

---

# 1 Über diese Arbeit

---

*Der Zusammenhang, in dem diese Arbeit steht, soll deutlich gemacht werden. Worum geht es in diesem Projekt? Warum soll SHG eingesetzt werden? Welche Vorteile bringt SHG? In einem kurzen Überblick wird der Aufbau der Arbeit beschrieben.*

---

Das elektrochemische Verhalten einer Metalloberfläche wird maßgeblich durch die Struktur der Fest-Flüssig-Phasengrenze bestimmt. Dies betrifft zum Einen den Aufbau der Grenzfläche hinsichtlich möglicher Adsorbat- oder Oxidschichten, sowie die Eigenschaften der Doppelschicht; dazu zählen die vorhandenen Ionensorten und deren Konzentrationen, die Potentialverhältnisse an der Grenzfläche und im Elektrolyten, Ladungszustände von Elektrode und Adsorbaten und schließlich auftretende Ströme. Die räumliche Anordnung der Moleküle und Ionen in der Doppelschicht bei spezifischer oder nicht-spezifischer Adsorption und bei der möglicherweise auftretenden Ausbildung von Deckschichten ist von wesentlicher Bedeutung. Zum Anderen aber betrifft dies die laterale Struktur der Grenzfläche. Entscheidend ist hier die Kristallinität und Orientierung, manchmal auch die Form der Metallelektrode, mehr noch aber die atomare Struktur ihrer Oberfläche mit eventueller Rekonstruktion. Auch die laterale Anordnung der Ionen und Moleküle in der *starren* Doppelschicht kann das Verhalten der Elektrode beeinflussen.

Die genaue Kenntnis der Struktur der Grenzfläche ist für das Verständnis vieler elektrochemischer Probleme ebenso essentiell wie schwierig zu erlangen. Die Untersuchung der elektrochemischen Phasengrenze fest/flüssig zeichnet sich, im Gegensatz zu der von Oberflächen im Vakuum, durch einige Besonderheiten aus:

- An elektrochemischen Prozessen sind eine Vielzahl von Komponenten beteiligt, die dem Experiment nicht isoliert zugegeben werden können: Wasser, Ionen und das Metall sind im einfachsten Fall immer vorhanden. Sauerstoff sowie andere Gase, organische und anorganische Verunreinigungen —z.B. aus der Luft— kommen hinzu. Oft spielen auch Metallverunreinigungen der Elektrode sowie Reaktionsprodukte eine Rolle. All diese Komponenten stehen miteinander in Wechselwirkung und in Konkurrenz hinsichtlich der Adsorptionsplätze, wobei längst nicht alle Wechselwirkungen einzelner Partner genau verstanden sind; als Beispiel sei das nach wie vor schwierige Problem der Solvataion und des Transportes von  $H^+$  und  $OH^-$  in Wasser genannt.

- Der Parameter Potential eröffnet Chancen, Reaktionsgleichgewichte über das elektrochemische Potential gezielt zu verschieben; damit entsteht aber auch die Notwendigkeit, die Potentialverläufe an der Elektrode und im Elektrolyten genau bestimmen und kontrollieren zu können.
- Die Präparation der Elektrode ist, je nach Material, eine schwierige Aufgabe, da in elektrochemischen Experimenten oft die Herstellung hochreiner Oberflächen mittels UHV-Methoden wie Ionen-Sputtern und Vakuumtempern nicht möglich ist.

Vor allem aber stellt die *in situ* Untersuchung der elektrochemischen Phasengrenze eine nicht unerhebliche experimentelle Herausforderung dar, da die Anwesenheit des Elektrolyten vor der Oberfläche die Wahl der Mittel stark einschränkt. So verbieten sich alle Methoden, die auf der Einstrahlung oder Detektion von Elektronen oder gar Ionen beruhen: *low energy electron diffraction* (LEED), *electron energy loss spectroscopy* (EELS), Auger-Spektroskopie, *secondary ion mass spectroscopy* (SIMS), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) oder Photoelektronenspektroskopie (PES), um nur einige zu nennen. Die Rastertunnelmikroskopie (STM) bildet eine Ausnahme, sie ist *in situ* sogar in der Lage, atomar aufgelöste Bilder der Oberfläche zu liefern. Andererseits erhält man mit STM immer nur sehr lokale Informationen; zudem ist nicht an allen Grenzflächen ausreichender Kontrast zu erhalten (insbesondere die Abbildung organischer Moleküle ist oft problematisch), und in vielen Fällen ist die Interpretation der Daten schwierig. Darüberhinaus dürfte STM unter Reaktionsbedingungen nur schwer einsetzbar sein und liefert in der Regel keine Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche.

Übrig bleiben Methoden, die vollständig auf elektromagnetischer Strahlung verschiedenster Wellenlängen vom Infrarot- bis zum Röntgenbereich basieren, also solche, bei denen Licht sowohl eingestrahlt als auch detektiert wird. Eine Methode, die bei moderatem experimentellem Aufwand sehr gute Informationen liefern kann, ist die optische Frequenzverdopplung SHG (*second harmonic generation*). Hiermit lassen sich elektronische sowie strukturelle Eigenschaften der Grenzfläche untersuchen [1–16]. Da SHG an Phasengrenzen inversionssymmetrischer Medien prinzipiell stark oberflächensensitiv ist und darüberhinaus *in situ* angewendet werden kann, eignet sich die Methode besonders für den Einsatz in der Elektrochemie. Symmetrieparameter der Oberfläche können simultan mit zyklischer Voltammetrie und, wie in dieser Arbeit zum ersten Mal gezeigt wird, im Scan Mode, also in der gleichen Zeitbasis wie die Voltammetrie, ermittelt werden.

In dieser Arbeit wird *in situ* SHG zusammen mit zyklischer Voltammetrie (CV) verwendet, um in zwei verschiedenen Systemen, die als exemplarisch für eine Vielzahl elektrochemischer Probleme gelten können, den Zusammenhang zwischen der Struktur der Oberfläche und elektrochemischen Prozessen zu erforschen. Das erste System ist charakteristisch für Veränderungen der Oberfläche im Zuge von Adsorption und Oxidation: untersucht wird die Oxidbildung im Unterpotentialbereich auf Ag(111) in alkalischen Elektrolyten. Das zweite steht beispielhaft für den Einfluß der Adsorption organischer Moleküle (Kampfer) auf elektrochemische Reaktionen einer zweiten Spezies (Periodat) an einer Au(111)-Oberfläche; auch hier stehen Korrelationen mit der Oberflächenstruktur im Vordergrund.

Dabei ist die Zielsetzung der Arbeit gewesen, zum Einen ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Abläufe an der Elektrode in den jeweiligen Systemen zu entwickeln. Zum Anderen sollte untersucht werden, inwieweit SHG in solch komplexen Systemen anwendbar ist. Wie sich schnell herausstellte, mußte die experimentelle Anordnung optimiert werden, um simultane Messungen von CV und SHG zuzulassen. Es sollte gezeigt werden, welche Informationen SHG insbesondere unter Reaktionsbedingungen zu liefern in der Lage ist.

Die Arbeit gliedert sich daher in drei wesentliche Abschnitte. Nach dieser kurzen Einführung erschließt eine ausführliche Einleitung (Kapitel 2) einige für diese Arbeit relevante Grundlagen der Elektrochemie sowie der optischen Frequenzverdopplung an Elektrodenoberflächen. Außerdem wird der experimentelle Aufbau beschrieben, insbesondere die für diese Arbeit neu konstruierte elektrochemische Zelle.

Der zweite große Abschnitt (Kapitel 3) befaßt sich mit der  $\text{OH}^-$ -Adsorption und Oxidbildung auf Ag(111). Das Verhalten einer Ag(111) Einkristall-Elektrode in alkalischen NaF+NaOH Elektrolyten wird mittels CV und SHG untersucht, insbesondere die Adsorption von  $\text{OH}^-$ , die bei positiveren Potentialen in die Bildung einer Oxidschicht übergeht. In Potentialsprungexperimenten wurde die Wachstumsdynamik der Oxidbildung gemessen; die Koadsorption von  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$  wurde in gemischten Elektrolyten unterschiedlicher Konzentrationen von NaF und NaOH untersucht. Die Ergebnisse werden mit Erkenntnissen aus der Literatur, insbesondere aus Arbeiten mit XPS (*X-ray photo-electron spectroscopy*) verglichen; ein vorläufiges Modell aller Schritte von der  $\text{OH}^-$ -Adsorption bis hin zur Volumenoxidation wird vorgestellt.

Der dritte Abschnitt (Kapitel 4) behandelt die Adsorption von Kampfer an Au(111) im neutralen  $\text{NaClO}_4$ -Elektrolyten. Kampfer geht keine chemische Bindung mit dem Metall ein, dennoch können Rückschlüsse auf Korrelationen zwi-

schen der Struktur der Oberfläche (insbesondere hinsichtlich ihrer Rekonstruktion) und der Adsorption gezogen werden. Als nächstes wird die Elektroreduktion von Periodat ( $\text{NaIO}_4$ ) in demselben Basiselektrolyten an Au(111) untersucht; abschließend wird die Wechselwirkung zwischen der Adsorption von Kampfer und der Reduktion von Periodat mit SHG erforscht, insbesondere deren Zusammenhänge mit der Struktur der Oberfläche. Zum ersten Mal konnte gezeigt werden, daß mittels SHG auch unter Reaktionsbedingungen Informationen hinsichtlich der Oberflächenprozesse gewonnen werden können.

Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefaßt.