig in inerter Atmosphäre stabilen, reinen Ag-Oberfläche [110].

Wie verhält sich aber nun reines oder normales Ag (letzteres ist durch den Kontakt mit Luftsauerstoff sowohl im Bulk als auch an der Grenzfläche voller O-Spezies) in elektrochemischen Systemen? In neueren XPS-Arbeiten haben Savinova et al., wie oben schon erwähnt, zeigen können, daß durch des Reinigungszyklus von Zemelyanov et al. [110] erstelltes reines Ag nach 10 minütiger Polarisation in einem System $Ag(111)/F^-/pH\ 11$ sowohl im Volumen gelöstes O_β als auch im Volumen gelöstes OH_β aufweist [65-67]. Bei Potentialen positiv des pzc waren spezifisch adsorbiertes OH^- und oxidische Oberflächenspezies $O^{\delta-}$ ($\delta=2$) an der Ag-Oberfläche zu finden. Weitere Arbeiten bewiesen, daß sich mit atomaren O_α oder molekularem $O_{2,ads}$ bedeckte reine Ag-Oberflächen in Kontakt mit Wasser in adsorbierte OH_{ads} Spezies umwandeln [111-115]. Die Bedeckung der Ag-Oberfläche mit adsorbierten OH_{ads} -Spezies ist in elektrochemischen Systemen eine Funktion des Potentials, so daß es unter geeigneten Bedingungen möglich ist, eine OH_{ads} freie Ag-Oberfläche zu erhalten. Ag-Elektroden, die zuvor in Kontakt mit Luftsauerstoff gestanden haben, sind mit Volumensauerstoff O_β gefüllt. Wie sich solche Ag-Elektroden in elektrochemischen Systemen verhalten und welchen Einfluß der Volumensauerstoff O_β auf die Grenzfläche hat, ist bisher jedoch noch nicht bekannt.

III.2. Experimentelle Methoden

Wie läßt sich herausfinden, was an der Grenzfläche des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems unter basischen pH-Werten bei unterschiedlichen Potentialen stattfindet? Eine Möglichkeit, Aufschluß über die Topologie der Oberfläche zu erhalten, liefert außer dem bekannten und häufig genutzten STM das SEM (Scanning Electron Microscope). Die qualitative Zusammensetzung der ersten Monolagen der Oberfläche läßt sich durch XPS ermitteln. Beides sind *ex situ* Methoden, bei welchen die Elektrode unter Potential aus dem elektrochemischen System entnommen und in die Analytikammer überführt wird. Eine sehr elegante Methode, *in situ* Informationen über eine Veränderung der Grenzfläche zu gewinnen, ist die Beobachtung der potentialabhängigen Verschiebung der Oberflächenplasmonen-Resonanz. Diese im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden und Präparationstechniken werden in den folgenden Abschnitten kurz dargestellt.

III.2.1. SP-Resonanzverschiebung (Surface Plasmons)

Oberflächenplasmonen (SP) sind longitudinale Ladungsdichtewellen, die an der Grenzfläche eines Festkörpers lokalisiert sind [116-118]. Ladungsdichtewellen sind elektromagnetische Wellen und besitzen somit ein elektrisches Feld (Fig.III.2.1). An der Grenzfläche Metall/Dielektrikum fällt das elektrische Feld exponentiell sowohl in Richtung Dielektrikum als auch in Richtung Metall hin ab.

Für ein Zweiphasensystem Metall/Dielektrikum mit den Dielektrizitätskonstanten ϵ_m (Metall) und ϵ_d (Elektrolyt) ist die Frequenz des Oberflächenplasmons ω_{sp} mit dem Wellenvektor k_x wie folgt verknüpft:

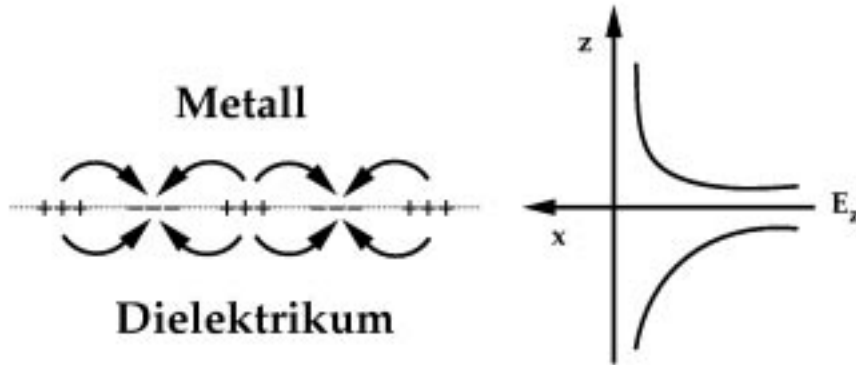


Fig.III.2.1: Schematische Darstellung von Oberflächenplasmonen an der Grenzschicht Metall/Dielektrikum. Das elektrische Feld fällt exponentiell in Richtung Dielektrikum und Metall (z -Richtung) ab. Die Oberflächenplasmonen sind longitudinale Ladungsdichtewellen.

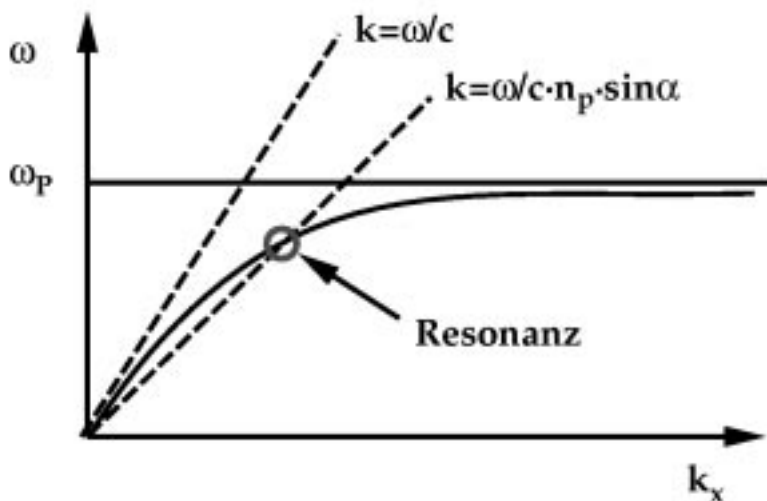


Fig.III.2.2: Durchgezogene Linie: Dispersionsrelationen für Oberflächenplasmonen. Die Grenzfrequenz für große k_x ist proportional zur Plasmalfrequenz ω_p . Gestrichelte Linie: Dispersionsrelationen von Photonen im Vakuum und der x -Anteil des Photonenimpulses in einem Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_p und dem Einfallswinkel α . Ist die Frequenz ω und der Wellenvektor in x -Richtung k_x der Oberflächenplasmonen und der Photonen, die ein Dielektrikum mit dem Brechungsindex n_p und dem Einfallswinkel α passieren, identisch, so werden durch die Photonen Oberflächenplasmonen angeregt.

$$k_x = \frac{\omega_{sp}}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \quad (\text{III.2.1})$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Dispersionsrelation ist in Fig.III.2.2 (durchgezogene Linie) dargestellt. Der Grenzwert der Oberflächenplasmonenfrequenz ω_{sp} ist für große k_x proportional zur Plasmafrequenz ω_p , welche wiederum proportional zur Wurzel aus der Elektronendichte n_e ist:

$$\lim_{k_x \rightarrow \infty} \omega_{sp} \propto \omega_p = \sqrt{n_e} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot e^2}{m_e}}. \quad (\text{III.2.2})$$

m_e ist die Masse und e ist die Ladung des Elektrons.

Wir interessieren uns für den Fall, daß das Dielektrikum Wasser ist. Wie erzeugt man nun die Oberflächenplasmonen an einer Ag/Elektrolyt Grenzfläche? Da Oberflächenplasmonen elektromagnetische Wellen sind, können sie mit einer anderen elektromagnetischen Welle gleicher Energie E ($E = h \cdot \omega$) und mit dem gleichem Wellenvektor \vec{k}_x koppeln und so angeregt werden. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, Photonen zu nutzen. Die Dispersionsrelation für Photonen im Vakuum lautet:

$$k = \frac{\omega}{c}. \quad (\text{III.2.3})$$

Wie aus Fig.III.2.2 ersichtlich, tritt kein Schnittpunkt der Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen mit der Dispersionsrelation von Photonen im Vakuum oder auch im Elektrolyten auf. Wenn das Dielektrikum einen hinreichend großen Brechungsindex besitzt, ist es jedoch möglich, den Impuls der Photonen parallel zur Grenzfläche soweit zu erhöhen, daß die beiden Dispersionsrelationen sich schneiden. Praktisch nutzt man hierzu die Kretschmann-Konfiguration (Fig.III.2.3).

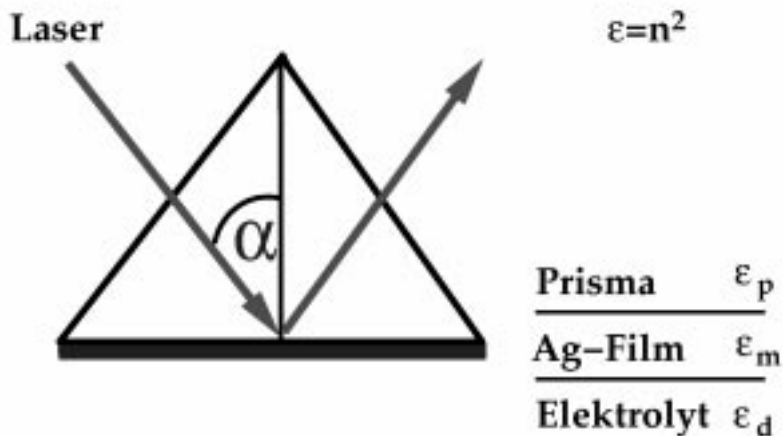


Fig.III.2.3: Kretschmann-Konfiguration zur Anregung von Oberflächenplasmonen. Ein Metallfilm wird auf ein Prisma mit einem Brechungsindex $n_p > 1$ gedampft. Der Film wird als Elektrode genutzt, d.h. er steht in Kontakt mit einem Elektrolyten. Ein Laserstrahl passiert das Prisma und den Film. Trifft er unter einem bestimmten Einfallswinkel α auf die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, so regt er Oberflächenplasmonen an. Das Restlicht wird durch das Prisma zurück reflektiert.

Das Metall wird als dünner Film (ca. 50nm) auf ein Prisma mit einem hohem Brechungsindex aufgedampft. Die andere Seite des Metallfilmes befindet sich in Kontakt mit dem Elektrolyten. Ein Laserstrahl fester Wellenlänge passiert das Prisma. Trifft p-polarisiertes Licht einer festen Wellenlänge unter dem Einfallswinkel α auf die Grenzfläche Metall/Elektrolyt, so lautet der Wellenvektor der Photonen in Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonen:

$$k_x = n \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \sin \alpha. \quad (\text{III.2.4})$$

Eine Variation des Einfallswinkels α führt solange zur Totalreflexion der Photonen, bis die Energie E und der Wellenvektor k_x mit denen der Oberflächenplasmonen übereinstimmen (Fig.III.2.2). Dann kommt es zur Absorption der Photonen, und die Oberflächenplasmonen werden angeregt. Das Restlicht wird durch das Prisma zurück reflektiert. In einer Auftragung der Reflektivität des Laserstrahles gegen den

Einfallswinkel drückt sich die Erzeugung von Oberflächenplasmonen in Form eines Resonanzminimums aus (Fig.III.2.4).

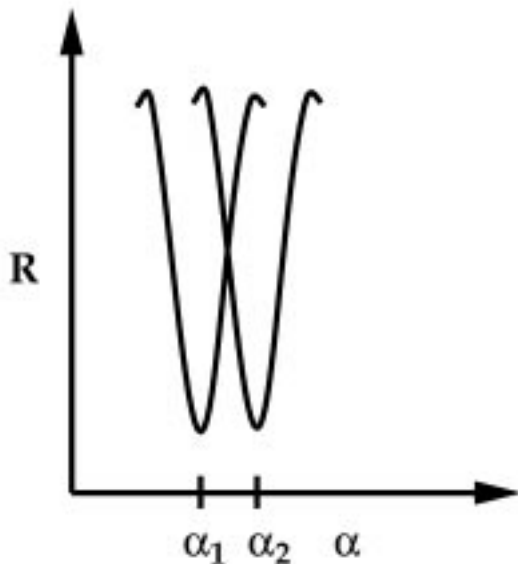


Fig.III.2.4: Reflektivität R eines Laserstrahles, der ein Prisma und einen dünnen, auf diesem aufgedampften Metallfilm passiert, gegen den Einfallswinkel α . Das Resonanzminimum ist auf die Anregung von Oberflächenplasmonen zurückzuführen. Im Falle einer Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Grenzfläche verschiebt sich das Reflektivitätsminimum.

Warum aber sind Oberflächenplasmonen aus der Sicht eines Elektrochemikers so interessant? Tritt eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt auf, so verschiebt sich die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen (Fig.III.2.5). Folglich benötigt man bei fester Wellenlänge einen anderen Wellenvektor k_x , um die Oberflächenplasmonen anzuregen. Dies bedeutet für die Auftragung Reflektivität R gegen den Einfallswinkel α (k_x ist bei fester Frequenz eine Funktion von α (Gl.III.2.4)) eine SP-Resonanzverschiebung (Fig.III.2.4).

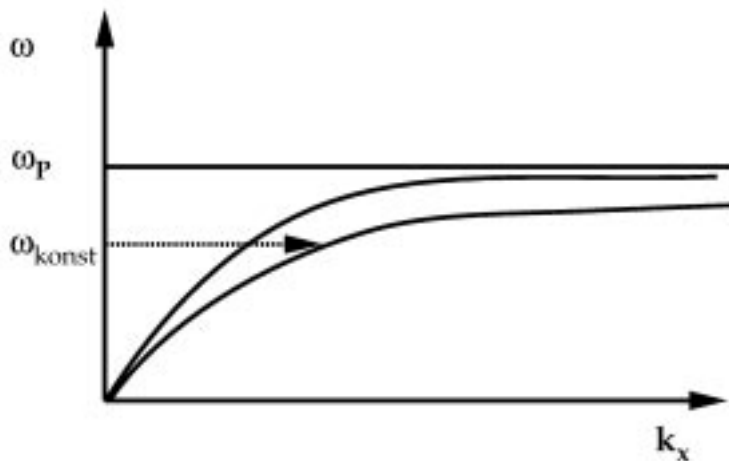


Fig.III.2.5: Schematische Darstellung der Verschiebung der SP-Dispersionsrelation bei Änderung der Dielektrizitätskonstanten der Grenzfläche. Wird die Frequenz der anregenden Photonen konstant gehalten, so benötigt man einen anderen Wellenvektor k_x , d.h. einen anderen Einfallswinkel α , zur Anregung der Oberflächenplasmonen.

In elektrochemischen Systemen wird der Metallfilm als Elektrode genutzt. Potentialabhängige Veränderungen der Grenzfläche führen zu einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten und damit auch zu einer Verschiebung der SP-Resonanz. Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten rührt zum einen von einer Änderung der Ladungsdichte in der Grenzfläche her. Zum anderen können Ionen bei bestimmten Potentialen spezifisch adsorbieren und somit ebenfalls die Ladungsdichte und die Dielektrizitätskonstante verändern.

Grundsätzlich ändert sich die Elektronenverteilung in der Grenzschicht bei der Variation der Spannung. Bei positiver Spannungsänderung (ausgehend von einem willkürlichen Potential) rückt die Elektronenverteilung in das Metall und wird steiler, bei einer negativen Spannungsänderung dagegen schiebt sie sich aus dem Metall heraus und wird flacher [119]. Für eine Plasmaschwingung ist ein positiver Ladungshintergrund notwendig, der zu einer Rückstellkraft führt. Deshalb können nur die Elektronen im Metall zu einer Plasmaschwingung beitragen. Die Dichte in der Metalloberfläche wird mit zunehmender Spannung kleiner. Dadurch sinkt die Plasmonenfrequenz. Ein Absinken der Plasmonenfrequenz entspricht einer Erhöhung des Impulsvektors. Theoretische Untersuchungen von Dzhavahkidze [120]

beschäftigen sich mit dem potentialabhängigen Verhalten der Oberflächenplasmonenresonanz. Simulationen ergaben, daß sich Resonanzen bei Potentialvariationen nur um sehr geringe Beträge verschieben, die experimentell nicht nachweisbar sind.

Die spezifische Adsorption eines Anions führt dagegen zu einer negativen Ladung vor der Oberfläche, die die Elektronenverteilung stark in das Metall hinein verschiebt. Dies ist mit dem Absinken der SP-Frequenz verbunden und führt zu einer deutlichen Veränderung der SP-Resonanz [117,121]. Die Stärke der Verschiebung ist mit der Polarisierbarkeit der Ionen verknüpft. Große Atome bewirken eine stärkere Änderung als kleine. Theoretische Studien, ebenfalls von Dzhavahkidze durchgeführt [122], zeigen, daß beobachtbare Veränderungen der Resonanz bei einer spezifischen Adsorption eintreten sollen. Experimentelle Befunde von Kolb und Tadjeddine [117,119,122-126] an Ag-Filmen und Ag-Einkristallen in elektrochemischen Systemen bezüglich der Verschiebung des Wellenvektors k_x bestätigen, daß positiv vom Nullladungspotential eine Verschiebung des Resonanzminimums abhängig von Potential und Elektrolyt auftritt, negativ vom pzc jedoch keinerlei Veränderung feststellbar ist (Fig.III.2.6). Die Verschiebung positiv vom pzc wird von den Autoren auf die spezifische Adsorption von Anionen zurückgeführt. Somit ist eine Charakterisierung der Grenzfläche bezüglich spezifischer Adsorption in elektrochemischen Systemen möglich.

Es sei noch angeführt, daß auch die Oxidation oder die Aufrauung der Oberfläche bei sehr positiven Potentialen zu einer Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Grenzfläche führen und so für eine SP-Resonanzverschiebung sorgen kann. Im Falle einer Aufrauung sorgt eine weite Winkelverteilung der Kristallite dafür, daß einige Kristallite immer in Resonanz sind. Weiterhin haben Molekularstrahlexperimente

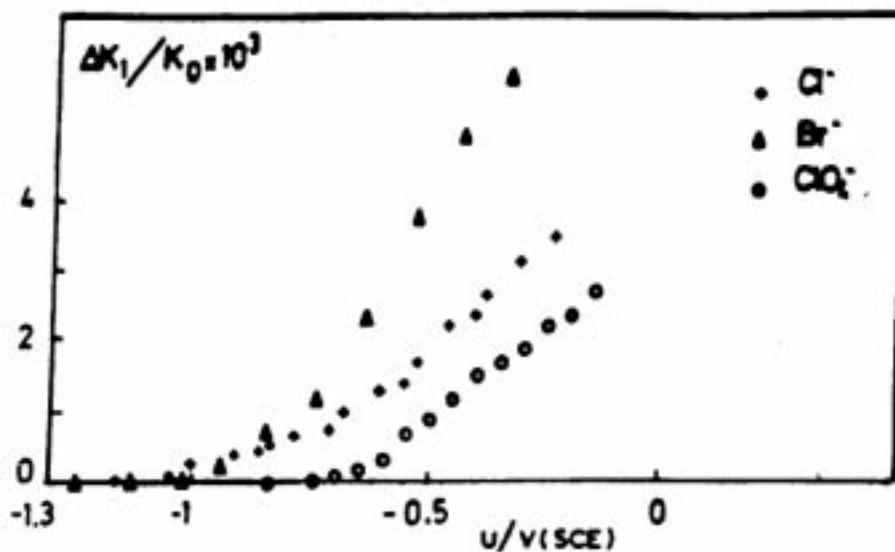


Fig.III.2.6: Relative Änderung des Wellenvektors k_x in Abhängigkeit vom Potentialabfall über die Doppelschicht (hier als U wiedergegeben) bei Ag-Elektroden im Kontakt mit unterschiedlichen Elektrolyten (Fig. aus [79]). Deutlich erkennbar ist eine Veränderung des Wellenvektors k_x positiv vom pzc.

gezeigt, daß eine SP-Resonanzverschiebung abhängig von der Clustergröße zu beobachten war [127-130]. Folglich wäre die Bildung von Clustern auf der Elektrodenoberfläche, deren Größe potentialabhängig ist, ebenfalls als Ursprung einer SP-Resonanzverschiebung denkbar.

Wie kann man die SP-Resonanzverschiebung als Funktion des Potentials in elektrochemischen Systemen praktisch untersuchen? Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in Fig.III.2.7 wiedergegeben. Zentrales Element des Aufbaus ist die elektrochemische Zelle mit der auf ein Prisma aufgedampften Arbeitselektrode. Die Zelle selbst war ein Plexiglasgefäß (Spezialanfertigung aus der Werkstatt des FHI) mit mehreren konischen Bohrungen an der Oberseite. Diese waren mit einer Pt-Gegenelektrode, einer $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Referenzelektrode (Spezialanfertigung der Firma Schott), einem Gaseinleitungsrohr, einem Blubberer und entweder 2 Stopfen oder einer Ansaug- und einer Antransportdüse luftdicht verschlossen. An einer seitlichen Öffnung der Zelle befand sich das Prisma (60° Winkel, SFL 56 Glas, auf $\lambda/10$ poliert), auf das ein 50 nm dicker Ag-Film in Form einer Scheibe mit dem Durchmesser von 8 mm gedampft war. Für die bessere

Filmhaftung befand sich eine Chromschicht von wenigen Monolagen zwischen Ag-Film und Prisma. Die Zelle war mit Elektrolyt gefüllt, das Potential wurde mit einem Potentiostaten (Elektroniklabor des FHI) geregelt.

Ein He-Ne-Laser (10 mW, Laser 2000) erzeugte polarisiertes Licht der Wellenlänge 633 nm. Der Laserstrahl gelangte durch ein $\lambda/2$ Plättchen, das ihn in die richtige Polarisationssebene (p-polarisiert) drehte. Im folgenden wurde der parallele Strahl mittels eines Linsenpaares aufgeweitet und einer dritten Linse durch das Prisma auf die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt fokussiert. Durch die Aufweitung und Fokussierung des Laserstrahles konnte ein ganzes Einfallswinkelintervall parallel gemessen werden. Ein Schnitt durch den reflektierten Laserstrahl entspricht also der Reflektivitätswinkelkurve in einem bestimmten Winkelbereich. Auf diese Weise konnten die Resonanzkurven sehr schnell aufgezeichnet werden, was besonders bei Messungen der Plasmonenresonanz in Abhängigkeit des Potentials wesentlich war. Der Strahl wurde an der Grenzfläche reflektiert und auf einem Schirm sichtbar gemacht. Das Bild wurde mittels einer CCD-Kamera (Dalsa) und einem Rechner (Sparc Workstation mit Echtzeitbetriebssystem VX Works) aufgezeichnet. Aufgrund von meßtechnischen Randbedingungen wurde die Resonanz-Potentialkurve (parallel zu der $I-U$ -Kurve) mit Potentialänderungen von 200mV/s aufgezeichnet.

Die elektrochemische Zelle einschließlich aller Glasgeräte wurde vor jedem Experiment 4-5 h in einem Wasserdampfbad mit tridestilliertem Wasser ausgekocht. Die Elektrolytlösungen wurden vor jedem Versuch mit frischem tridestilliertem Wasser angesetzt. In den Elektrolytlösungen wurden folgende Chemikalien verwendet: Na_2SO_4 p.a. (Merck), H_2SO_4 p.a. (Merck), $NaOH$ p.a. (Merck) und $Na_2S_2O_8$ p.a. (Merck). Der pH-Wert wurde mittels pH-Indikator (Merck) ermittelt.

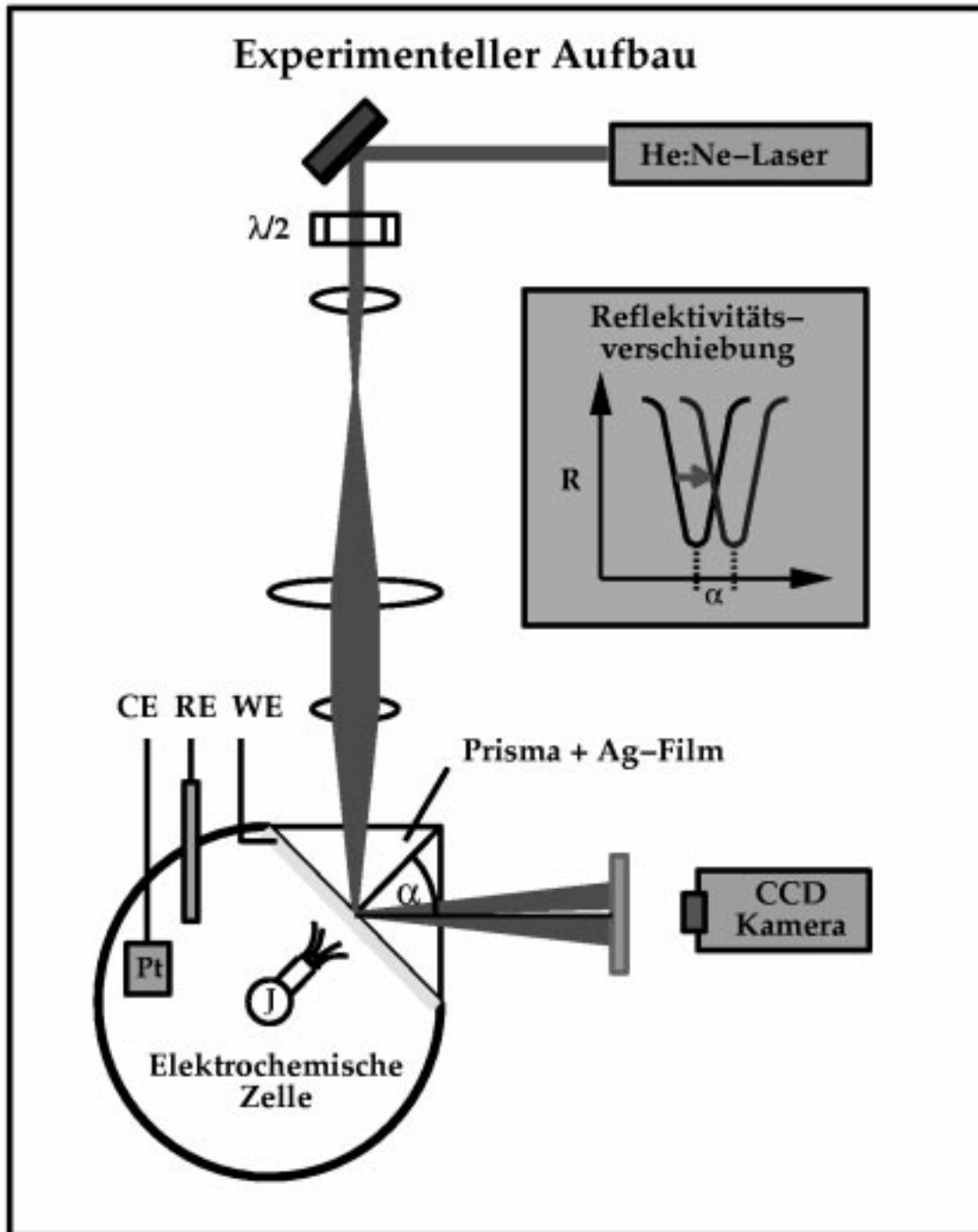


Fig.III.2.7: Experimenteller Aufbau zum Messen der SP-Resonanzverschiebung. Ein He:Ne-Laserstrahl wird mit einem $\lambda/2$ Plättchen in die richtige Polarisationssebene gedreht, mittels Linsen aufgeweitet und ein Prisma passierend auf die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche fokussiert. An der Grenzfläche regt er unter einem bestimmten Winkel α Oberflächenplasmonen an. Dies drückt sich im reflektierten Licht in Form eines Resonanzminimums aus, welches auf einem Schirm sichtbar gemacht und mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet wird. Die Verschiebung des Resonanzminimums als Funktion der Potentialveränderung in der elektrochemischen Zelle wird in situ aufgezeichnet.

Vor jedem Versuch wurde die Elektrolytlösung in der luftdicht verschlossenen Zelle mindestens 30 min mit N_2 5.0 (Linde) gespült, um den in der Lösung vorhandenen O_2 zu entfernen.

Die zu bedampfende Seite des Prisma wurde vor jeder Metallabscheidung ca. 5min in konz. HNO_3 p.a. (Merck) aufbewahrt und schließlich mit tridestilliertem Wasser gespült. Es folgte in kurzes Abspülen mit *Aceton p.a.* (Merck), *Methanol p.a.* (Merck) und *tridestilliertem Wasser*. Schließlich wurde ein polykristalliner Ag-Film mit der Vorzugsrichtung (111) auf einer Seite des Prismas mittels einer Bedampfungsanlage (Edwards FL 400) abgeschieden.

III.2.2. SEM (Scanning Electron Microscope)

Mit Hilfe des SEM ist es möglich, Aussagen über die Beschaffenheit von Oberflächen zu gewinnen. Es handelt sich hierbei in bezug auf elektrochemische Experimente um eine *ex situ* Methode, da die Elektrode vor der SEM-Untersuchung unter Potential aus dem Elektrolyten entfernt und in die SEM-Kammer transferiert werden muß.

Für die SEM-Untersuchung wurde eine *Ag(111)*-Elektrode verwendet. Die *Ag(111)*-Kristalle wurden nach folgender Methode vom Kristallabor des FHI präpariert. Eine Ag-Scheibe wurde aus einer Ag-Stange herausgeschnitten und mit kochendem Königswasser vorbehandelt (Verhältnis konz. HNO_3 : konz. HCl 1:3). Mittels Laue-Beugung konnte die Orientierung festgestellt werden. Im folgenden wurden die Kristalle mit *SiC*-Schleifpapier und Diamantpaste auf $0.7\ \mu m$ poliert. Vor jedem Experiment wurden die Kristalle noch einmal durch chemisches Ätzen und Tempern nach der Methode von Bewick und Thomas [131] behandelt. Dazu wurden zwei Lösungen angesetzt:

Lösung A: 3 ml 0.42 M $NaCN$ + 3 ml 30%ige H_2O_2

Lösung B: 3 ml 0.76 M $NaCN$

Der Ag-Kristall wurde mit einer Pinzette fixiert und 5 s in Lösung A eingetaucht. Danach wurde er 15 s an Luft belassen, wobei er sich unter Gasentwicklung braun färbte. Anschließend wurde der Kristall für 5 s in Lösung B eingetaucht und kreisförmig hin und her bewegt, wobei sich der silbrige Glanz der Oberfläche wieder einstellte. Nach dieser Behandlung wurde der Kristall mit seiner Rückseite auf Zellstoff getrocknet. Der Zyklus wurde dreimal wiederholt. Falls ein weißer Glanz auf der Kristalloberfläche auftrat, mußte der gesamte Vorgang mit neuen Lösungen wiederholt werden. Es folgte ein vorsichtiges Tempern in der Butangasflamme. Hierbei wurde der Kristall für ca. 3 s in die Flamme gehalten, bis die Oberfläche eine leichte Rotglut aufwies, und im folgenden sofort wieder für ca. 2 s aus der Flamme entfernt. Dieser Vorgang wurde 15-20 mal wiederholt. Der Kristall kühlte schließlich für 2 min in einem N_2 -Strom ab und wurde unter N_2 -Strömung in die elektrochemische Zelle eingeführt.

Als elektrochemische Zelle diente bei diesen Experimenten eine konventionelle Glaszelle mit mehreren Schlifföffnungen an der Oberseite. Die Zelle war luftdicht mit einem in einen Schliff eingelassenen *Pt*-Draht als Gegenelektrode, einer *Hg/Hg₂SO₄* Referenzelektrode (Schott), einer Halterung für den *Ag(111)*-Kristall als Arbeitselektrode, einer Gaszuführung und einem Blubberer verschlossen. Die Arbeitselektrode kontaktierte nur mit einer Seite die Elektrolytlösung (Meniskuselektrode). Das Potential wurde mit einem FHI-Potentiostaten eingestellt. Die SEM-Aufnahmen erfolgten, nachdem der *Ag(111)*-Kristall unter einem festen Potential aus dem Elektrolyten entnommen wurde. Die Entnahme und die Überführung in das Transfergefäß erfolgte unter stetigen N_2 - oder Ar-Fluß. Der Transfer des *Ag(111)*-Kristalls von der elektrochemischen Zelle zu dem SEM-Gerät vollzog sich in einem mit einem Schliff verschlossenen Glasrohr, welches mit Ar oder N_2 gefüllt war.

Die Glaszelle einschließlich aller Glasgeräte wurde vor jedem Versuch mit einer Mischung aus konz. H_2SO_4 p.a. (Merck) und H_2O_2 (Merck) im Verhältnis 10:1 gefüllt, über Nacht in diesem Zustand gelassen und am folgenden Tag mit tridestilliertem Wasser ausgespült. Die Elektrolytlösung wurde aus $Na_2S_2O_8$ p.a. (Merck), Na_2SO_4

(Merck) und frischem tridestillierten Wasser täglich neu angesetzt. Der pH-Wert wurde mittels 0.1 M NaOH-Lösung (Merck) eingestellt. Vor dem Einführen des Kristalls wurde der Elektrolyt mindestens für 30 min mit N_2 5.0 (Linde) oder Ar 5.0 (Linde) gespült.

III.2.3. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS ist eine oberflächensensitive *ex situ* Methode, die Auskunft über die qualitative und zum Teil auch über die quantitative Zusammensetzung der Grenzfläche gibt. Vor der analytischen Untersuchung muß die Probe jeweils unter Potential aus dem Elektrolyten entfernt und in die XPS-Kammer transferiert werden.

Für die XPS-Untersuchungen wurde ein *Ag(111)*-Kristall verwendet. Dieser wurde nach der Standardmethode vom Kristalllabor des FHI präpariert (siehe III.2.2). Vor jedem Experiment wurde der Kristall im UHV durch einen Reinigungszyklus bestehend aus Ar^+ -Sputtern, Tempern in O_2 und Tempern im Vakuum nach der gleichen Prozedur, wie sie bei Zemlyanov et al. beschrieben wird, gereinigt [110]. Die Reinheit der Probe wurde abschließend mittels XPS und UPS überprüft.

Als elektrochemische Zelle diente eine Glaszelle, die mit einer Pt-Gegenelektrode, einer Hg/Hg_2SO_4 - oder Hg/HgO -Referenzelektrode, einem Arbeitselektrodenhalter, einem Gaseinleitungsrohr und einem Blubberer verschlossen war und sich in einer Präparationskammer befand. Diese bestand entweder aus Plexiglas (Werkstatt FHI) und war mit N_2 gefüllt, oder es handelte sich um ein professionelles Modell (Braun), das mit Ar gespült wurde. Beide waren jeweils durch ein UHV-Transfersystem mit der Analysechamber des Spektrometers (LHS 12 MCD Spektrometer, Leybold) verknüpft (Fig.III.2.8). Die Analysechamber (6×10^{-11} mbar Druck) war mit einem XPS ausgestattet. Als Röntgenstrahlungsquelle diente $MgK\alpha$ -Strahlung ($h\nu=1253.6$ eV).

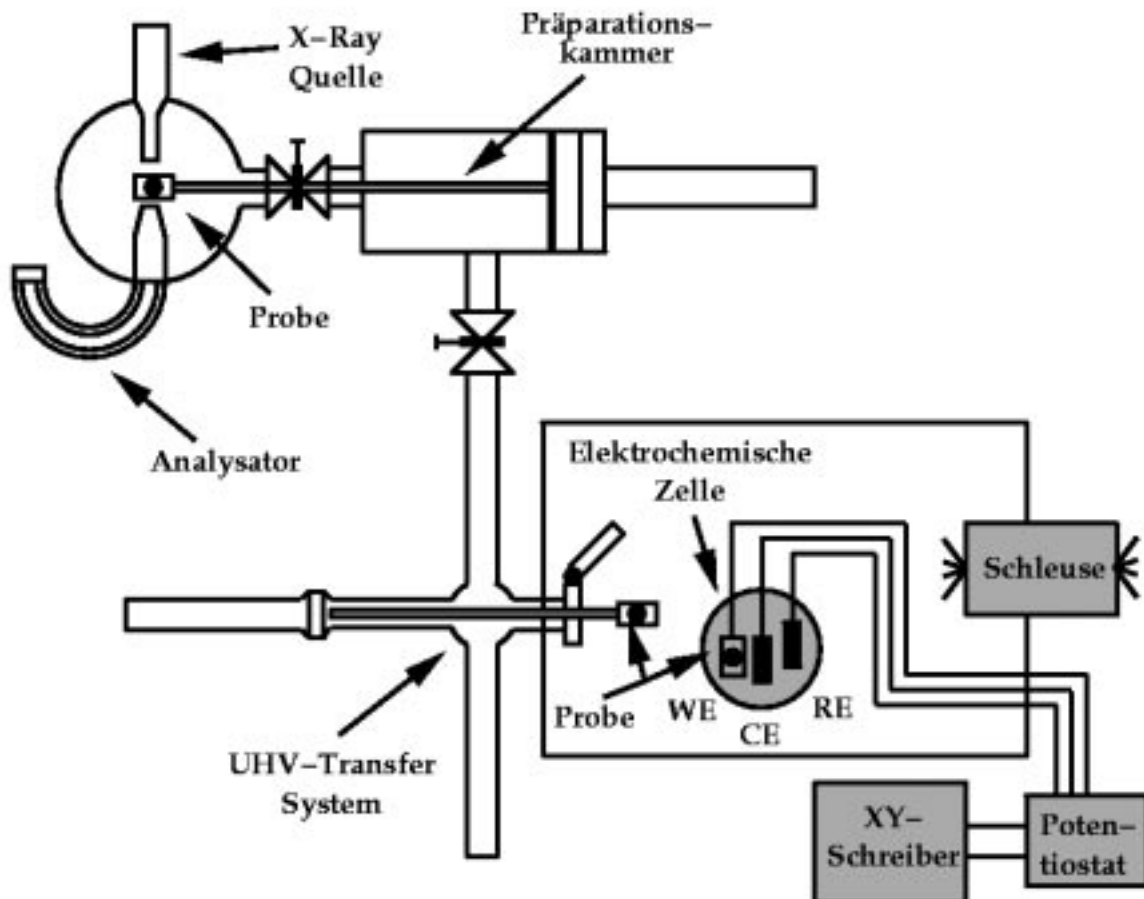


Fig.III.2.8: Der XPS-Aufbau. Die Probe wird in einer separaten mit Ar gefüllten Kammer elektrochemisch behandelt, unter Potential entnommen und mittels eines UHV-Transfer-Systems in die XPS-Analysekammer transportiert. Eine X-Ray-Quelle erzeugt hochenergetische Photonen, die aus der Probenoberfläche Elektronen bestimmter kinetischer Energien herausschlagen. Diese werden mittels eines Analysators aufgezeichnet.

Die XPS Daten wurden mit Hilfe eines Analysators mit einer Durchtrittsenergie von 48 eV aufgenommen. Die Auflösung betrug 0.9 eV. Die Festlegung des Fermi-Niveaus der Probe erfolgte durch Normierung der Bindungsenergie auf $Au 4f_{7/2} = 84.0$ eV, $Cu 2p_{3/2} = 932.7$ eV und $Ag 3d_{5/2} = 368.3$ eV. Vor Überführung in das UHV wurde die $Ag(111)$ -Elektrode 5 min bei einem Potential polarisiert, unter Potential aus der Elektrolytlösung herausgezogen und in die Meßkammer überführt.

Für die Studie des Systems $Ag(111)/10^{-2} M SO_4^{2-}/pH 11$ wurde der schon in Kap.III.2.2 angeführte Reinigungszyklus gewählt. Bei der Studie des $10^{-3} M S_2O_8^{2-}$ -Systems wurden die Glasgeräte vor jedem Experiment mit einer Mischung aus heißer

konz. HNO_3 p.a. und konz. H_2SO_4 p.a. (beides Merck) im Verhältnis 1:1 gefüllt, über Nacht stehengelassen und am nächsten Tag mit tridestilliertem Wasser ausgespült. Alle Glasgeräte wurden in die mit Ar 5.0 (Merck) gefüllte Präparationskammer überführt, einschließlich eines Gefäßes mit frischem tridestilliertem Wasser. Das tridestillierte Wasser wurde mindestens 1 h unter Ar-Spülung gekocht. Innerhalb der Kammer wurden die Lösungen aus $Na_2S_2O_8$ p.a. (Merck) und $NaOH$ s.p. (Merck) frisch angesetzt. Der in diesem Fall verwendete Elektrodenhalter aus $Ag(poly)$ wurde wie der $Ag(111)$ -Kristall im UHV vorbehandelt.

III.3. Ergebnisse

III.3.1. SP-Resonanzverschiebungsstudie

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse verschiedener SP-Resonanzverschiebungsstudien vorgestellt. Fig.III.3.1 zeigt die Strom-Spannungs- und die dazu parallel gemessene SP-Intensitäts-Spannungskurven, die im peroxodisulfathaltigen basischen Elektrolyten erhalten wurden. Die Meßsignale sind sowohl gegen die extern angelegte Spannung als auch gegen die IR-korrigierten Spannungswerte (berechnet nach $\phi_{DL} = U - IR$) aufgetragen. Für die IR-Korrektur wurde der Elektrolytwiderstand mittels Impedanzmessungen aus Eichdaten bestimmt. In der Auftragung der SP-Resonanz ist die Änderung des SP-Signals in der Nähe des Resonanzminimums wiedergegeben.

Im Cyclovoltammogramm (CV) ist deutlich eine Hysterese erkennbar. Der Übergang von geringer Stromdichte (passiv) zu hoher (aktiv) erfolgt sprunghaft bei -1.65 V. Die Stromdichte ändert sich kurzzeitig von -0.05 mA/cm^2 auf -0.3 mA/cm^2 , klingt aber dann auf -0.12 mA/cm^2 ab. Der Übergang vom aktiven zum passiven Ast findet in entgegengesetzter Vorschubrichtung bei -1.68 V statt und ist mit einer Änderung der Stromdichte von -0.12 mA/cm^2 auf -0.05 mA/cm^2 verbunden. Die Auftragung I gegen ϕ_{DL} zeigt bei dem Übergang passiv \rightarrow aktiv einen Potentialsprung von -1.55V auf -0.7V und für den Fall aktiv \rightarrow passiv eine Spannungsänderung von -1.35V auf -1.6V. Der Elektrolytwiderstand betrug $2.4 \text{ k}\Omega$. Der Bereich des negativ differentiellen Widerstandes (NDW) befindet sich zwischen -1.6V und -1.35V.

Die SP-Resonanz zeigt bezüglich des externen Potentials U vom kathodischen Maximum kommend bis zum Übergang passiv \rightarrow aktiv keinerlei Veränderung (Bereich I, -1.85V bis -1.65V). Deutlich erkennbar ist die Signaländerung bei der Aktivierung. Die SP-Resonanz verhält sich analog zum Stromsignal im Moment des

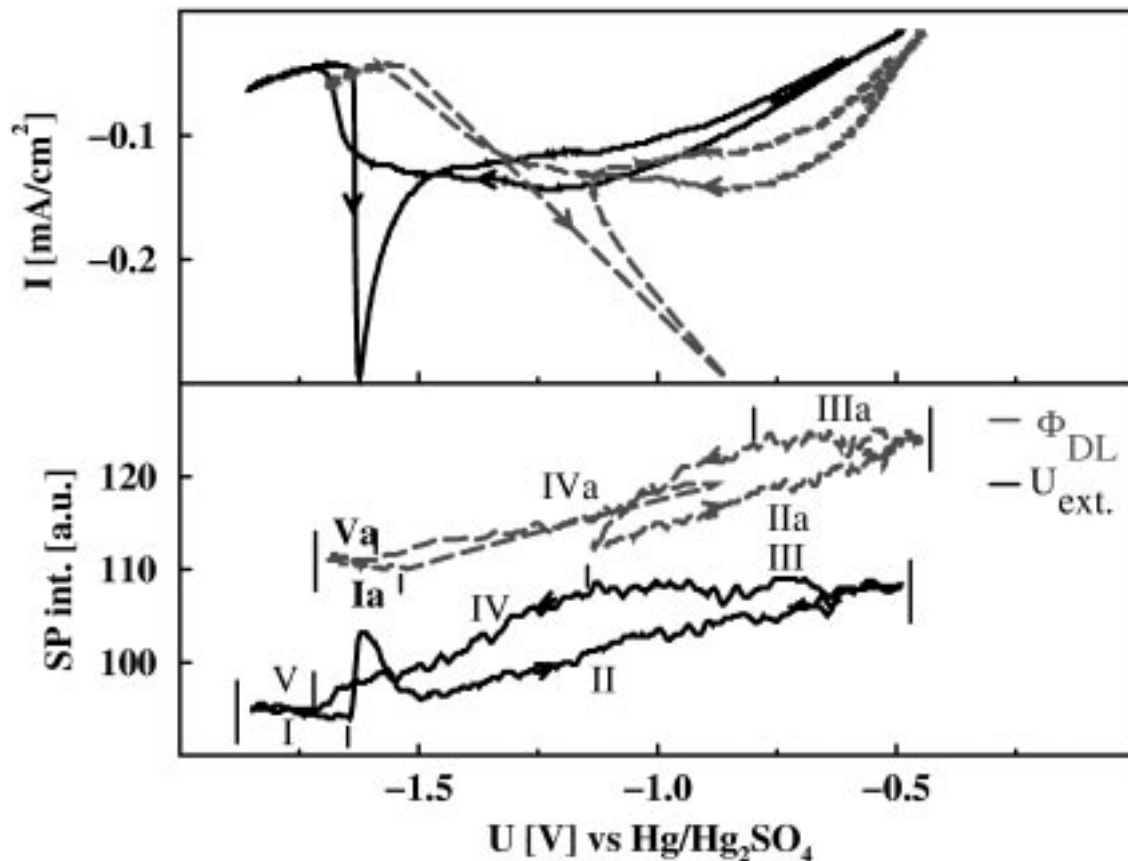


Fig.III.3.1: Im oberen Graphen ist das CV des $\text{Ag}(\text{poly})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ Systems zu sehen (Geschlossene Linie: I gegen U ; Gestrichelte Linie: I gegen ϕ_{DL}). Deutlich erkennbar ist die Bistabilität bzw. der Potentialbereich des negativen differentiellen Widerstandes. Im unteren Graphen ist die SP-Resonanz als Funktion der externen Spannung U (geschlossene Kurve) und des Potentialabfalls über die Doppelschicht ϕ_{DL} dargestellt. Auffällig ist die Hysterese und die vom anodischen Maximum bis zu -1.6V hinreichende SP-Resonanzänderung. Die $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Konzentration betrug 10^{-3}M und die SO_4^{2-} Konzentration 10^{-4}M . Das CV wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200mV/s aufgenommen.

Übergangs. Zuerst ist ein deutlicher Anstieg der SP-Intensität festzustellen, gefolgt von einem Abklingen auf einen im Vergleich zu der Ausgangssituation höher liegenden Wert. Von dort bis zum Erreichen des anodischen Maximums ist ein linearer Anstieg der Intensität festzustellen (Bereich II, -1.65V bis -0.5V). In umgekehrter Vorschubrichtung ist bis zum Erreichen von -1.15V keinerlei SP-Resonanzveränderung zu erkennen (Bereich III, -0.5V bis -1.15V). Ab diesem Potential tritt ein linearer Abfall des Signales auf (Bereich IV, -1.15V bis -1.7V). Sobald die Stromstärke den Wert des passiven Astes erreicht hat, ändert sich auch

das SP-Signal nicht mehr (Bereich V, -1.7V bis -1.85V). Aus der Auftragung der SP-Resonanz gegen die um den IR-Abfall korrigierte Spannung geht hervor, daß von dem kathodischen Maximum kommend erst ab -1.55V ein linearer Signalanstieg bis zum Erreichen des anodischen Maximums auftritt (Bereiche Ia, -1.7V bis -1.55V, und IIa, -1.55V bis -0.45V). Der Übergang passiv → aktiv ist mit einem kurzzeitigen Potentialsprung von -1.55V auf -0.7V verknüpft und drückt sich im SP-Signal in Form eines Intensitätssprunges ausgehend von der Grundintensität hin zu dem Ast des linearen Potentialanstieges und zurück aus. In umgekehrter Vorschubrichtung ändert sich das SP-Signal erst ab -0.8V in Form eines linearen Signalabfalls bis zum Wert von -1.6V (Bereiche IIIa, -0.45V bis -0.8V, und IVa, -0.8V bis -1.6V). Der Übergang aktiv → passiv ist mit einer geringen Änderung der SP-Resonanz verbunden. Negativ von -1.6V ist keine SP-Resonanzänderung erkennbar (Bereich V, -1.6V bis -1.7V). Sowohl in der Auftragung der SP-Resonanz gegen das externe Potential U als auch gegen den Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} tritt eine Hysterese auf.

Um zu prüfen, ob die Änderungen der SP-Resonanz auf spezifische Adsorption von OH^- oder SO_4^{2-} zurückzuführen sind, wurde die SP-Resonanzverschiebung der Subsysteme $\text{Ag}(\text{poly})/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 5.5$, $\text{Ag}(\text{poly})/\text{OH}^- (\text{pH } 11)$ und $\text{Ag}(\text{poly})/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ als Funktion der Spannung untersucht.

Das System $\text{Ag}(\text{poly})/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 5.5$ zeigt in seinem CV auf dem kathodischen Ast eine schwache Welle bei -1.0V und auf dem anodischen eine bei -0.85V (Fig.III.3.2). Die Ladungsströme unter dem kathodischen Peak betragen $9.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und unter dem anodischen $9.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Diese geringen Werte deuten auf eine Änderung der Doppelschichtkapazität hin. Deutliche Veränderungen der SP-Resonanz treten nur positiv von -1.15V auf (Bereich II, -1.15V bis -0.5V). Die SP-Intensitäten sind in beiden

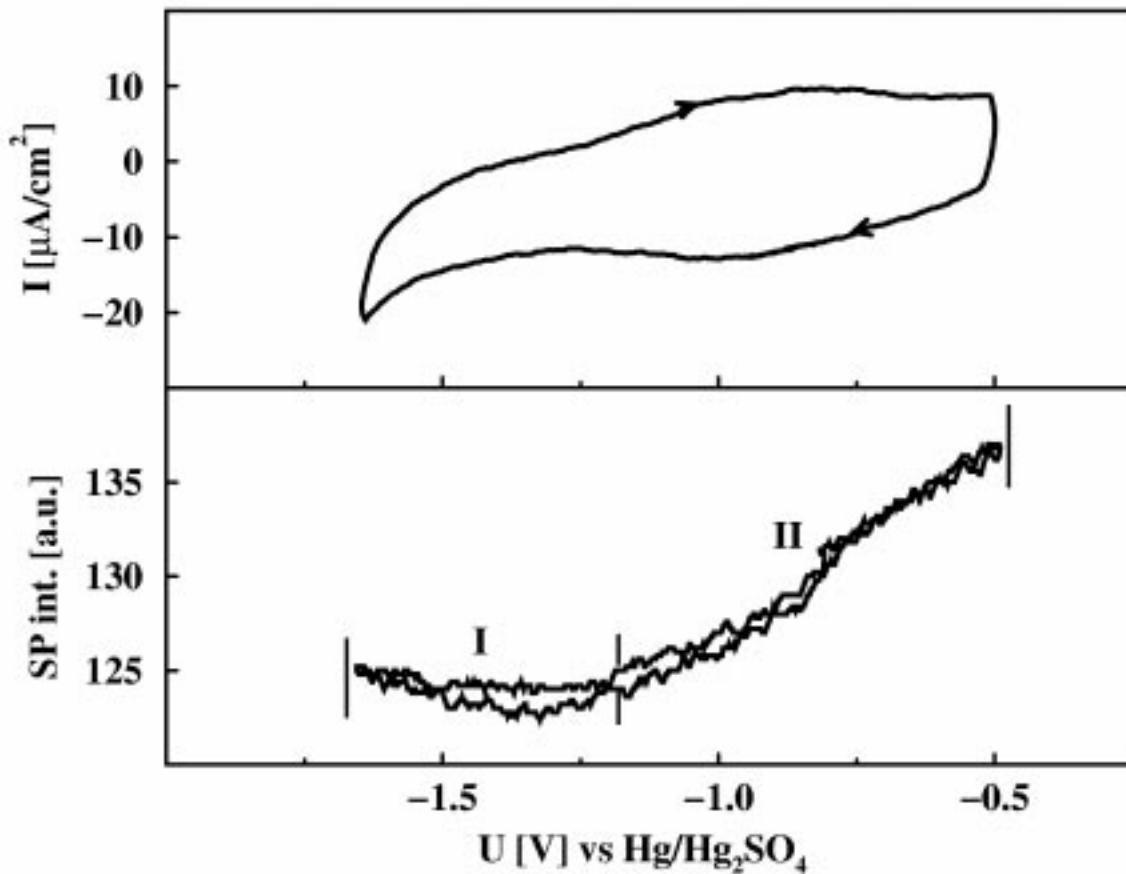


Fig.III.3.2: Oben: Cyclovoltammogramm des Systems $\text{Ag}(\text{poly})/0.1 \text{ M SO}_4^{2-}/\text{pH } 5.5$. Unten: SP-Resonanz als Funktion der externen Spannung U . Eine Änderung der SP-Resonanz tritt erst positiv von -1.15 V auf. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 200 mV/s .

Vorschubrichtungen ungefähr gleich. Negativ der Grenzspannung sind dagegen keine wesentlichen Veränderungen festzustellen (Bereich I, -1.7 V bis -1.15 V). Die Grenzspannung von -1.15 V liegt in etwa am pzc von $\text{Ag}(111)$ mit -1.14 V , ist jedoch positiver als der pzc von $\text{Ag}(\text{poly})$ mit -1.25 V [59,60]. Da positiv vom pzc eine positive Überschubladung an der Elektrode vorhanden ist, liegt es nahe, daß die Änderung der SP-Resonanz durch eine reversible spezifische Adsorption von HSO_4^- hervorgerufen wird. Der Potentialbereich, in dem die SP-Resonanzverschiebungen stattfinden, korreliert mit dem Spannungsbereich, in dem das Peakpaar im CV zu beobachten ist.

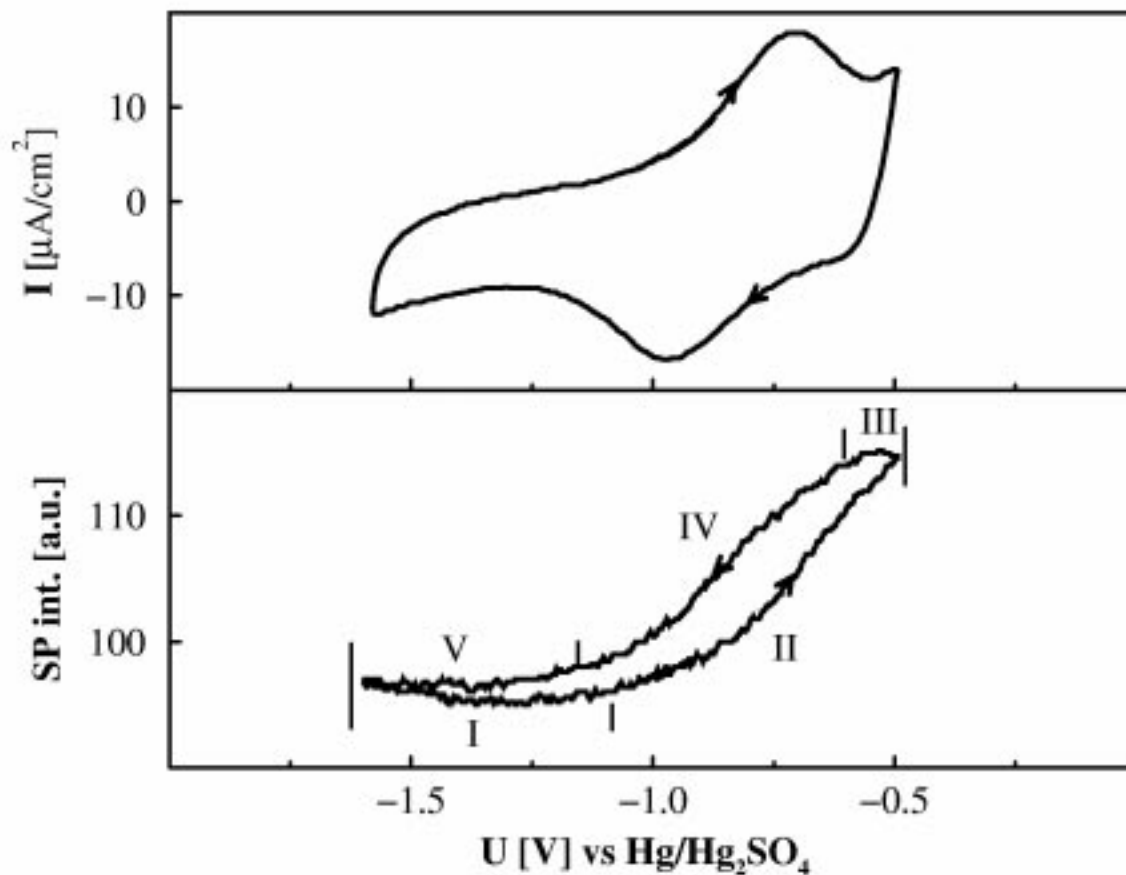


Fig.III.3.3: Im oberen Graphen ist die Stromdichte I und im unteren die SP-Resonanz gegen die externe Spannung U für das $\text{Ag}(\text{poly})/\text{OH}^-$ (pH 11) System aufgetragen. Im CV ist ein Peakpaar erkennbar. In der Abbildung der SP-Resonanz gegen U tritt eine Hysterese auf, und eine SP-Resonanzänderung findet erst positiv von -1.2V statt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 200mV/s .

Das System $\text{Ag}(\text{poly})/\text{OH}^-$ (pH11) zeigt im CV sowohl auf dem kathodischen als auch auf dem anodischen Ast einen Peak. Auf dem kathodischen ist dieser bei -0.95V und auf dem anodischen bei -0.75V zu finden (Fig.III.3.3). Die Ladungsströme sind bei beiden Peaks mit $10.9\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ gleich groß. Ursprung des Peakpaares könnte wieder eine Änderung der Kapazität der Doppelschicht sein. Im Gegensatz zum $\text{Ag}(\text{poly})/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 5.5$ System zeigt die Auftragung der SP-Resonanz gegen die Spannung U eine deutliche Hysterese zwischen dem anodischen und dem kathodischen Ast. Veränderungen des SP-Signals treten aus dem Kathodischen kommend erst positiv von -1.05V auf (Bereich I, -1.65V bis -1.05V). Die

Signalintensität nimmt von diesem Punkt kommend bis zum anodischen Maximum linear zu (Bereich II, -1.05V bis -0.5V). Bei umgekehrter Vorschubrichtung treten erst ab -0.6V Änderungen auf (Bereich III, -0.5V bis -0.6V). Ab diesem Potential bis zu -1.2V ist ein monotoner Intensitätsabfall festzustellen (Bereich IV, -0.6V bis -1.2V). Negativ dieses Potential treten nur noch geringe Veränderungen auf (Bereich V, -1.2V bis -1.65V).

Das Grenzpotential von -1.2V entspricht in etwa dem Nullladungspotential eines Ag/OH^- (pH 13) Systems mit NaF als Leitelektrolyt bei -1.25V [67]. Da bisher SP-Resonanzverschiebungen nur positiv vom pzc beobachtet werden konnten und in dem System $Ag(poly)/OH^-$ (pH 11) nur OH^- Anionen auftreten, könnte die Änderung der SP-Resonanz auf die spezifische Adsorption von OH^- zurückzuführen sein (Bereiche II, III und IV). Die im SP-Signal zu beobachtende Hysterese ist wahrscheinlich kinetischer Natur. Die Korrelation zwischen dem Spannungsintervall, in dem sich die SP-Resonanz ändert, und dem Potentialabschnitt des CV's, in dem das Peakpaar auftritt, spricht ebenfalls für eine spezifische Adsorption von OH^- . Es aber ebenfalls denkbar, daß auch oxidische Oberflächenspezies $O\delta^-$ mit $\delta=2$ für die Änderung des SP-Resonanz verantwortlich sein können.

Wie aber sieht nun das SP-Signal bei einem System aus, daß sowohl SO_4^{2-} als auch OH^- enthält? Im CV des Systems $Ag(poly)/SO_4^{2-}/pH 11$ ist ein Peakpaar bei -0.95V (kathodischer Ast) und -0.8V (anodischer Ast) zu erkennen, welches jedoch weniger stark ausgeprägt ist als in dem entsprechenden SO_4^{2-} -freien Elektrolyten (Fig.III.3.4). Wieder ist ein Ladungsstrom kapazitiver Natur unter den Peaks mit jeweils $10.7\mu C/cm^2$ zu beobachten. Die Veränderungen der SP-Resonanz sind in 5 Abschnitte zu gliedern. Zwischen dem kathodischen Maximum und -1.05V sind nur geringfügige Änderungen der SP-Resonanz zu beobachten (Bereich I, -1.6V bis -1.05V). Positiv dieser Spannung steigt die SP-Resonanz auf dem anodischen Ast monoton an (Bereich II, -1.05V bis -0.5V). Zwischen dem anodischen Maximum und -0.65V ist nur eine geringfügige Änderung der SP-Resonanz festzustellen (Bereich III,

-0.5V bis -0.65V). Der kathodische Ast zeigt eine deutliche Abnahme des SP-Signals zwischen -0.65V und -1.15V (Bereich IV, -0.65V bis -1.15V). Negativ dieses Potentials

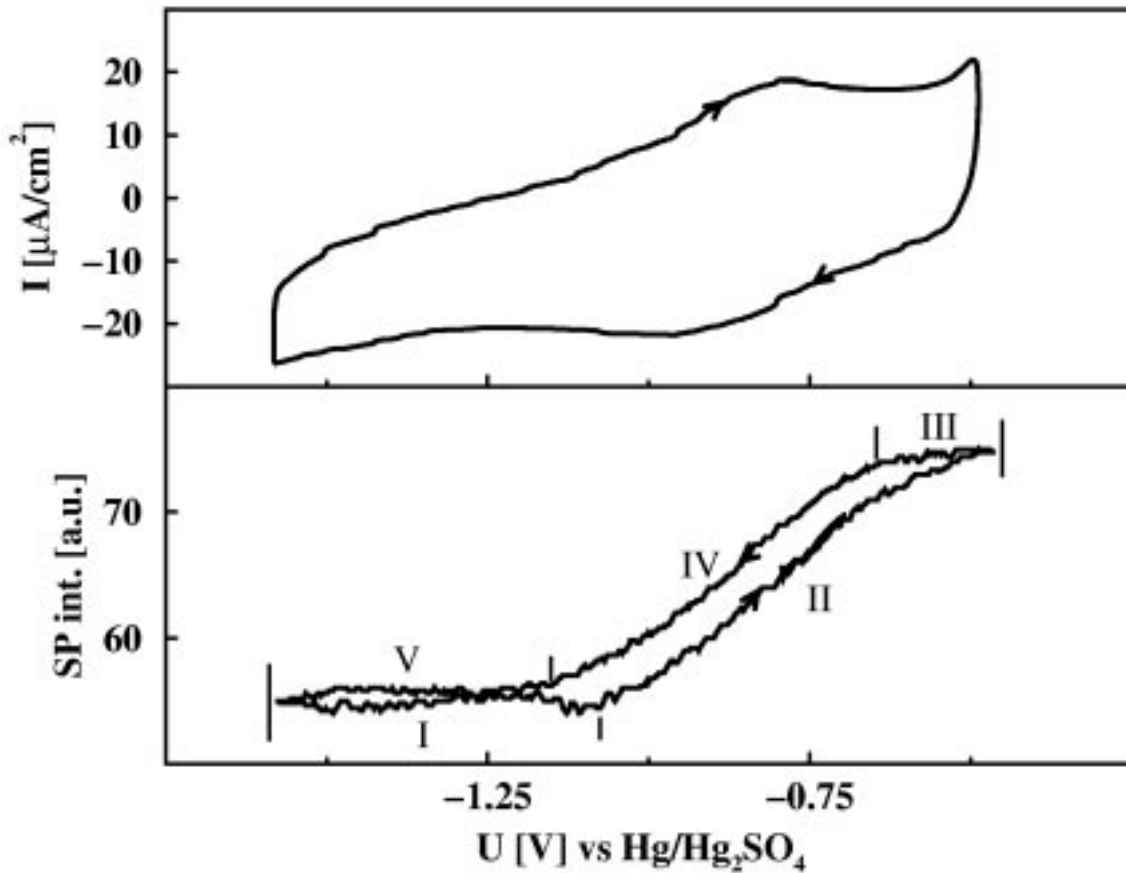


Fig.III.3.4: Im oberen Graphen ist die Stromdichte I gegen die externe Spannung U für das $\text{Ag}(\text{poly})/0.01\text{M SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ System dargestellt. Im unteren Graphen ist die SP-Resonanz gegen die externe Spannung U aufgetragen. Die SP-Resonanz zeigt erst positiv von -1.15V eine Veränderung. Hierbei tritt auch eine Hysterese auf. Das Potential wurde mit einer Geschwindigkeit von 200mV/s variiert.

sind wiederum nur noch geringe SP-Resonanzänderungen zu beobachten (Bereich V, -1.15V bis -1.6V). Es zeigt sich eine Hysterese. Der Potentialbereich, in dem deutliche SP-Resonanzverschiebungen stattfinden, korreliert mit dem Spannungsintervall des CV, in dem das Peakpaar auftritt.

Schon ein einfacher Vergleich der SP-Resonanzverschiebungsdaten dieses Systems mit denen des rein basischen Systems zeigt weitgehende Übereinstimmungen. Bei

beiden Systemen tritt eine Hysterese im SP-Signal auf, und die SP-Resonanz ist in 5 Abschnitte zu gliedern, wobei die Spannungsintervalle der einzelnen Abschnitte auf bis zu 50mV genau übereinstimmen. Ferner ist eine Korrelation zwischen dem Potentialbereich der Peakpaare im CV und dem Bereich der SP-Resonanzänderung zu erkennen. Ein Vergleich des SP-Resonanzverhaltens zwischen SO_4^{2-} -Systemen bei basischem und neutralem pH-Wert zeigt nur geringe Korrelationen. Es ist daher anzunehmen, daß die SP-Resonanzänderungen wie bei dem rein basischem System auf der spezifischen Adsorption von OH^- beruhen könnte. Das OH^- wäre also in einem SO_4^{2-} -System mit basischen pH stärker gebunden als das SO_4^{2-} . Oxidische Oberflächenspezies als zusätzlicher Grund für die SP-Resonanzänderung sind jedoch nicht auszuschließen.

Wie läßt sich nun die SP-Resonanzverschiebung des $Ag/S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}/pH\ 11$ Systems verstehen? Bezogen auf das peroxodisulfathaltige basische System, daß wie ein sulfathaltiges bei basischem pH oder das rein basische System ebenfalls eine Hysterese im SP-Signal zeigt, bedeutet dies, daß hier möglicherweise auch eine spezifischen Adsorption von OH^- stattfindet und/oder oxidische Oberflächenspezies vorliegen. Die in 5 Abschnitte unterteilten Bereiche der SP-Resonanzänderung ließen sich somit wie folgt interpretieren: Bei konstanter SP-Resonanz negativ von -1.55V bzw. -1.6V läge eine Ag-Oberfläche ohne spezifisches Adsorbat vor (Bereiche I und V, Fig.III.3.1). Aus dem Kathodischen kommend könnte die positiv von -1.55V einsetzende SP-Resonanzänderung auf der spezifischen Adsorption von OH^- und einer eventuell bei positiveren Spannungen einsetzenden Bildung oxidischer Oberflächenspezies beruhen (Bereich II, Fig.III.3.1). Nach der Umkehrung der Vorschubrichtung am anodischen Maximum würde sich dieser Prozeß umkehren und eine Auflösung der oxidischen Spezies und eine Desorption in OH^- einsetzen (Bereiche III und IV, Fig.III.3.1). Der pzc des peroxodisulfathaltigen Systems wäre bei Potentialen negativ des oder am Grenzpotential von -1.6V zu finden ist. Wenn diese Interpretation stimmt, so wäre die spezifische Adsorption von OH^- zu negativeren Potentialen als ohne $S_2O_8^{2-}$ hin verschoben.

Vielleicht ist der Ursprung der SP-Resonanzänderung des peroxodisulfathaltigen basischen Systems aber auch ganz anderer Natur? Die Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ bewirkt grundsätzlich eine erhöhte Sulfatkonzentration in der diffusen Doppelschicht, und da die Ausbreitung der Oberflächenplasmonen bis zu 50nm in den Elektrolyten hinein reichen kann, wäre dies durchaus auch ein plausibler Grund für die beobachtete SP-Resonanzverschiebung.

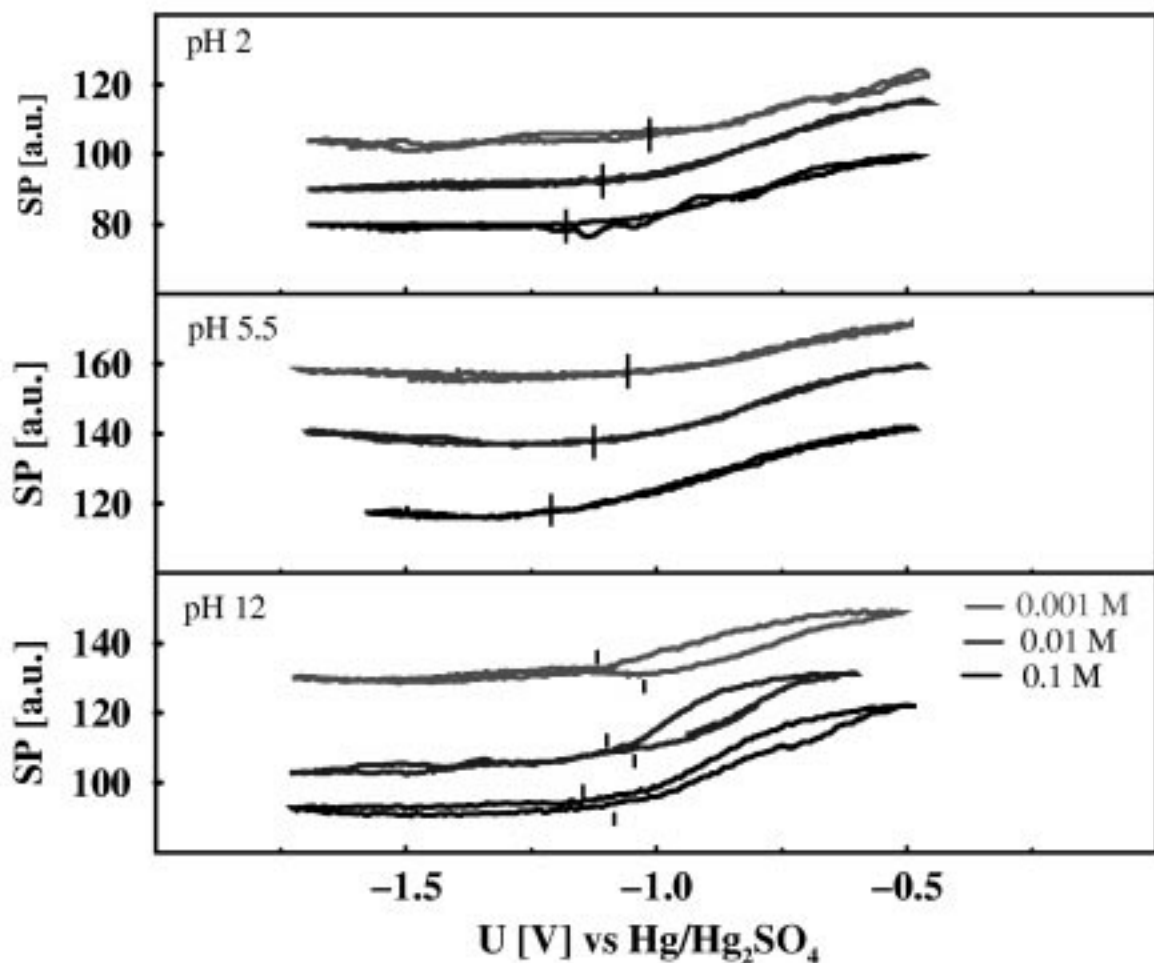


Fig.III.3.5: Im oberen Graphen ist die SP-Resonanz gegen das externe Potential U eines Ag/SO_4^{2-} Systems für pH 2, im mittleren für pH 5.5 und im unteren für pH 12 aufgetragen. In den einzelnen Graphen entspricht die obere Kurve einem System mit einer $10^{-3}M$ SO_4^{2-} Lösung, die mittlere Kurve einem mit einer $10^{-2}M$ SO_4^{2-} Lösung und die untere einem mit einer $10^{-1}M$ SO_4^{2-} Lösung. Bei pH 2 und pH 5.5 ist eine konzentrationsabhängige Verschiebung des Grenzpotentials, positiv dessen sich die SP-Resonanz deutlich ändert, zu beobachten. Bei pH 12 ist dagegen bei allen Systemen eine Hysterese und keinerlei Potentialabhängigkeit des Grenzpotentials festzustellen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der SP-Resonanz für Sulfatsysteme unterschiedlicher pH-Werte ist in Fig.III.3.5 wiedergegeben. Bei pH 2 und pH 5.5 ist im SP-Signal eine konzentrationsabhängige Verschiebung des Grenzpotentials, positiv dessen sich die SP-Resonanz deutlich ändert, zu erkennen. Weiter sind die SP-Intensitäten in beide Vorschubrichtungen bei beiden pH-Werten ungefähr gleich. Dies deutet auf eine spezifische Adsorption von HSO_4^- hin. Diese Überlegung läßt sich leicht durch die Bildung des Esin-Markov-Koeffizienten prüfen. Nach dem

Esin-Markov-Koeffizient $\frac{1}{R \cdot T \cdot 2.303} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \log a} \right)_{\sigma^M = 0}$ sollte eine konzentrations-

abhängige Verschiebung des Nullladungspotentials um $\left(\frac{\partial U}{\partial \log a} \right)$ bei konstanter

Temperatur T für den Fall einer spezifischen Adsorption von Anionen zu beobachten sein. Anders ausgedrückt bedeutet dies für ein System, bei dem Anionen an der Elektrode spezifisch adsorbieren und dessen Potential auf dem pzc gehalten wird, daß im Falle einer Erhöhung der Elektrolytkonzentration mehr Anionen adsorbiert werden. Die Ladung der Anionen an der Elektrode σ^S ist nun nicht mehr Null. Das Potential an der Elektrode muß also zu negativeren Werten verschoben werden. In Tab.III.3.1 sind die an Anlehnung an den Esin-Markov-Koeffizienten berechneten

Differenzquotienten $\frac{1}{R \cdot T \cdot 2.303} \cdot \left(\frac{\Delta U}{\Delta \log a} \right)$ aufgelistet unter der Annahme, daß die

Konzentration c der Aktivität a entspricht und sich das Grenzpotential dem Nullladungspotential äquivalent verhält.

Der „Esin-Markov-Koeffizient“ ist für pH 2 und pH 5.5 mit durchschnittlich $-1.35 \cdot 10^{-5} A^{-1} s^{-1}$ ($\pm 3.5 \cdot 10^{-6} A^{-1} s^{-1}$) annähernd identisch. Dies stützt die Vermutung, daß die positiv des Grenzpotentials einsetzende deutliche SP-Resonanzänderung bei beiden pH-Werten auf der spezifischen Adsorption von

	10^{-3}M	10^{-2}M	10^{-1}M	„EM-Koeffizienten“ [$\text{A}^{-1}\text{s}^{-1}$]
pH 2	-1.02V	-1.1V	-1.18V	$-1.4 \cdot 10^{-5}$, $-1.4 \cdot 10^{-5}$
pH 5.5	-1.05V	-1.12V	-1.2V	$-1.2 \cdot 10^{-5}$, $-1.4 \cdot 10^{-5}$
pH 12	-1.02V	-1.04V	-1.08V	$-3.5 \cdot 10^{-6}$, $-7 \cdot 10^{-6}$
	-1.12V	-1.1V	-1.15V	$+3.5 \cdot 10^{-6}$, $-8.8 \cdot 10^{-6}$

Tab.III.3.1: Aufgelistet ist das Grenzpotential, positiv dessen deutliche Änderungen der SP-Resonanz zu beobachten waren, für unterschiedliche Konzentrationen und pH-Werte. Bei pH 12 ist in der oberen Linie das Grenzpotential auf dem anodischen Ast und in der unteren Linie das des kathodischen Astes aufgelistet. Der „Esin-Markov-Koeffizient (EM)“ ist bei pH 2 und pH 5.5 annähernd konstant. Der relative Fehler bei der Berechnung des EM beträgt $\pm 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ A}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

HSO_4^- beruht. Ganz anders ist das Verhalten des SP-Signals bei pH 12. Hier zeigt sich bei allen Konzentrationen eine Hysterese in der SP-Resonanzverschiebung positiv des Grenzpotentials. Der ermittelte „Esin-Markov-Koeffizient“ ist nicht mehr konstant und liegt teilweise im Bereich der Fehlergrenze. Dies deutet darauf hin, daß eine Erhöhung der SO_4^{2-} Konzentration in basischen Systemen keinen Einfluß auf die SP-Resonanz besitzt. Somit beruht die Änderung der SP-Resonanz bei dem System $\text{Ag}(\text{poly})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH 11}$ sehr wahrscheinlich auch nicht auf einer durch die Reduktion von Peroxodisulfat hervorgerufene erhöhten Konzentration von SO_4^{2-} in der diffusen Doppelschicht.

Es gilt festzuhalten, daß der Ursprung der SP-Resonanzänderung bei dem peroxodisulfathaltigen basischen System ähnlich wie bei dem basischen Sulfatsystem wahrscheinlich auf die spezifische Adsorption von OH^- und/oder die Bildung

oxidischer Oberflächenspezies zurückzuführen ist. Diese Studien konnten jedoch keine genauere Auskunft darüber geben, um welche *OH*-Spezies bzw. oxidischen Spezies es sich hierbei handeln könnte und warum das Grenzpotential bei peroxodisulfathaltigen basischen Systemen verglichen mit sulfathaltigen basischen Systemen zu weit kathodischeren Spannungen verschoben ist. Eine Möglichkeit, mehr über qualitative und teilweise auch quantitative Änderungen der Grenzfläche zu erfahren, bietet eine XPS-Studie der Systeme *Ag(111)/S₂O₈²⁻/pH 11* und *Ag(111)/SO₄²⁻/pH 11*.

III.3.2. XPS-Studie

Hierzu wurde ein $Ag(111)$ -Kristall als Elektrode genutzt, jeweils 5 Minuten bei einem festen Potential in einer basischen 10^{-3} M $S_2O_8^{2-}$ -Lösung (pH 11) oder einer basischen 10^{-2} M SO_4^{2-} -Lösung (pH 11) polarisiert, unter Potential herausgezogen und schließlich mittels XPS untersucht. Die Emersionspotentiale wurden bei dem $S_2O_8^{2-}$ -System so gewählt, daß sie – um einen guten Vergleich zu ermöglichen – in dem gleichen Potentialbereich lagen, in dem SP-Resonanzänderungen festgestellt werden konnten. Die Emersionsspannungen bei dem SO_4^{2-} -System reichten sogar bis zu einem Wert negativ des Grenzpotentials.

Die Berechnung der Konzentration $c(X_k)$ der im XPS-Spektrum auftretenden Spezies X_k erfolgte nach folgender Formel:

$$c(X_k) = \frac{S(X_k) \cdot A(X_k)}{\sum_{i=1}^n S(X_i) \cdot A(X_i)} \quad (\text{III.3.1})$$

wobei $A(X_k)$ die Fläche unter dem Signal der Spezies X_k und $S(X_k)$ den zugehörigen Normierungsfaktor darstellt. Der relative Anteil der normierten Peakfläche bezogen auf die Summe der normierten Peakflächen aller Spezies entspricht der Konzentration $c(X_k)$.

Das $Ag(111)/S_2O_8^{2-}/pH\ 11$ System wies in seinem Gesamtspektrum bei allen Spannungen Kohlenstoff-, Schwefel-, Silber-, Natrium- und Sauerstoffspezies aus. Die unterschiedlichen Konzentrationen dieser Spezies als Funktion des Potentials U sind in Fig.III.3.6 wiedergegeben. Die Kohlenstoff-Konzentration schwankte stark

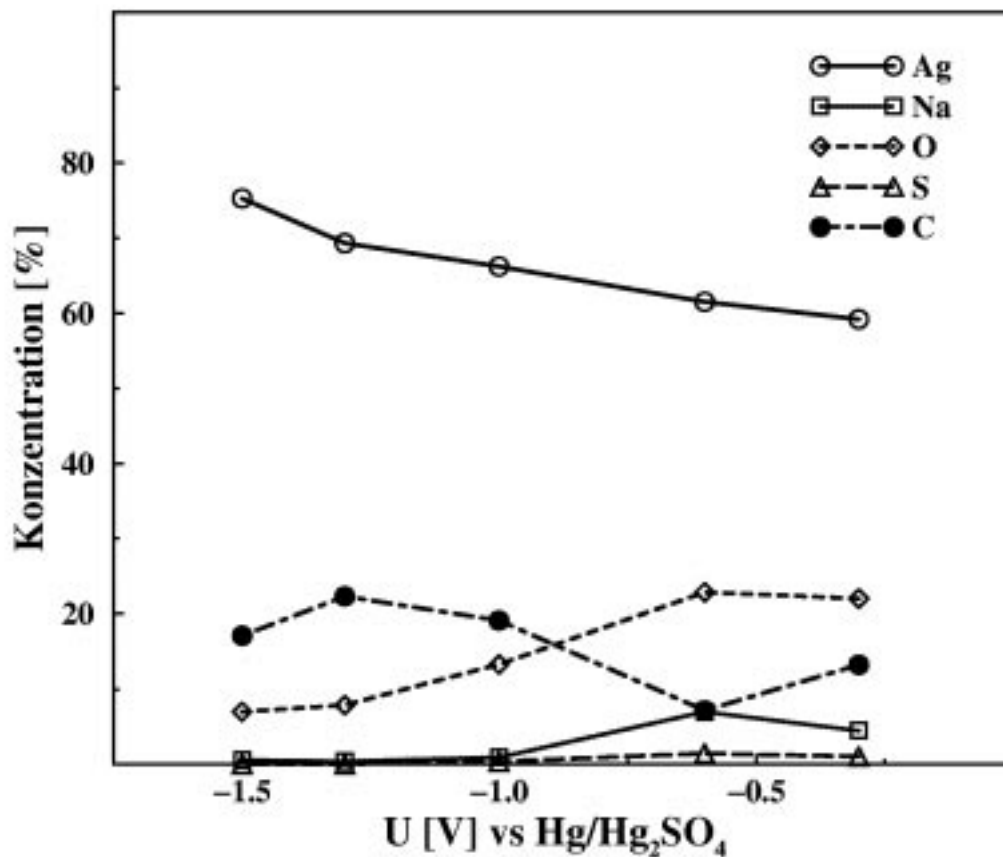


Fig.III.3.6: Die Konzentration der einzelnen Spezies auf der Ag(111)- Elektrode, die unter verschiedenen Potentialen herausgezogen wurde, gegen das Emersions- bzw. Polarisationspotential U . Die $S_2O_8^{2-}$ Elektrolytlösung war 10^{-3} M, pH 11.

und betrug durchschnittlich 15.9% ($\pm 5.8\%$). Das Kohlenstoff-Signal war nur bei einer Bindungsenergie von 284.6eV zu finden. Dies entspricht dem Signalbereich von Kohlenwasserstoffen zwischen 283.0eV und 285.0eV [68,69]. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Kohlenwasserstoffe aus einer Phase organischer Substanzen an der Grenzfläche Lösung/Ar-Atmosphäre stammen und sich erst während der Emersion auf der Doppelschicht anlagern. Die Doppelschicht selbst wird hierbei nicht beeinflußt. Das Schwefel-Signal trat erst positiv von -1.3V auf und war bei 168.0eV zu beobachten. Dies liegt im Bereich der für SO_4^{2-} typischen Werte zwischen 168.0eV und 171.0eV [68,69], so daß dieses Signal vermutlich SO_4^{2-} ist. Der Schwefel-Anteil war mit durchschnittlich 1.0% ($\pm 0.4\%$) sehr gering. Die Silber-

Konzentration nahm bei -1.5V beginnend hin zu anodischeren Werten von 75.79% zu 59.19% kontinuierlich ab. Eine direkte Aussage, über die potentialabhängige Änderung der Bindungsenergie läßt sich jedoch nicht treffen, da das Ag-Signal als Normierungsgröße diente. Natrium war in deutlichen Mengen erst positiv von -1.0V zu beobachten. Das Natrium-Signal war unabhängig vom Potential bei 1071.1eV zu finden und entspricht im Bindungsenergiebereich zwischen 1071.0eV und 1072.5eV einfach geladenem Na^+ [68,69]. Somit liegen die Na-Spezies wahrscheinlich in ionischer Form vor. Die Natrium-Konzentration betrug positiv von -1.0V im Durchschnitt 5.73% ($\pm 1.26\%$). Die Sauerstoff-Konzentration steigt dagegen aus dem Kathodischen kommend stetig von 6.99% auf 22.06% an. Das Sauerstoff-Signal zeigt von allen Spezies die interessantesten potentialabhängigen Eigenschaften (Fig.III.3.7). Bei Potentialen positiv von -1.3V befindet sich das Maximum des $\text{O}1\text{s}$ -Signals bei 531.6eV . Bei Potentialen positiv von -1.0V wächst eine zusätzliche Schulter bei 529.6eV heraus. Letztere spricht für metalloxidische O-Spezies, die allgemein in einem Spannungsintervall zwischen 528.5eV und 531.0eV zu finden sind [68,69]. Bei Spannungen negativ von -1.0V dagegen ist nur ein Maximum bei 530.9eV erkennbar.

Eine Zuweisung der $\text{O}1\text{s}$ -Intensitätsmaxima bei 531.6eV und 530.9eV zu O-haltigen Spezies ist jedoch nicht unmittelbar möglich, da aus der Breite der Peaks geschlossen werden kann, daß das $\text{O}1\text{s}$ -Signal von verschiedenen O-Spezies herrührt. Um dem Leser eine Übersicht über die bisher bekannten O-Spezies zu bieten, sind diese und die für sie typischen Bindungsenergien und Desorptionstemperaturen in Tab.III.3.2 aufgelistet.

Mit Hilfe einer $\text{O}1\text{s}$ -Peakzerlegung auf der Basis der Gauß-Funktion ist es möglich, eine Differenzierung zwischen einzelnen O-Spezies zu treffen. So wurde angenommen, daß sich das $\text{O}1\text{s}$ -Signal aus 5 verschiedenen O-Spezies zusammensetzt. Die gewählten Bindungsenergien lagen bei 529.6eV , 530.8eV , 531.5eV , 531.8eV und 532.8eV . Die Bindungsenergie von 531.5eV ist spezifisch für

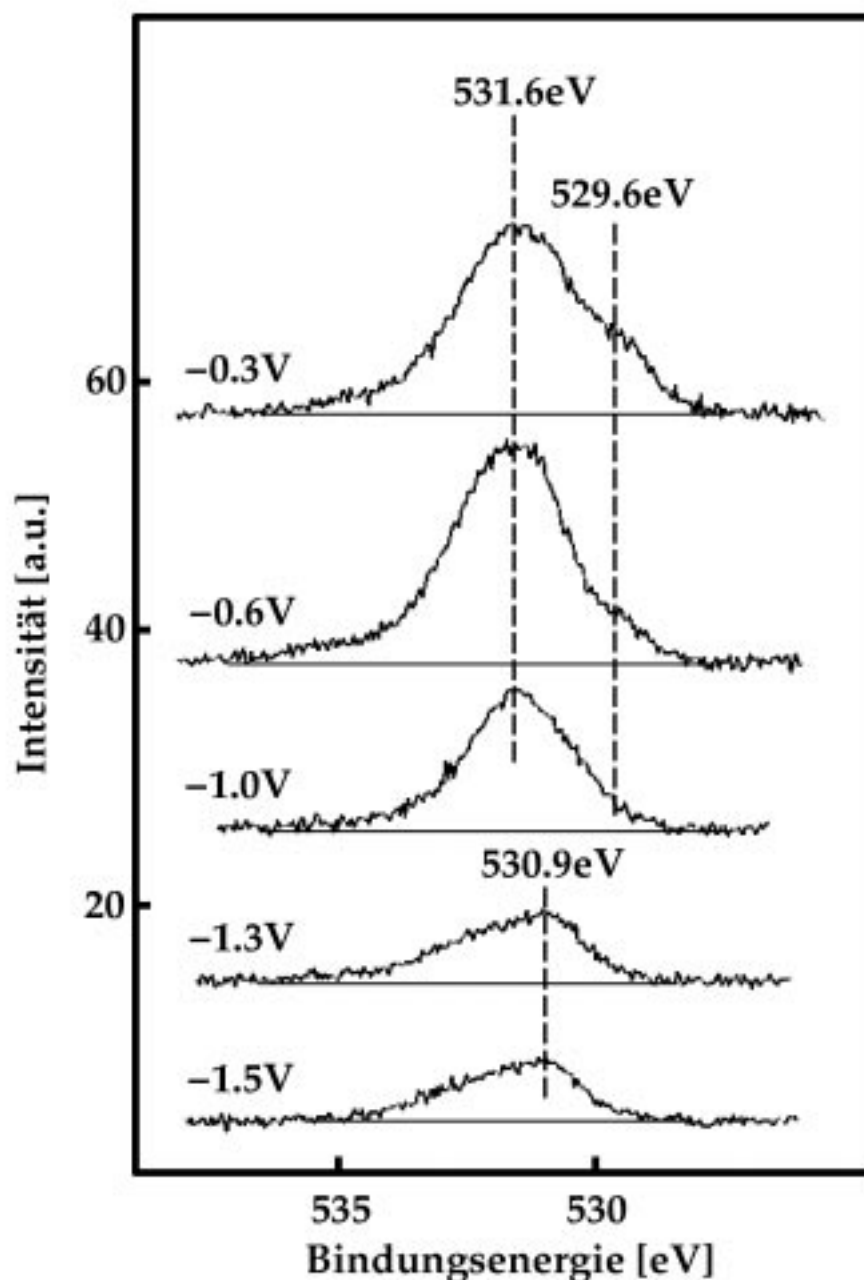


Fig.III.3.7: Aufgetragen ist das O1s-Spektrum der Ag(111) Elektrode, die bei unterschiedlichen Spannungen nach 5 minütiger Polarisation aus einer $10^{-3}M$ $S_2O_8^{2-}$ -Lösung mit pH 11 unter Potential entfernt wurde. Die horizontale Achse beschreibt die Bindungsenergie und die vertikale die Signalintensität.

Probe	O-Spezies	BE O1s [eV]	Position	Desorp.Tem. [K]	Ref.
Ag(110)	<i>Nukleophiler oder ionisch atomarer Sauerstoff</i>	528.1-528.3	Auf der Oberfläche adsorbiert bzw. in die oberen Substrat-Schichten eingelagert	565-605	[96]
Ag(111)		528.2		579	[97]
Ag(poly)		528.4		580	[95,98]
Ag(111)	<i>Oα oder elektro-philer Sauerstoff</i>	530.4-530.7	Auf der Oberfläche adsorbiert	620	[99,100,65]
Ag(poly)		530.5		820	[95,101]
Ag(poly)		529 \pm 0.4			[102]
Ag(111)	<i>Oβ</i>	530.3-530.7	In den Bulk eingelagert	880	[99,100,65]
Ag ₂ O		531.0			[105,106]
Ag(110)		530.0			[107]
Ag(111)	<i>Oγ</i>	529.0	Eine ungewöhnliche Phase von 2-dim. Ag ₂ O, eingelagert in die Ag-Schichten	~900	[99,100]
Ag(110)	<i>O_{2,ads}</i>	529.3	Auf der Oberfläche adsorbiert	187	[96]
Ag(poly)		532.0		<200	[102]
Ag(110)		532.0-532.5		~170	[107]
Ag(110)	<i>OH_{ads}</i>	531.7	Auf der Oberfläche adsorbiert	320	[107]
Ag(111)	<i>OH_{ads} bzw. OH⁻(ads.)</i>	531.6		~470	[65]
Ag(111)	<i>OHβ</i>	532.8	In den Bulk eingelagert	>750	[65]
Ag(110)	<i>H₂O</i>	533.5	Auf der Oberfläche	150	[107]
Ag(110)	<i>CO_{3,ads} (Karbonate)</i>	529.9	Auf der Oberfläche adsorbiert	475	[96]
Ag(111)		529.9		440	[96]
Ag(poly)		530.5		450-470	[101]
Ag(poly)		530.0		480	[103]
Ag(poly)	<i>Ag₂O</i>	528.9	Dicke Oxidschichten		[108]
Ag(110)	<i>Ag₂O</i>	529.6	~200ML Oxid	570	[109]
Ag ₂ O	<i>Ag₂O</i>	528.8		570-670	[105,106]
Ag(111)	<i>Oδ^-, $\delta \approx 2$</i>	529.5	Auf der Oberfläche adsorbiert	~470	[65]

Tab.III.3.2: Bindungsenergie vom O1s-Peak, Eigenschaften und Desorptionstemperaturen der verschiedenen an Ag auftretenden O-Spezies.

SO_4^{2-} und wurde in die Zerlegung nur dann mit einbezogen, wenn in dem $S2p$ -Signal als SO_4^{2-} identifizierbare Schwefel-Anteile auftraten. Ein Beispiel einer solchen Peakzerlegung ist in Fig.III.3.8 wiedergegeben.

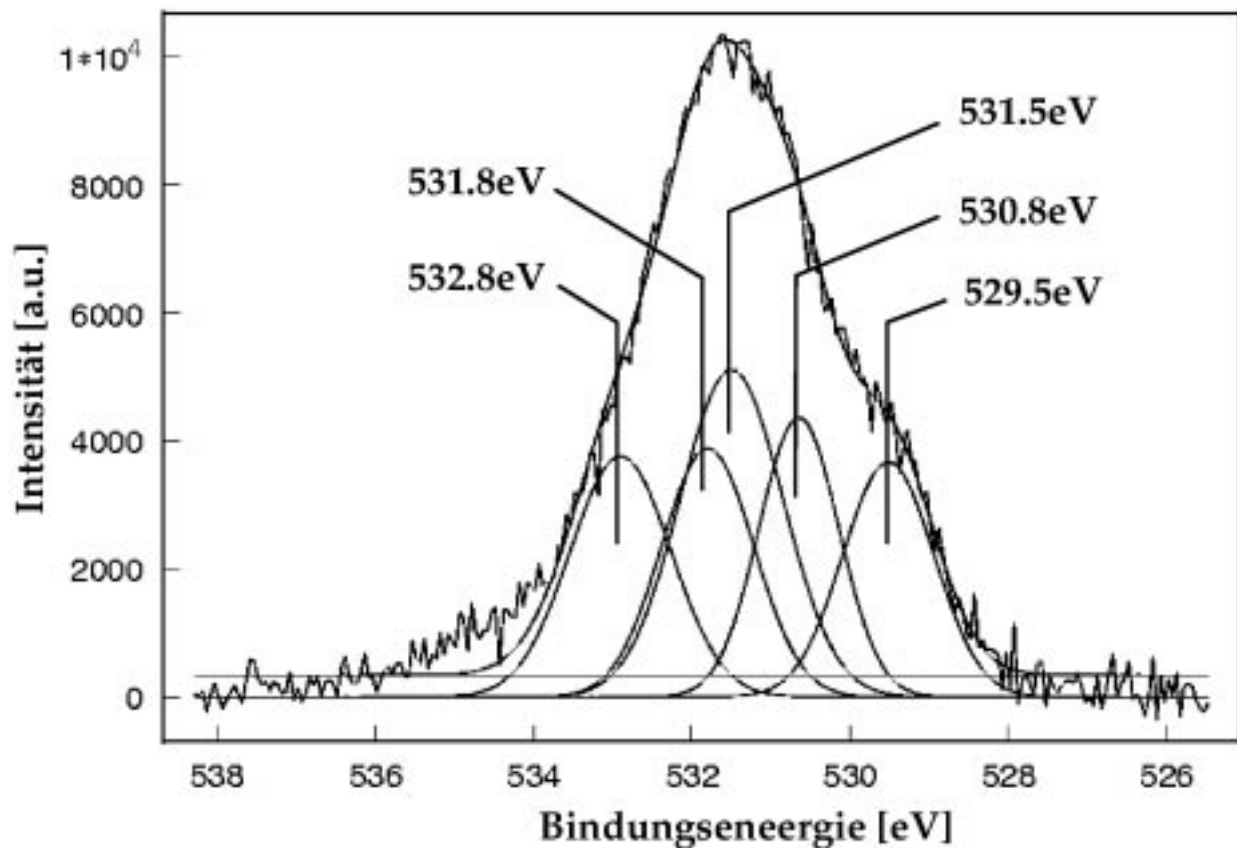


Fig.III.3.8: Zerlegung des $O1s$ -Peaks einer $Ag(111)$ -Elektrode, die 5 Minuten bei $+0.2V$ in einer $1mM S_2O_8^{2-}/pH 11$ Lösung polarisiert wurde, in Peaks bei $529.5eV$, $530.8eV$, $531.5eV$, $531.8eV$ und $523.8eV$. Die Fläche des Peaks bei $531.5eV$ entspricht dem SO_4^{2-} -Anteil im $S2p$ -Signal.

Ein Vergleich der Bindungsenergie von $529.6eV$ mit denen schon bekannter unterschiedlicher O -Spezies zeigt, daß es sich um nukleophilen oder ionisch atomaren Sauerstoff ($528.1eV - 528.3eV$), eine ungewöhnliche Phase von zweidimensionalem Ag_2O , das in die Ag -Schichten eingelagert ist und auch O_γ bezeichnet wird ($529.0eV$), adsorbiertes $O_{2,ads}$ ($529.0eV$), in elektrochemischen

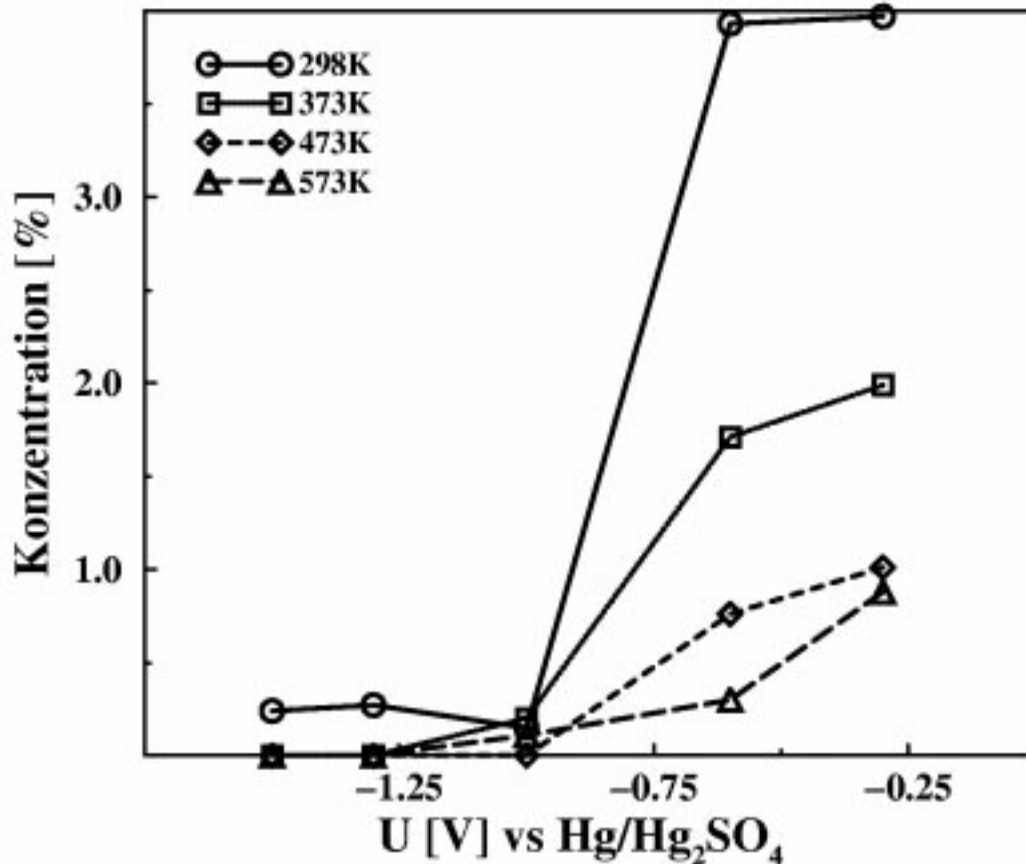


Fig.III.3.9: Die Konzentration der bei 529.6eV zu findenden O-Spezies bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen. Diese O-Spezies tritt nur bei Potentialen positiv von $-1.0V$ auf, und die Konzentration nimmt bei einer Temperaturerhöhung von 298K auf 473K von 3.95% ($\pm 0.02\%$) auf 0.89% ($\pm 0.18\%$) ab. Dies entspricht einer Abnahme von $\sim 77\%$.

Systemen auftretenden, oxidische Oberflächenspezies $O^{\delta-}$ (529.5eV) mit $\delta \approx 2$ oder Ag_2O (528.8eV – 529.6eV) handeln könnte. Um eine bessere Unterscheidung treffen zu können, wurde die thermische Stabilität der einzelnen Spezies untersucht. In Fig.III.3.9 ist die Konzentration des Peaks bei 529.6eV bei unterschiedlichen Potentialen und Temperaturen wiedergegeben. Diese O-Spezies tritt bei 298K und Potentialen positiv von $-1.0V$ mit einer Konzentration von 3.95% ($\pm 0.02\%$) auf, während ihr Anteil negativ von $-0.6V$ mit durchschnittlich 0.2% ($\pm 0.06\%$) vernachlässigbar gering ist. Eine Temperaturerhöhung von 298K auf 473K führt zu einer Konzentrationsabnahme positiv von $-1.0V$ von 3.95% ($\pm 0.02\%$) auf 0.89% ($\pm 0.18\%$). Dies entspricht einer Abnahme um $\sim 77\%$. Das Vorliegen von

nukleophilem oder ionisch atomarem Sauerstoff ist sehr unwahrscheinlich, da ionisch atomarer Sauerstoff in Elektrolytlösungen sich sofort in OH^- umwandeln würde. Die ungewöhnliche Phase von zweidimensionalem Ag_2O , das in die Ag-Schichten eingelagert ist und auch als O_γ bekannt ist, besitzt eine Desorptionstemperatur von $\sim 900K$. Diese liegt somit weit über dem Wert von $473K$. Adsorbiertes $O_{2,ads}$ weist dagegen eine viel zu niedrige Desorptionstemperatur von ungefähr $187K$ aus, und müßte somit bei Raumtemperatur schon längst nicht mehr auf der Oberfläche vorhanden sein. Ag_2O zeigt eine Desorptionstemperatur von $570K$, die $100K$ zu hoch ist. Weiter ist die Ag_2O -Bildung entsprechend der Nernst-Gleichung bei dem peroxodisulfathaltigen System mit pH 11 erst bei Emersionspotentialen positiv $-0.13V$ zu erwarten, doch lag der positivste gewählte Spannungswert bei $-0.3V$. Einzig $O^{\delta-}$ entspräche mit einer Desorptionstemperatur von $\sim 470K$ in seinem Verhalten am ehesten der bei $529.6eV$ auftretenden O -Spezies. So ist es durchaus wahrscheinlich, daß es sich bei der bei $529.6eV$ auftretenden O -Spezies um $O^{\delta-}$ handelt.

Die bei $530.8eV$ auftretenden O -Spezies korreliert in ihrer Bindungsenergie mit elektrophilem, an der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff O_α ($529.0eV - 530.7eV$), in den Ag-Bulk eingeschlossener Sauerstoff O_β ($530.0eV - 531.0eV$) und an der Oberfläche adsorbierten Karbonaten ($529.9eV - 530.5eV$). Auch hier ist eine direkte Unterscheidung anhand der Bindungsenergien nicht möglich. Eine Studie der thermischen Stabilität der O -Spezies bei $530.8eV$ zeigt eine Abnahme der Konzentration bei Temperaturerhöhungen (Fig.III.3.10). Bei Raumtemperaturen ist eine potentialabhängige stetige Zunahme von 2.99% bei $-1.5V$ auf 5.16% bei $-0.6V$ gefolgt von einem Absinken auf 3.4% bei $-0.3V$ festzustellen. Im Falle einer Temperaturerhöhung von $298K$ auf $373K$ sinkt die Konzentration dieser O -Spezies auf Werte zwischen 1.13% und 2.26% . Ein Konzentrationsmaximum bei $-0.6V$ tritt nun nicht mehr auf. Im Falle einer weiteren Temperaturerhöhung auf $473K$ erreicht die Konzentration einen bei allen Potentialen sehr geringen, durchschnittlichen Wert

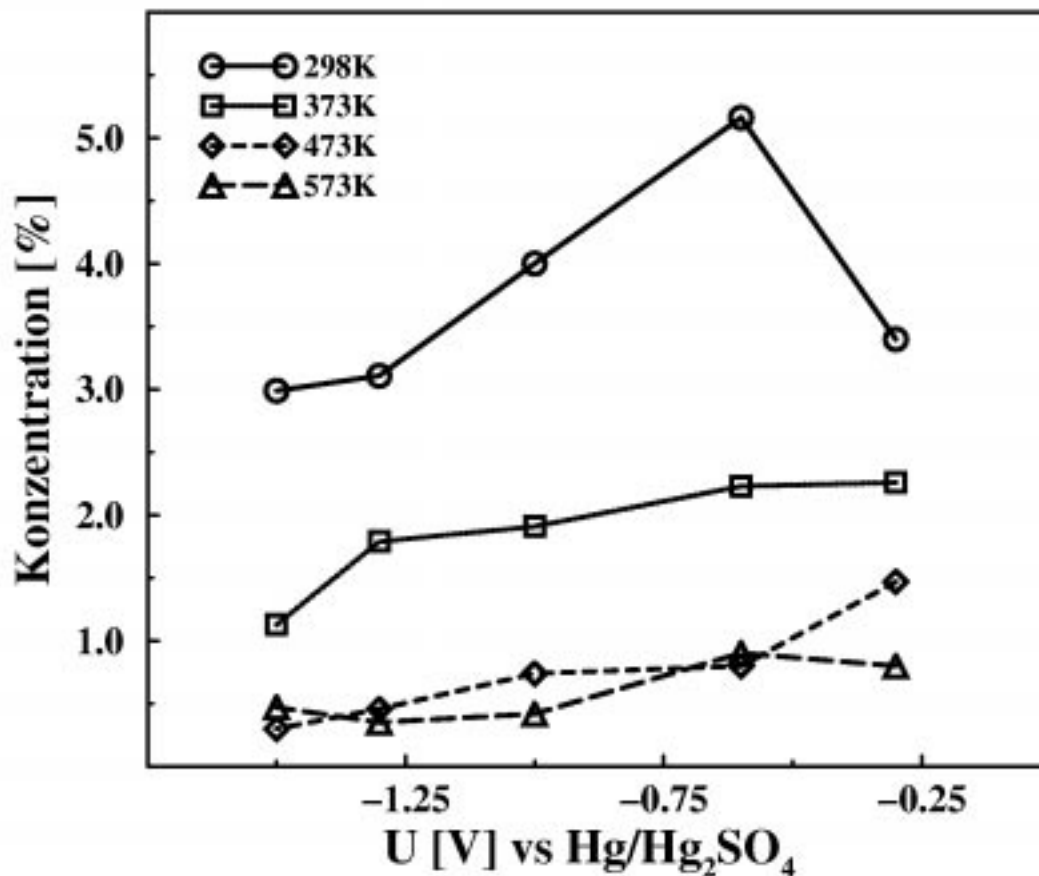


Fig.III.3.10: Konzentration der bei 530.8eV zu findenden O-Spezies in Abhängigkeit von Potential und Temperatur. Bei Raumtemperatur ist ein Maximum dieser Spezies bei $-0.6V$ zu erkennen. Der Konzentrationsanteil dieser O-Spezies nimmt mit zunehmender Temperatur drastisch ab.

von 0.75% ($\pm 0.45\%$). Bei 573K tritt keine wesentliche Änderung auf. Das thermische Verhalten dieser Spezies offenbart eine deutliche Korrelation der Desorptionstemperatur ($\sim 473K$) mit der von Karbonaten (440K - 480K). Doch ist das Vorliegen dieser Spezies auszuschließen, da das $C1s$ -Spektrum kein Kohlenstoff-Signal mit den für Karbonate typischen Bindungsenergien zwischen 289eV und 291.5eV zeigte. Elektrophiler, an der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff O_{α} besitzt eine thermische Stabilität bis zu 620K, und in den Ag-Bulk eingeschlossener Sauerstoff O_{β} desorbiert erst bei Temperaturen von 880K. Es könnte durchaus sein, daß die Konzentrationsabnahme der bei 530.8eV auftretenden Spezies bis zu Temperaturen von 473K auf O_{α} und die bei höheren Temperaturen relativ konstante

Konzentration von 0.75% ($\pm 0.45\%$) auf O_{β} zurückzuführen ist, so daß sich das Signal bei 530.8eV aus beiden O-Spezies, also $O_{\beta}+O_{\alpha}$, zusammensetzt.

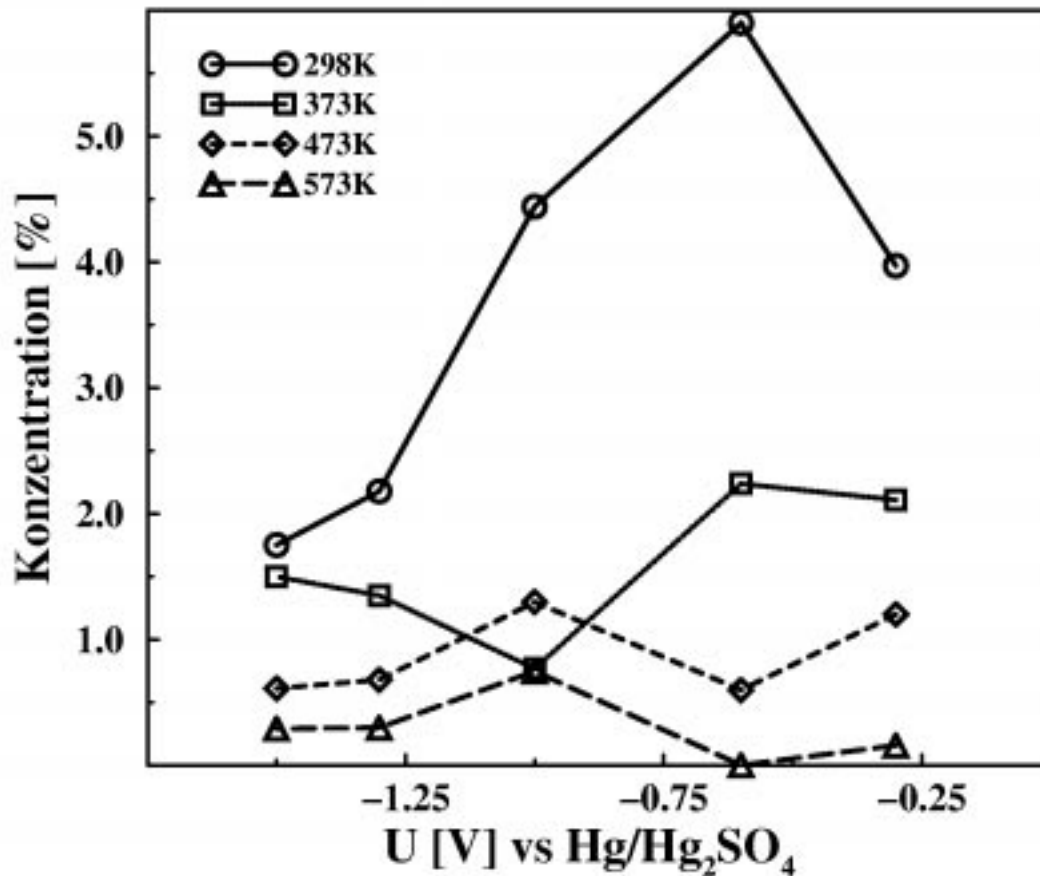


Fig.III.3.11: Konzentration der bei 531.8eV auftretenden O-Spezies als Funktion des Potentials und der Temperatur. Diese O-Spezies zeigt ein Konzentrationsmaximum bei -0.6V. Die Konzentration schwankt bei höheren Temperaturen bezogen auf das Potential, nimmt aber durchschnittlich mit zunehmender Temperatur ab.

Die Bindungsenergie des bei 531.8eV auftretenden Peaks korreliert nur mit zwei bekannten O-Spezies, und zwar OH_{ads} und spezifisch adsorbiertem OH^- (~531.7eV). OH_{ads} ist thermisch bis zu ~320K und spezifisch adsorbiertes OH^- bis zu ~473K stabil. Eine Untersuchung der hier auftretenden O-Spezies zeigt folgendes temperaturabhängiges Verhalten (Fig.III.3.11): Bei Raumtemperatur steigt die Konzentration aus dem Kathodischen kommend von 1.75% bei -1.5V auf 5.9% bei

-0.6V an und fällt bei dem anodischen Wert von -0.3V wieder auf 3.97% ab. Bei einer Temperaturerhöhung auf 373K verschwindet dieses Maximum und die stark schwankende Konzentration erreicht einen Wert von durchschnittlich 1.59% ($\pm 0.6\%$). Bei 473K beträgt die Konzentration 0.88% ($\pm 0.34\%$) und bei 573K 0.3% ($\pm 0.28\%$). Ein Teil dieser Spezies desorbiert also unterhalb von 473K. Da die in dieser Arbeit auftretenden O-Spezies aber erst bei 473K weitgehend desorbiert ist, handelt es sich wahrscheinlich um spezifisch adsorbiertes OH^- .

Nahe der Bindungsenergie von 532.9eV treten nur in Ag-Bulk eingeschlossenes $OH\beta$ (532.8eV) und H_2O (533.5eV) auf. Für eine Unterscheidung zwischen diesen Spezies bietet sich wieder eine Betrachtung des temperaturabhängigen Verhaltens an (Fig.III.3.12). Die Spezies bei 532.9eV zeigt bei Raumtemperatur aus dem Kathodischen kommend einen leichten Anstieg von 2.01% bei -1.5V auf 2.71% bei -1.0V. Ein Konzentrationsmaximum von 9.84% ist bei -0.6V zu beobachten. Bei -0.3V beträgt die Konzentration dagegen nur noch 4.41%. Im Falle einer Temperaturerhöhung auf 373K sinkt dieses Maximum auf 5.2% ab. Die anderen potentialabhängigen Konzentrationen bleiben jedoch weitgehend unbeeinflusst. Auch weitere Temperaturerhöhungen haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Konzentrationsverteilung. Deutlich ist bei allen Temperaturen (außer 298K) ein stufenförmiger Anstieg der Konzentration von 1.57% ($\pm 0.65\%$) negativ von -0.6V auf durchschnittlich 5.19% ($\pm 0.54\%$) bei -0.6V und -0.3V zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß die O-Spezies bevorzugt bei Potentialen positiver als -1.0V gebildet werden. Von den beiden möglichen O-Spezies zeigt einzig $OH\beta$ eine so hohe thermische Stabilität ($\sim 750K$). H_2O desorbiert dagegen schon bei 373K. Die drastische Abnahme der Konzentration bei -0.6V im Falle einer Temperaturänderung von 298K auf 373K deutet auf das Vorhandensein von H_2O hin. In diesem Fall ist wahrscheinlich ein nasses Herausziehen der Elektrode dafür verantwortlich. Somit handelt es sich bei der O-Spezies mit einer Bindungsenergie von 532.9eV vermutlich um $OH\beta$.

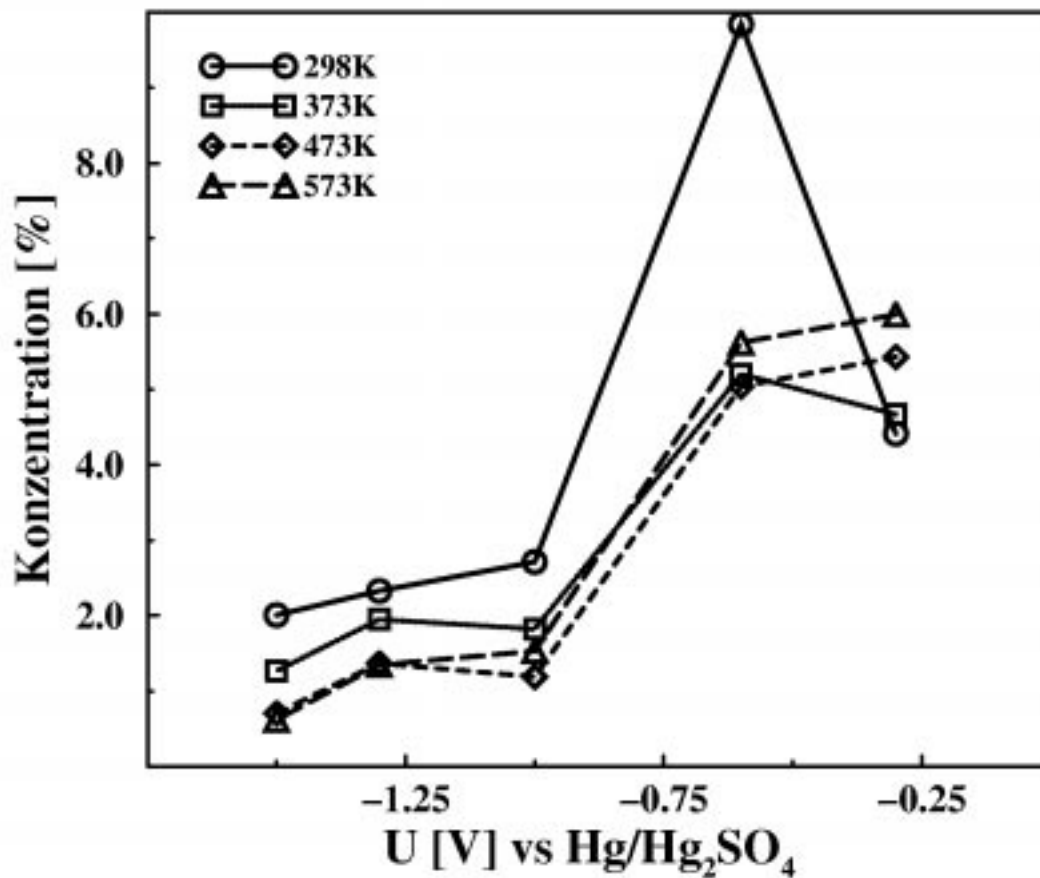


Fig.III.3.12: Die Konzentration der bei einer Bindungsenergie von 532.8eV zu findenden O-Spezies in Abhängigkeit von Temperatur und Potential. Deutlich erkennbar ist die erhöhte Konzentration bei -0.6V. Die Konzentrationen sind bei allen Temperaturen weitestgehend konstant (abgesehen von dem Konzentrationsmaximum bei 298K).

Es gilt festzuhalten, daß sich das $O1s$ -Signal wahrscheinlich aus $O^{\delta-}$, $O_{\alpha+O\beta}$, OH^- , $OH\beta$ und SO_4^{2-} zusammensetzt (bei -0.1V tritt zusätzlich noch H_2O auf). Die Konzentrationsverteilung aller dieser Spezies (außer SO_4^{2-}) bei Raumtemperatur ist in Abhängigkeit vom Potential in Fig.III.3.13 wiedergegeben. Auffällig ist die Korrelation zwischen dem potentialabhängigen Verhalten von $O^{\delta-}$ und $OH\beta$. Beide

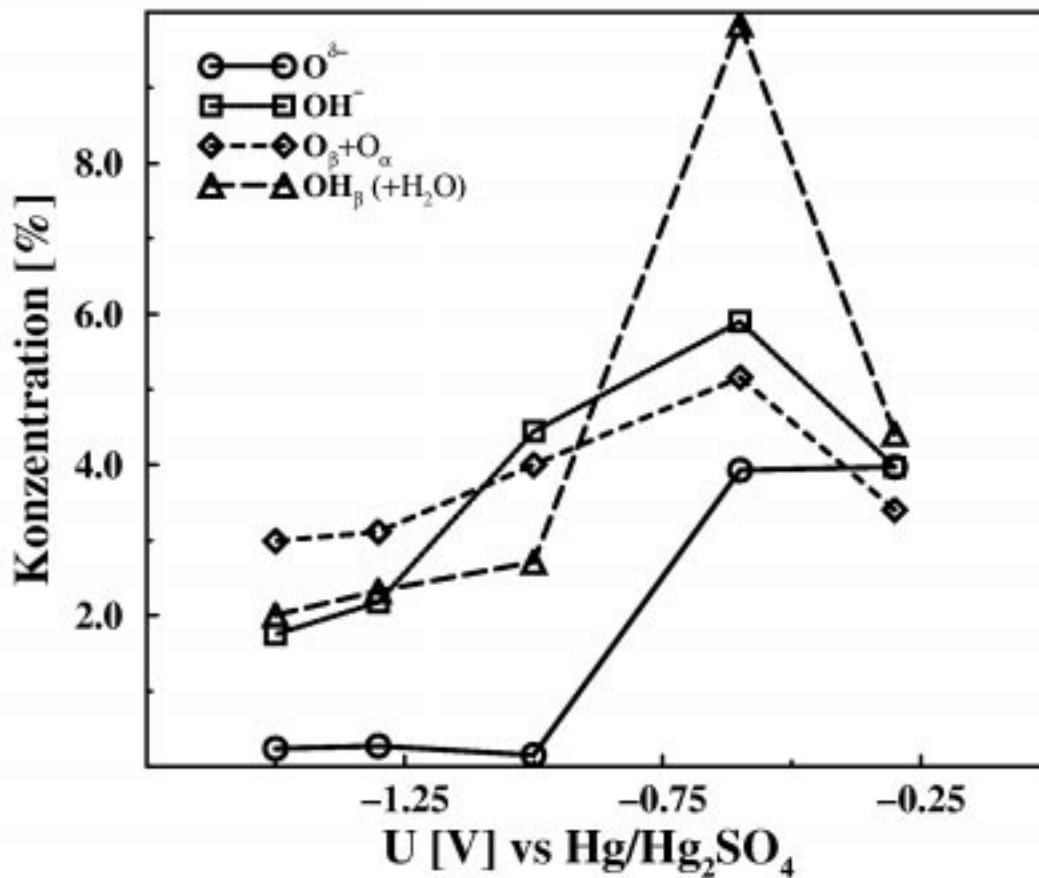


Fig.III.3.13: Die Konzentrationen der unterschiedlichen O-Spezies als Funktion des Emersionspotentials. $O^{\delta-}$ tritt erst positiv von $-1.0V$ in höheren Konzentrationen auf. Die Konzentrationen aller anderen O-Spezies steigen aus dem Kathodischen kommend stetig bis zu $-0.6V$ an, erreichen an diesem Wert ihr Maximum und nehmen bei positiveren Potentialen wieder ab.

Spezies weisen erst positiv von $-1.0V$ eine erhöhte und relativ konstante Konzentration aus (Die hohe Konzentration von OH_{β} bei $-0.6V$ ist auf H_2O zurückzuführen. Ein besserer Vergleich bietet Fig.III.3.12). Dies deutet darauf hin, daß die Bildung von $O^{\delta-}$ an die Bildung von OH_{β} gekoppelt ist. Eine weitere Auffälligkeit ist, daß sowohl die Konzentrationen von spezifisch adsorbierten OH^- als auch von $O_{\alpha}+O_{\beta}$ aus dem Kathodischen kommend bis zu $-0.6V$ ansteigen, dort ihr Maximum besitzen und bei $-0.3V$ wieder abfallen. Vielleicht ist die Existenz von

spezifisch adsorbiertem OH^- mit der Existenz von $O_{\alpha+O\beta}$ verbunden. Weitere Schlüsse lassen sich aus diesen Ergebnissen nicht ziehen.

Vernachlässigt man die Kohlenwasserstoffe, die vermutlich erst nach dem Emersionsprozeß auf die Elektrode gelangen, so zeigt die XPS-Studie folgende Spezies: Na^+ , SO_4^{2-} , $O^{\delta-}$, OH^- , $OH\beta$ und $O\beta+O\alpha$. Da sich die Fragestellung dieses Abschnittes mit dem Ursprung der bei peroxodisulfathaltigen basischen und sulfathaltigen basischen Systemen beobachteten SP-Resonanzänderung beschäftigt und die Veränderung der SP-Resonanz im wesentlichen von Oberflächenspezies hervorgerufen wird, sollen diese im folgenden noch einmal näher betrachtet werden. Unter der Voraussetzung, daß die Oberflächenspezies gleichmäßig auf der Elektrode verteilt sind, kann man ihre Bedeckung über den Bukhtiarov-Ansatz berechnen. Der Bukhtiarov-Ansatz geht davon aus, daß die Konzentrationsanteile von sich auf der Oberfläche befindlichen Spezies $c(X)$ auf die Ag -Konzentration $c(Ag)$ normiert werden können [95]:

$$N(X) = \frac{c(X)}{c(Ag)} \cdot 7.77 \text{ nmol} / \text{cm}^2 \quad (\text{III.3.2})$$

Die Bedeckung $N(X)$ kann auf die Anzahl der Ag -Atome in der obersten Lage ($2.29 \text{ nmol}/\text{cm}^2$) normiert werden. In einem solchen Fall spricht man von der Bedeckung $\Theta(X)$ in der Einheit Monolagen. Eine Auftragung der Konzentration der Oberflächenspezies ist in Fig.III.3.14 zu sehen.

Deutlich ist die Zunahme der $\Theta(Na^+)$ positiv von $-1.0V$ zu beobachten. Die Bedeckung steigt von durchschnittlich 0.03 ML ($\pm 0.02 \text{ ML}$) auf 0.38 ML bei $-0.6V$ an und sinkt auf 0.26 ML bei $-0.3V$ wieder ab. Dies ist zunächst erstaunlich, da man mit positiver werdendem Potential eine Abnahme von Na^+ in der Doppelschicht

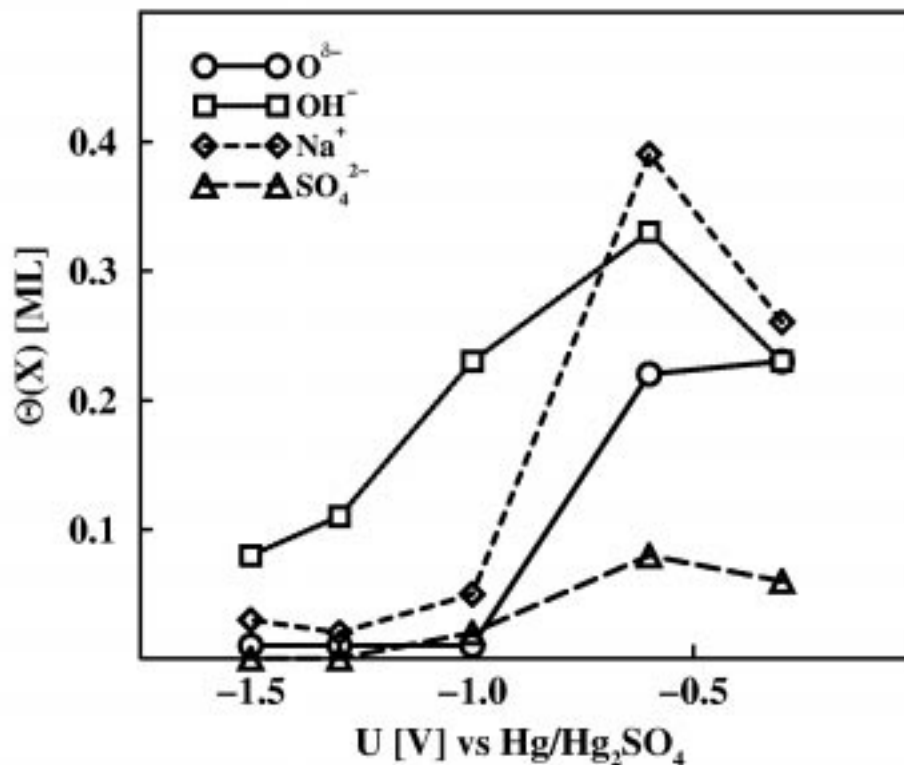


Fig.III.3.14: Die Bedeckungen $\Theta(O^{\delta-})$, $\Theta(OH^-)$, $\Theta(Na^+)$ und $\Theta(SO_4^{2-})$ gegen das Emersionspotential U . Die Bedeckungen von SO_4^{2-} , Na^+ und OH^- zeigen ein ähnliches Verhalten: Eine stetige Bedeckungszunahme aus dem Kathodischen kommend, ein Bedeckungsmaximum bei $-0.6V$ und eine Abnahme bei $-0.3V$. Die Bedeckung mit SO_4^{2-} ist sehr gering.

erwartet. Eine Zunahme von Na^+ mit positiveren Potential wurde aber auch von Hecht et al. [132-134] in basischen perchlorat- bzw. bromidhaltigen Systemen und von Savinova et al. [66,67] im basischen Fluoridsystem gefunden und auf einen Ausgleich des durch spezifische Adsorption von Anionen hervorgerufenen Ladungsungleichgewichtes vor der Elektrode zurückgeführt. Wahrscheinlich ist die Zunahme der Na^+ -Konzentration im hier untersuchten basischen Peroxodisulfatsystem gleichen Ursprungs. Die deutliche Erhöhung der Na^+ -Bedeckung bei $-0.6V$ kann durch das beim nassen Herausziehen verbleibenden Restelektrolyten stammen.

Eine Sulfat-Bedeckung $\Theta(SO_4^{2-})$ ist erst positiv von $-1.3V$ zu beobachten. Die Bedeckung steigt auf 0.08 ML bei $-0.6V$ an und sinkt auf 0.06 ML bei $-0.3V$ ab. Wahrscheinlich stammt das SO_4^{2-} von dem $S_2O_8^{2-}$, das nur $1nm$ vor der Elektrode reduziert wird. Eine SP-Resonanzänderung ist schon positiv von $-1.6V$ zu beobachten, während SO_4^{2-} erst bei einer Spannung von $-1.0V$ nachzuweisen ist, so daß die SP-Resonanzänderung nicht auf der spezifischen Adsorption von SO_4^{2-} beruht. Theoretisch wäre es auch denkbar, daß das SO_4^{2-} erst nach der Emersion aus $S_2O_8^{2-}$ durch gleichzeitige Oxidation von Ag zu Ag_2O gebildet wird. Dies könnte die gewonnenen Ergebnisse verfälschen. Ein Vergleich der durchschnittlichen O^δ -Bedeckung von 0.22 ML (± 0.01 ML) positiv von $-1.0V$ mit der von SO_4^{2-} (0.07 ML (± 0.01 ML)) zeigt, daß in einem solchen Falle höchstens 11.77% der O^δ -Spezies als Ag_2O vorlägen. Dies hätte also keinen wesentlichen Einfluß auf die potentialabhängige Bildung der O^δ -Spezies.

Die Bedeckung der Oberfläche mit spezifisch adsorbiertem OH^- setzt schon bei $-1.5V$ mit 0.08 ML ein, steigt auf 0.32 ML bei $-0.6V$ an und sinkt bei $-0.3V$ auf 0.23 ML wieder ab. Spezifisch adsorbiertes OH^- zeigt bei Potentialen negativ von $-1.0V$ als einziges Anion eine erhöhte Bedeckung, und der stetige Anstieg bis hin zu $-0.6V$ steht in sehr guter Korrelation mit der beobachteten Änderung der SP-Resonanz positiv des Grenzpotentials von $-1.6V$ (Bereiche II, III und IV, Fig.III.3.1). Dies unterstützt die Vermutung, daß die Änderung der SP-Resonanz in peroxodisulfathaltigen basischen Systemen vor allem auf der spezifischen Adsorption von OH^- beruht. Bei positiveren Potentialen, so die Überlegungen, setze die Bildung oxidischer Spezies ein. Dies korreliert klar mit der erhöhten O^δ -Bedeckung bei $-0.6V$ und $-0.3V$ von durchschnittlich 0.22 ML (± 0.01 ML).

Eine weiterer, die bisherigen Überlegungen verstärkender Aspekt ist die Betrachtung der aus den Bedeckungen ableitbaren Ladungsbilanz $\sum n \cdot N(X)$. Das aus der Ladungsbilanz hervorgehende Nullladungspotential müßte theoretisch negativer

bzw. gleich dem aus den SP-Resonanzstudien hervorgehenden Grenzpotential von -1.6V sein.

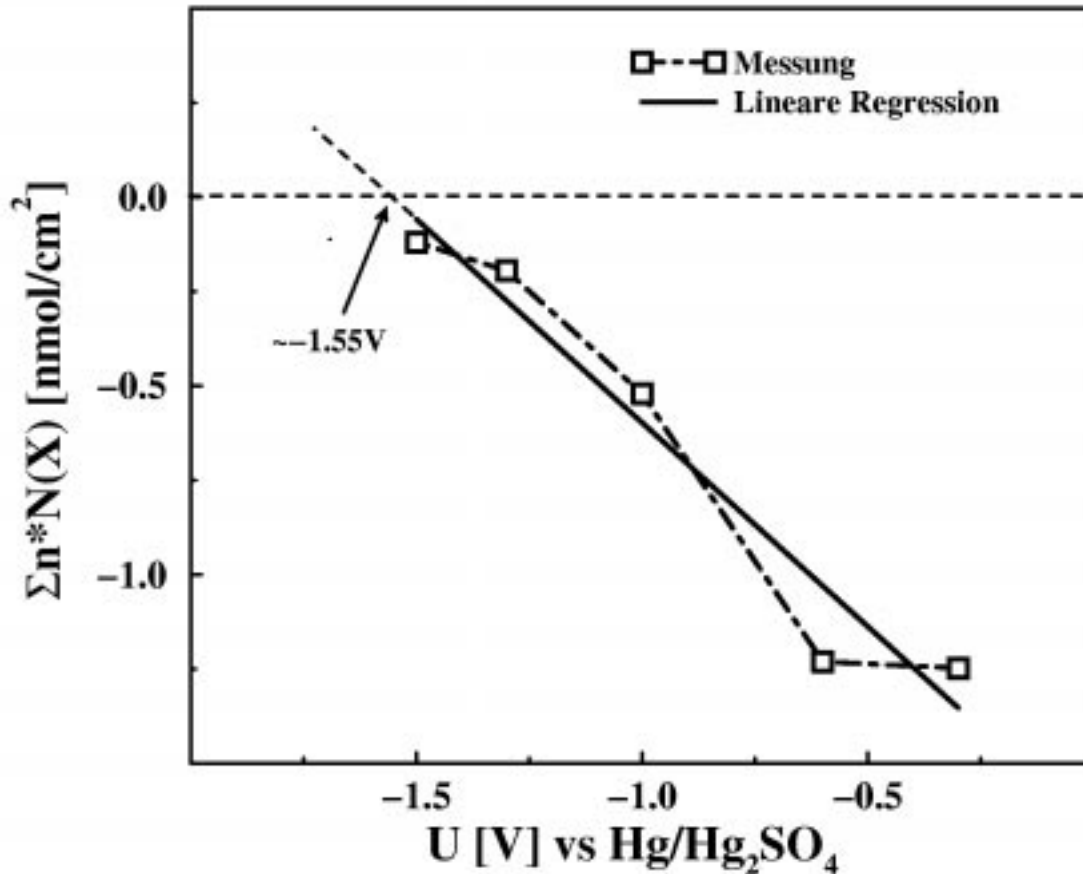


Fig.III.3.15: Aufgetragen ist die Ladungsbilanz $\sum n \cdot N(X)$ gegen das Potential U . Die Extrapolation der durch lineare Regression gewonnenen Ladungsbilanzgeraden weist ein Nullladungspotential bei $-1.55V$ für das System $Ag(111)/S_2O_8^{2-}/pH\ 11$ aus.

Die Ladungsbilanz $\sum n \cdot N(X)$ entsprechend der Formel:

$$\sum n \cdot N(X) = N(Na^+) - N(OH^-) - \delta \cdot N(O^{\delta-}) - 2 \cdot N(SO_4^{2-}) \quad (III.3.3)$$

ist in Fig.III.3.15 dargestellt. Wie bei Savinova et al. [67] wurde $\delta=2$ gewählt. Die Extrapolation der durch lineare Regression gewonnenen Ladungsbilanzgeraden weist ein Nullladungspotential bei $-1.55V$ ($\pm 0.36V$) für das $Ag(111)/S_2O_8^{2-}/pH\ 11$

System aus. Dies liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Studie der SP-Resonanzverschiebung hervorgehenden Grenzpotential von -1.6V .

Inwiefern ist aber der in der SP-Resonanzstudie gezogene Vergleich zwischen dem qualitativen Verhalten des peroxodisulfathaltigen basischen Systems mit dem sulfathaltigen basischen System gerechtfertigt? Zeigt das Sulfatsystem ebenfalls die Bildung von $O\delta^-$ und spezifisch adsorbierten OH^- ? Zur Klärung dieser Fragen wurde eine XPS-Studie des Systems $Ag(111)/SO_4^{2-}/pH\ 11$ durchgeführt.

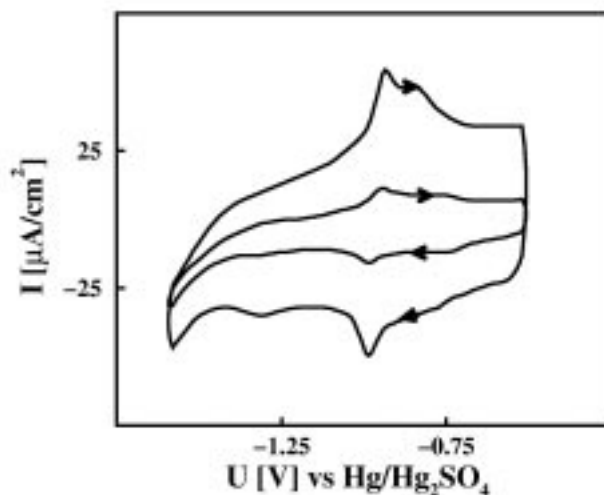


Fig.III.3.16: Aufgetragen ist die Stromdichte I gegen die Spannung U für das System $Ag(111)/SO_4^{2-}/pH\ 11$. Die SO_4^{2-} Konzentration betrug 10^{-2}M . Die innere Kurve wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50mV/s und die äußere mit 200mV/s aufgezeichnet. Deutlich erkennbar ist ein Peakpaar.

Das CV des Systems $Ag(111)/SO_4^{2-}/pH\ 11$ zeigt bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit (50mV/s) auf dem kathodischen Ast einen Peak bei -0.98V sowie eine Schulter im Bereich von -0.79V bis zu -0.94V (Fig.III.3.16). Auf dem anodischen Ast sind die entsprechenden Peaks leicht zu positiveren Werten hin verschoben (Peak: -0.89V ; Schulter: -0.70V bis -0.85V). Bei schnellerer Vorschubgeschwindigkeit (200mV/s) ist ein weiterer Peak auf dem kathodischen Ast bei -1.35V zu sehen. Die Ladungsströme unter dem Peakpaar und der zugehörigen

Schulter betragen jeweils ca. $10.8\text{mC}/\text{cm}^2$. Diese Daten stimmen im wesentlichen mit denen der SP-Studie für das System $\text{Ag}(\text{poly})/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ überein.

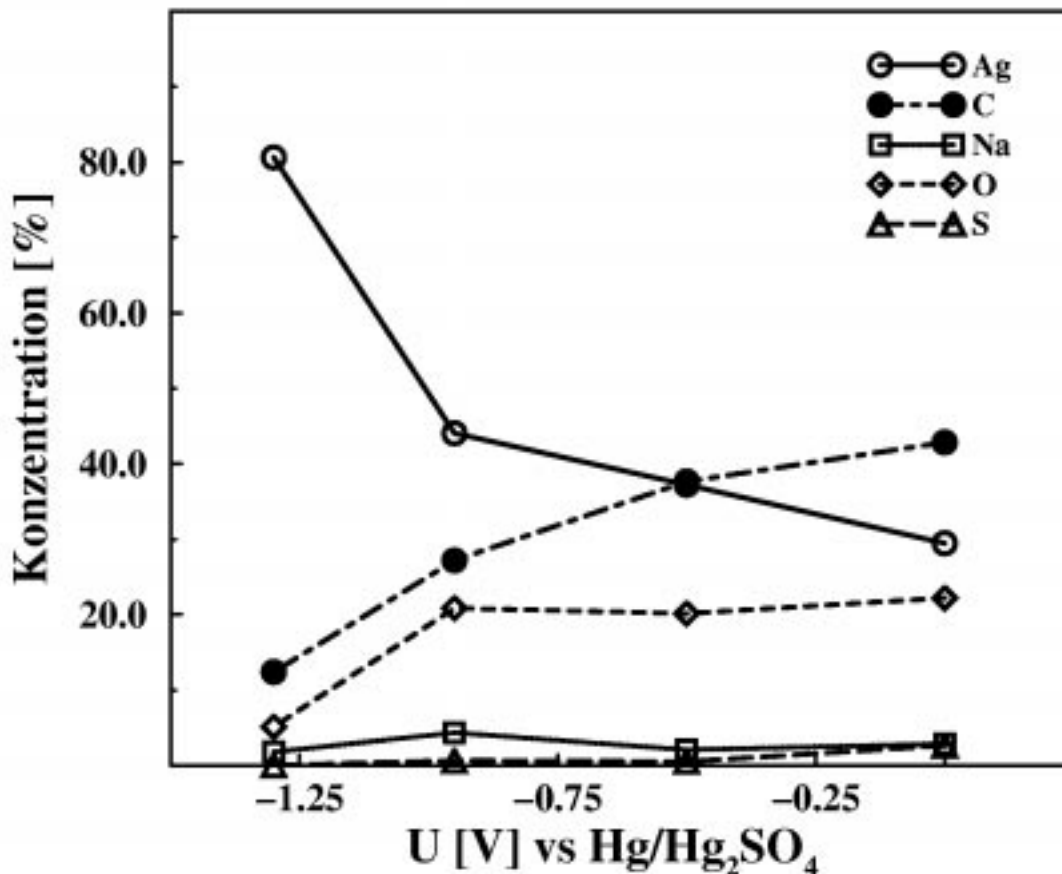


Fig.III.3.17: Die Konzentration der unterschiedlichen Spezies auf der $\text{Ag}(111)$ -Elektrode nach der Emersion unter bestimmten Potentialen aus einer $10^{-2}\text{ M SO}_4^{2-}$ Lösung mit $\text{pH } 11$ als Funktion des Potentials.

Die XPS-Gesamtspektren der $\text{Ag}(111)$ -Elektrode, die bei unterschiedlichen Potentialen jeweils 5 Minuten in dem System $\text{Ag}(111)/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ polarisiert wurde, weisen zu unterschiedlichen Anteilen Silber, Kohlenstoff, Natrium, Schwefel und Sauerstoff auf (Fig.III.3.17). Die Bindungsenergie des $\text{C } 1s$ -Signals lag bei allen Spannungen bei 284.7eV . Dies liegt im Bereich der Kohlenwasserstoffe zwischen 283.0eV und 285.0eV [68,69]. Somit ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich, wie schon bei dem $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -System diskutiert, um Kohlenwasserstoffe handelt, die sich bei der Emersion der Elektrode anlagern. Eine weitere Spezies ist Natrium. Die Natrium-

Konzentration ist mit durchschnittlich 2.34% ($\pm 0.41\%$) relativ konstant. Da das Natrium-Signal immer bei 1072.3eV auftrat, und dies im für Na^+ typischen Bindungsenergiebereich zwischen 1071.0eV und 1072.5eV [68,69] liegt, handelt es sich vermutlich um Na^+ . Das Schwefel-Signal im $S2p$ -Spektrum zeigte erst bei Potentialen positiv von $-1.3V$ das Vorhandensein von Schwefel-Spezies an. Es war kein potentialabhängiger stetiger Anstieg festzustellen. Die durchschnittliche Schwefel-Konzentration betrug 1.47% ($\pm 1.08\%$). Das Schwefel-Signal war bei einer Bindungsenergie von 169.5eV zu beobachten. Dies entspricht dem Bindungsenergiebereich von SO_4^{2-} , der allgemein zwischen 168.0eV und 171.0eV zu finden ist [68,69]. Das Ag-Signal diente wie bei der Untersuchung des $Ag(111)/S_2O_8^{2-}/pH 11$ Systems als Normierungsgröße, so daß keinerlei Aussage über eine potentialabhängige Verschiebung der Signal-Position zu treffen ist. Die Sauerstoff-Konzentration besitzt einzig bei $-1.3V$ einen Wert von 5.11%. Sonst ist sie mit durchschnittlich 22.2% ($\pm 1.03\%$) konstant. Wie bei dem peroxodisulfathaltigen basischen System zeigt sie die interessantesten potentialabhängigen Änderungen der Bindungsenergien. Bei Potentialen positiv von $-0.95V$ tritt in dem $O1s$ -Spektrum ein Peak bei 532.4eV und eine Schulter bei 529.5eV auf (Fig.III.3.18). Die Intensität der Schulter nimmt von 0.0V beginnend hin zu $-0.95V$ ab. Bei $-1.3V$ ist im Sauerstoff-Spektrum einzig ein Peak bei 531.3eV zu beobachten.

Da der $O1s$ -Peak wie bei dem peroxodisulfathaltigen System über einen Bindungsenergiebereich von ungefähr 534.0eV bis hin zu 528.0eV reicht und es eine Vielzahl von möglichen O-Spezies gibt, erschien eine $O1s$ -Peakzerlegung auf der Basis der Gauß-Funktion sinnvoll. Wieder wurden zwischen dem $OH\beta$ bei 532.9eV, dem OH^- bei 531.7eV, dem $O\beta+O\alpha$ bei 530.7eV und dem $O\delta^-$ bei 529.5eV differenziert. Da ein Emersionspotential in diesem System mit 0.0V positiv des Nernstpotentials der Bildung von Ag_2O ($E=-0.131V$) lag, wurde angenommen, daß sich hierbei das Signal von 529.5eV aus $O\delta^-$ und Ag_2O zusammensetzt. Im Falle des Vorhandenseins von Schwefelanteilen floß in die $O1s$ -Peakzerlegung zusätzlich der adäquate SO_4^{2-} -Anteil bei 531.5eV mit ein. Die daraus resultierenden

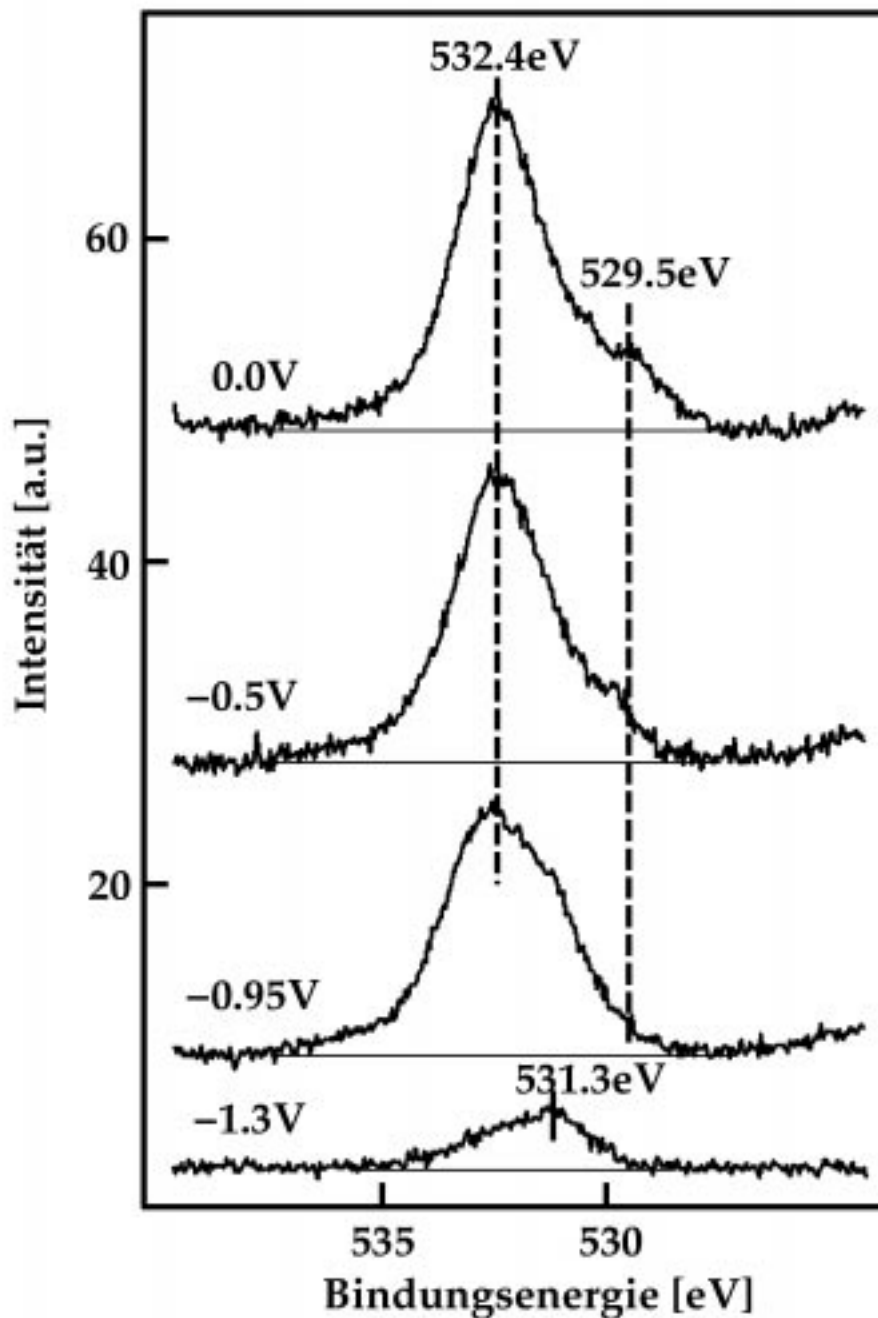


Fig.III.3.18: Aufgetragen ist das O1s-Spektrum der Ag(111)-Elektrode, die bei unterschiedlichen Potentialen nach 5 minütiger Polarisation aus einer $10^{-2}\text{M SO}_4^{2-}$ Lösung (pH 11) unter Potential herausgezogen wurde. Die horizontale Achse beschreibt die Bindungsenergie und die vertikale die Signalintensität. Deutlich erkennbar ist das Verschwinden der Schulter bei 529.5eV negativ des Emersionspotentials von -0.95V . Bei -1.3V tritt ein Peak bei 531.1eV auf.

Konzentrationen der einzelnen O-Spezies als Funktion des Potentials U sind in Fig.III.3.19 aufgetragen.

Positiv von -1.3V ist eine stetige Zunahme der $O^{\delta-}$ -Konzentration festzustellen (Fig.III.3.19). Bei 0.0V setzt sich der höchste Konzentrationswert mit 2.46% aus Ag_2O und $O^{\delta-}$ zusammen. Der Anteil von spezifisch adsorbierten OH^- zeigt einen Anstieg erst positiv von -0.95V . Ausgehend von 1.71% erreicht die OH^- -Konzentration ein Maximum bei -0.5V mit 5.15% . Bei 0.0V ist spezifisch adsorbiertes OH^- gar nicht mehr festzustellen. Parallel zu $O^{\delta-}$ tritt bei dem sulfathaltigen basischen System ähnlich wie bei dem peroxodisulfathaltigen basischen System auch ein erhöhter Anteil von OH_{β} auf, der positiv von -1.3V im Durchschnitt einen Wert von 10.6% ($\pm 0.63\%$) besitzt. Doch ist dieser Vergleich einzuschränken, denn ein trockenes Herausziehen der Elektrode war bei dieser Studie positiv von -1.3V nicht mehr möglich, so daß dem OH_{β} -Peak sehr wahrscheinlich der H_2O -Peak überlagert ist. Die Konzentration von $O_{\beta+O_{\alpha}}$ zeigt ein Maximum von 2.68% bei -0.95V auf, positiv dessen die Konzentration auf bis zu 0.68% bei 0.0V stetig abnimmt. Eine Korrelation zwischen der Konzentration von spezifisch adsorbierten OH^- und der von $O_{\beta+O_{\alpha}}$, wie sie bei dem peroxodisulfathaltigen System auftrat, ist jedoch nicht zu beobachten.

Somit weist das XPS-Spektrum des Systems $\text{Ag}(111)/\text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$ genauso wie das peroxodisulfathaltige basische System abgesehen von den Kohlenwasserstoffen Na^+ , SO_4^{2-} , $O^{\delta-}$ (bei 0.0V zusätzlich Ag_2O), spezifisch adsorbiertes OH^- , OH_{β} und $O_{\beta+O_{\alpha}}$ aus. Da sich die Fragestellung auf den Ursprung der potentialabhängigen SP-Resonanzänderung bezieht, und diese maßgeblich von spezifisch adsorbierten Ionen beeinflusst wird, sind OH_{β} und $O_{\beta+O_{\alpha}}$ nicht von Interesse. Es verbleiben die ionischen Spezies. Wie bei dem peroxodisulfathaltigen basischen System kann nun angenommen werden, daß diese gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt seien. So ist

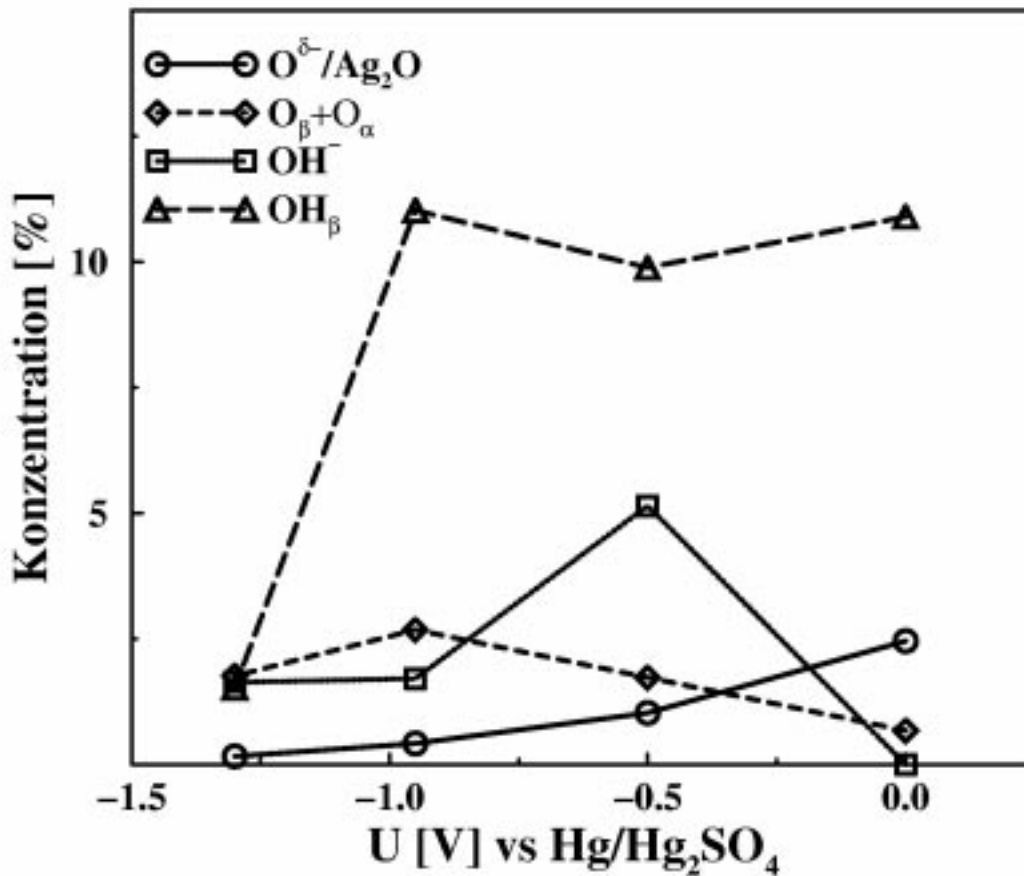


Fig.III.3.19: Aufgetragen ist die Konzentration der unterschiedlichen O-Spezies als Funktion des Potentials U . Der $O^{\delta-}$ -Anteil wächst mit zunehmenden Potential heraus. Bei 0.0 ist im $O^{\delta-}$ -Signal zusätzlich Ag_2O enthalten. Der Anteil von spezifisch adsorbiertem OH^- zeigt ein Maximum bei $-0.5V$. Bei $0.0V$ ist kein OH^- mehr vorhanden.

es auch hier möglich, mittels des Bukhtiarov-Ansatzes [95] die Bedeckung der Oberfläche zu berechnen (Fig.III.3.20).

Die Bedeckung der Oberfläche mit Na^+ zeigt kein einheitliches potentialabhängiges Verhalten. Die Bedeckung steigt von 0.03 ML bei $-1.3V$ auf 0.20 ML bei $-0.95V$ an, fällt bei $-0.5V$ auf 0.11 ML ab und erreicht bei $0.0V$ einen Wert von 0.24 ML. Die starken Bedeckungsschwankungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Großteil des Na^+ aus dem durch nasses Herausziehen auf der Oberfläche verbliebenen Restelektrolyten stammt.

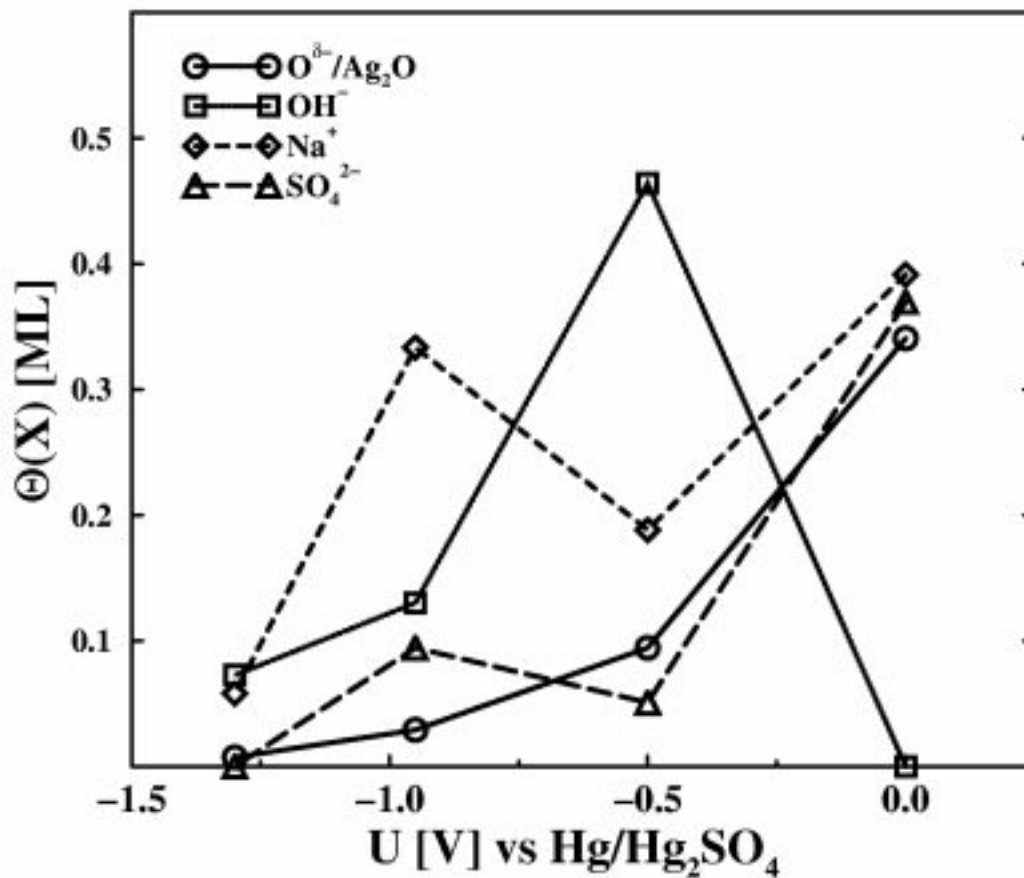


Fig. III.3.20: Die Bedeckung der Ag(111)-Elektrode $\Theta(\text{Na}^+)$, $\Theta(\text{SO}_4^{2-})$, $\Theta(\text{OH}^-)$ und $\Theta(\text{O}^{\delta-}/\text{Ag}_2\text{O})$ als Funktion des Potentials.

Die SO_4^{2-} -Bedeckung setzt erst bei -0.95V mit 0.06 ML ein, sinkt bei -0.5V auf 0.03 ML ab und steigt bei 0.0V wieder auf 0.22 ML an. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen der Na^+ -Bedeckung und der SO_4^{2-} -Bedeckung zu beobachten. Dies spricht dafür, daß das SO_4^{2-} ebenfalls wie das Na^+ eher aus einem sich nach der Emersion noch auf der Oberfläche befindlichen Elektrolyttropfen als aus der Doppelschicht stammt. Eine spezifische Adsorption von SO_4^{2-} als Ursache der SP-Resonanzänderung ist somit recht unwahrscheinlich. Vielmehr ist wie bei dem peroxodisulfathaligen basischen System vermutlich die spezifische Adsorption von OH^- und die Bildung von $\text{O}^{\delta-}$ für die SP-Resonanzverschiebungen verantwortlich.

Die Bedeckung der Oberfläche mit spezifisch adsorbierten OH^- nimmt von 0.04 ML bei $-1.3V$ auf bis zu 0.28 ML bei $-0.5V$ stetig zu. Positiv des Nernst-Potentials der Ag_2O -Bildung bei $0.0V$ ist kein OH^- mehr festzustellen. Gleichzeitig ist positiv von $-1.3V$ ein monotoner Anstieg der $O\delta^-$ -Bedeckung von 0.02 ML auf 0.10 ML bei $-0.5V$ zu beobachten. Bei $0.0V$ besitzt die $O\delta^-$ -Bedeckung ihren höchsten Wert mit 0.34ML, doch handelt es sich hierbei wahrscheinlich ausschließlich um Ag_2O . Ein synchrones Vorliegen von spezifisch adsorbiertem OH^- und Ag_2O scheint somit nicht möglich zu sein.

Diese Bedeckungszunahmen korrelieren mit dem SP-Resonanzanstieg in dem gleichen Spannungsintervall (Bereiche II, III und IV in Fig.III.3.2). Somit stützt dieses Ergebnis die aus der SP-Resonanzverschiebungsstudie abgeleiteten Überlegungen, daß in einem sulfathaltigen basischen System positiv des Grenzpotentials eine spezifische Adsorption von OH^- und die Bildung oxidischer Oberflächenspezies stattfindet. Die durch Vergleiche der SP-Resonanzverschiebung für das peroxodisulfathaltige basische System gezogenen Schlüsse sind also durchaus gerechtfertigt.

Verstärkt wird diese Überlegung hier auch wieder durch einen Vergleich des aus der Ladungsbilanz hervorgehenden Nullladungspotentials und dem Grenzpotential, positiv dessen SP-Resonanzverschiebungen zu beobachten waren. Das Nullladungspotential des Systems $Ag(111)/SO_4^{2-}/pH 11$ ist bei $-1.22V$ ($\pm 0.36V$) zu finden (Fig.III.3.21), und das Grenzpotential des Systems liegt bei $-1.2V$. Beide Potentiale stimmen recht gut überein.

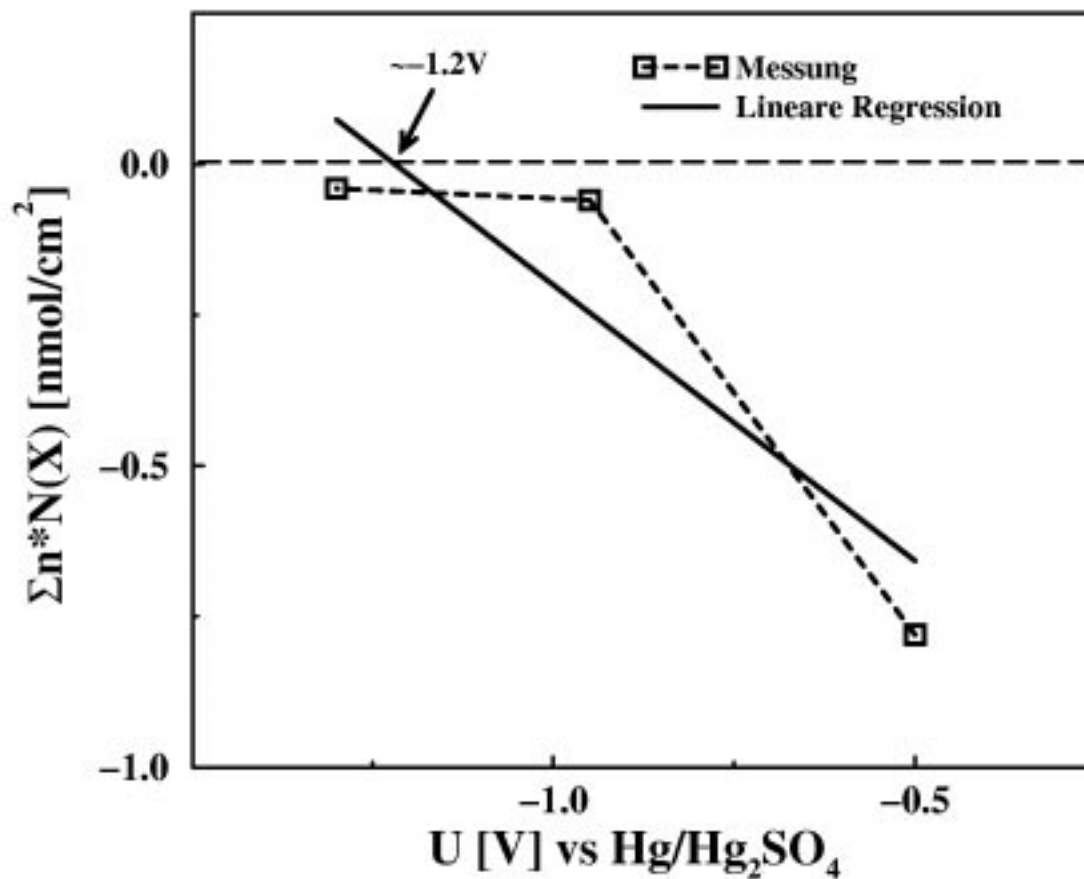


Fig.III.3.21: Die Ladungsbilanz als Funktion des Potentials für das System $\text{Ag}(111)/ 10\text{mM } \text{SO}_4^{2-}/\text{pH } 11$. Das Nullladungspotential liegt bei $-1.22\text{V}(\pm 0.36\text{V})$.

Obwohl diese Ergebnisse eine sehr gute Erklärung für die potentialabhängige Verschiebung der SP-Resonanz bei peroxodisulfathaltigen basischen Systemen bieten, ist der Aspekt einer potentialabhängigen Aufrauung als Ursache der SP-Resonanzverschiebung nicht zu vernachlässigen. Eine einfache Möglichkeit zur Prüfung dieser These bietet die Betrachtung der Oberflächentopologie einer $\text{Ag}(111)$ -Elektrode, die bei unterschiedlichen Potentialen aus einem peroxodisulfathaltigen basischen System emerisiert wurde.

III.3.3. SEM-Studie

Untersucht wurde die Oberflächenrauigkeit einer $Ag(111)$ -Elektrode, nachdem sie unter Potential aus einem $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ -System (pH 10) entnommen wurde.

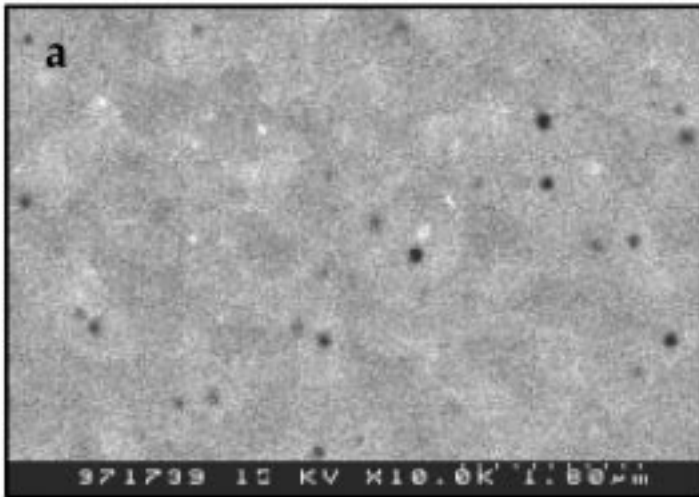


Fig.III.2.22: SEM-Bild der $Ag(111)$ -Elektrode nach dem Reinigungszyklus von Bewick und Thomas [87].

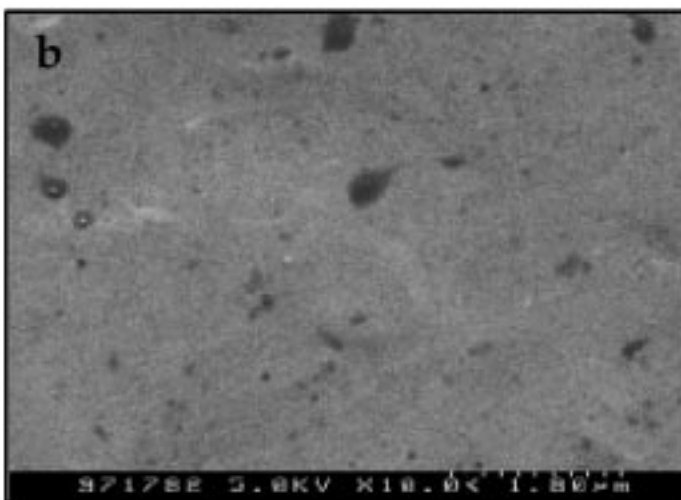


Fig.III.2.23: SEM-Bild einer $Ag(111)$ Elektrode, die 10 Minuten in dem $Ag(111)/ 10mM S_2O_8^{2-}/ 10mM SO_4^{2-}/ pH 10$ System bei $-0.8V$ polarisiert wurde.

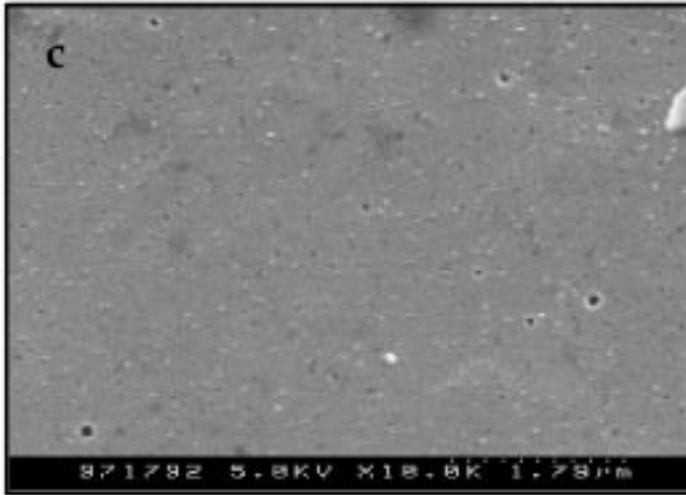


Fig.III.2.24: Die Behandlung dieses Ag(111) Kristalls ist der des in Fig.III.2.23 dargestellten äquivalent, nur daß die Polarisation bei -1.6V stattfand. Die SO_4^{2-} -Konzentration und die von $S_2O_8^{2-}$ betrug jeweils $10^{-2}M$.

Die Ag(111)-Oberfläche zeigt nach dem Reinigungszyklus von Bewick und Thomas [131] eine Aufrauung in der Größenordnung nun ungefähr 540 nm (Fig.III.2.22). Die als schwarze Punkte sichtbaren Vertiefungen mit einem Durchmesser von 90 nm sind Ätzlöcher. Die Ag(111)-Kristalloberflächen, die für 10 min im System Ag(111)/ $S_2O_8^{2-}$ -/ SO_4^{2-} -/pH 10 bei -0.8V bzw. bei -1.6V polarisiert wurden, zeigen keinerlei deutlich sichtbare Aufrauungen (Fig.III.2.23 und Fig.III.2.24). Es erscheint, als ob die Oberfläche eher geglättet sei. Dies schließt somit eine Aufrauung als Ursache der potentialabhängigen SP-Resonanzveränderung aus.

Es gilt festzuhalten, daß schon ein einfacher Vergleich der XPS-Ergebnisse mit den Ergebnissen der SP-Resonanzverschiebung sowohl bei dem peroxodisulfathaltigen basischen System als auch dem sulfathaltigen deutliche Korrelationen zeigt. Die Änderung der SP-Resonanz setzt bei dem peroxodisulfathaltigen System erst positiv des Grenzpotentials von -1.6V ein und weist auf einen pzc hin, der negativ oder gleich diesem Potential ist. Dies entspricht dem aus der Ladungsbilanz der XPS-Studie hervorgehenden Nullladungspotential bei -1.55V ($\pm 0.36V$). Die Änderung der SP-Resonanz bei Potentialen positiv der Grenzspannung spricht durch einen

Vergleich mit den aus den Subsystem-Studien gewonnenen Ergebnissen für eine Änderung der Grenzfläche durch spezifische Adsorption von OH^- und/oder Bildung oxidischer Oberflächenspezies. Die XPS-Daten weisen einen erhöhten Anteil von spezifisch adsorbiertem OH^- Spezies positiv vom pzc und von oxidischen Oberflächenspezies $O\delta^-$ positiv von $-1.0V$ aus. Letzteres trägt die Ladungszahl $\delta=2$. Da die oxidischen Spezies negativ des Nernst-Potentials zu finden sind, handelt es sich um eine Art „Unterpotential-Oxidation“, einer Vorstufe der eigentlichen Ag_2O -Bildung. Weiterhin schließt eine SEM-Studie Aufrauung als Ursache der potentialabhängigen SP-Resonanzänderung für peroxodisulfathaltige basische Systeme aus.

Bei dem sulfathaltigen basischen System konnten SP-Resonanzänderungen nur positiv des Grenzpotentials von $-1.2V$ beobachtet werden. Das aus den XPS-Ergebnissen hervorgehende Nullladungspotential bei $-1.22V (\pm 0.36V)$ stimmt recht gut mit dem Grenzpotential überein. Die Ergebnisse der SP-Resonanzverschiebung deuten ebenfalls auf eine spezifische Adsorption von OH^- und eine dazu parallel einsetzende „Unterpotential-Oxidation“ positiv des Grenzpotentials hin. Aus der XPS-Studie geht hervor, daß positiv des Nullladungspotentials eine erhöhte Bedeckung der $Ag(111)$ -Oberfläche mit spezifisch adsorbiertem OH^- und $O\delta^-$ festzustellen ist. Das peroxodisulfathaltige basische und das sulfathaltige basische System zeigen also in vielen Punkten ein ähnliches Verhalten. Auffällig ist jedoch, daß das Grenzpotential bzw. Nullladungspotential bei peroxodisulfathaltigen Lösungen um ca. $0.35V$ zu kathodischeren Werten hin verschoben ist.

III.4. Diskussion

Ziel dieser Grenzflächenstudie war es, die Ursache der von Flätgen et al. [19,25] beobachteten SP-Resonanzänderung im NDW-Bereich des Systems $Ag/S_2O_8^{2-}$ bei basischen pH-Werten herauszufinden. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß die positiv des pzc stattfindende SP-Resonanzänderung im Bereich des NDWs wahrscheinlich auf einer spezifischen Adsorption von OH^- beruht. Bei positiveren Potentialen kommt darüber hinaus das Vorliegen von spezifisch adsorbiertem $O\delta^-$ mit $\delta=2$ als Ursache der SP-Resonanzänderung in Betracht. Ein ähnliches Verhalten war auch bei dem Subsystem $Ag/SO_4^{2-}/pH\ 11$ festzustellen. Auffällig ist es jedoch, daß die Nullladungspotentiale beider Systeme nicht übereinstimmen. Der pzc des peroxodisulfathaltigen basischen Systems bei $-1.55V (\pm 0.36V)$ war verglichen mit dem sulfathaltigen um $0.35V$ zu kathodischeren Potentialen hin verschoben. Wie läßt sich dies aber verstehen? Und welchen Einfluß hat die Reduktion von Peroxodisulfat auf die beobachteten Grenzflächenveränderungen?

Vermutlich beruhen die Beobachtungen darauf, daß außer der den Reaktionsstrom hauptsächlich bestimmenden, klassischen Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ vor der Elektrode entsprechend Frumkin:



ein zusätzlicher Reaktionsweg für die Reduktion gegeben ist. Hierbei wird, ähnlich wie von Desilvestro und Weaver [135] vorgeschlagen, spezifisch adsorbiertes OH_{ads}^- durch Peroxodisulfat zu OH_{ads} oxidiert (2):



OH_{ads} wird jedoch durch die Ladung der Elektrode wieder zu OH_{ads}^- reduziert (3):



Weiterhin findet eine Desorption von OH_{ads}^{-} von der Elektrode statt (4):



Sowohl die Oxidation von OH_{ads}^{-} durch Peroxodisulfat (2) als auch die Reduktion von OH_{ads} (3) sind sehr schnelle Reaktionen. Die Desorption von OH_{ads}^{-} (4) ist dagegen ein sehr langsamer Prozeß. Die Oxidation von OH_{ads}^{-} durch Peroxodisulfat (2) wirkt somit der Desorption (4) entgegen. Je negativer nun jedoch die Spannung gewählt wird, desto schneller läuft (4) ab und hemmt somit (2). Bei ausreichend negativer Spannung befindet sich schließlich kein OH_{ads}^{-} mehr auf der Elektrode, und Peroxodisulfat wird ausschließlich entsprechend dem klassischen Reaktionsweg nach Frumkin (1) reduziert. Die Verschiebung des pzc peroxodisulfathaltiger basischer Systeme verglichen mit dem sulfathaltiger zu negativeren Spannungen ließe sich folgendermaßen verstehen: Eigentlich dürfte nur positiv des pzc sulfathaltiger basischer Systeme OH_{ads}^{-} auf der Oberfläche vorhanden sein. Durch die wesentlich schneller Kinetik der Reaktionen (2) und (3) als die von (4) würde in Anwesenheit von $S_2O_8^{2-}$ die Desorption verhindert. Dies führte zu einer Verlagerung des pzc, des Spannungsintervalls, in dem SP-Resonanzänderungen zu beobachten sind, und des Existenzbereiches von OH_{ads}^{-} zu kathodischeren Werten.

Vergleicht man diese Ergebnisse nun mit Studien von $S_2O_8^{2-}$ an Cu- bzw. Au-Elektroden [135-141], so zeigt sich, daß die Verschiebung des Nullladungspotentials und das Auftreten von OH-Spezies auch bei anderen peroxodisulfathaltigen basischen Systemen zu beobachten ist. So fand Härtinger [136,137] mittels EQMC- und Impedanz-Studien heraus, daß sich der pzc des Systems $Cu/S_2O_8^{2-}/pH\ 12$ bei $-1.45V$ im Vergleich zu dem $Cu/SO_4^{2-}/pH\ 12$ System mit $-0.9V$ um $0.55V$ zu negativeren Potentialen verschoben ist. Auch Desilvestro und Weaver [135] konnten

eine solche Verschiebung des Nullladungspotentials um 0.4V zu kathodischeren Werten bei peroxodisulfathaltigen basischen Systemen verglichen mit rein basischen Systemen an oxidierten *Au*-Elektroden nachweisen. Bei einer in-situ Raman-Spektroskopie zeigte sich für das System *Au/S₂O₈²⁻/pH 13*, daß die Raman-Bande bei 500-570cm⁻¹ der *Au-OH* Spezies im Vergleich zu dem *Au/OH⁻*-System bei um 0.4V kathodischeren Werten auftrat. Die Verschiebung des pzc mit der damit verbundenen Verschiebung des Existenzbereiches von *Au*-Oxid, auch *OH_{ads}* bezeichnet, beruhe auf einem Oxidationsprozeß, in den das *S₂O₈²⁻* eingebunden sei. Sie deuteten dieses Verhalten als Oxidation von *OH⁻* zu *OH_{ads}* durch das *S₂O₈²⁻*. Gleichzeitig werde das *OH_{ads}* jedoch durch die an der Elektrode anliegende Ladung wieder zu *OH⁻* reduziert. Durch die schnelle Oxidation von *OH⁻* durch Peroxodisulfat, liege *OH_{ads}* auch in einem Potentialbereich vor, in dem eine Bedeckung der Oberfläche mit *OH_{ads}* thermodynamisch nicht mehr zu erwarten ist. Erst wenn die Reduktion von *OH_{ads}* in *OH⁻* bei negativen Spannungen ausreichend schnell verlaufe, trete die spezifische Ramanbande schließlich nicht mehr auf.

Auch die Ergebnisse des Systems *Ag/SO₄²⁻ (pH 11)* werden durch Arbeiten anderer Forschergruppen unterstützt. So steht die von Marinkovic et al. [63] für sulfathaltige basische Systeme propagierte spezifische Adsorption von *OH⁻* an *Ag*-Elektroden auf Basis einer IR-Studie in Einklang mit den Meßergebnissen der XPS- und SP-Resonanzverschiebungsstudien. Eine spezifische Adsorption von *SO₄²⁻* konnten sie ebenfalls nicht beobachten. Und auch der Potentialbereich, in dem Savinova et al. [66,67,73] aufgrund von XPS- und Raman-Studien spezifisch adsorbiertes *OH⁻* und *O^{δ-}* erwarten, stimmt sehr gut mit den Untersuchungen dieser Arbeit überein.

Abschließend noch ein paar Worte zur Bedeutung dieser Studie für die Arbeiten von Flätgen [19,25], die sich auf die Untersuchung raumzeitlicher Musterbildung bei dem System *Ag/S₂O₈²⁻/pH 11* mittels des Oberflächenplasmonen-Mikroskopes konzentrierten. Durch die hier vorliegende Studie konnte gezeigt werden, daß bei diesem System zusätzlich zu dem bekannten Frumkin-Mechanismus wahrscheinlich

ein weiterer Reaktionsweg auftritt. Dieser ist für eine potentialabhängige Änderung der Grenzflächenbedeckung mit spezifisch adsorbierten OH^- und somit eine potentialabhängige Veränderung der SP-Resonanz bis in das Spannungsintervall des NDWs hinein verantwortlich. Die von Flätgen mit dem Oberflächenplasmonen-Mikroskop beobachteten raumzeitlichen Musterbildungen beruhen wahrscheinlich auf diesem Reaktionsweg. Somit ist es ihm gelungen, ohne daß er von der Existenz des zusätzlichen Mechanismus für das System $Ag/S_2O_8^{2-}/pH\ 11$ wußte, diesen in eleganter Weise – durch den Einsatz des Oberflächenplasmonen-Mikroskopes – zu nutzen.