

V. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Fragestellungen behandelt: Zum einen sollte der Einfluß von Peroxodisulfat auf die elektrische Doppelschicht von Ag-Elektroden bei basischem pH-Wert untersucht werden, und zum anderen sollte anhand dieses Systems gezeigt werden, welche Bedeutung die Geometrie der Elektrodenanordnung in einer elektrochemischen Zelle für die Dynamik der Reaktion besitzt.

Zunächst wurde die potentialabhängige Oberflächenplasmonen-Resonanzverschiebung (SP-Resonanzverschiebung) des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems bei basischen pH-Werten untersucht. Anhand von Experimenten mit den Subsystemen Ag/SO_4^{2-} (neutraler pH), Ag/OH^- und Ag/SO_4^{2-} (basischer pH) war es durch Vergleiche möglich, die positiv eines Grenzpotentials auftretenden Änderungen der SP-Resonanz entweder der spezifischen Adsorption von OH^- bzw. oxidischen Oberflächenspezies oder der spezifischen Adsorption von HSO_4^- zuzuordnen. Hierbei zeigte sich, daß in sulfathaltigen basischen Elektrolyten eine spezifische Adsorption von OH^- bzw. oxidische Oberflächenspezies die spezifische Adsorption von SO_4^{2-} verhindert. Die SP-Resonanzverschiebung des peroxodisulfathaltigen basischen Systems ähnelte in ihrem Verhalten dem sulfathaltiger basischer Systeme, doch war das Grenzpotential zu weit kathodischeren Werten verschoben.

Eine weitere SP-Studie des Systems Ag/SO_4^{2-} bei unterschiedlichen pH-Werten und SO_4^{2-} -Konzentrationen gab Aufschluß darüber, daß die Verschiebung des Grenzpotentials peroxodisulfathaltiger basischer Systeme zu kathodischeren Spannungswerten nicht auf einer erhöhten Sulfatkonzentration in der Grenzfläche beruht. Bei neutralen und sauren pH-Werten zeigte sich eine konzentrationsabhängige Verschiebung des Grenzpotentials entsprechend dem Esin-Markov-Effekt. Bei basischen pH-Werten dagegen war ein solches Verhalten nicht festzustellen.

Aus einer XPS-Studie des Systems $Ag(111)/S_2O_8^{2-}$ bei basischem pH ging hervor, daß die SP-Resonanzänderung auf eine spezifische Adsorption von OH^- und bei positiveren Potentialen zusätzlich dem Vorliegen oxidischer Oberflächenspezies O^{2-} zurückzuführen ist. Die XPS-Studie des Systems $Ag(111)/SO_4^{2-}$ bei basischem pH zeigte ein ähnliches potentialabhängiges Verhalten. Da die oxidischen Oberflächenspezies negativ des Nernst-Potentials der Ag_2O -Bildung zu finden waren, handelt es sich um eine Vorstufe der eigentlichen Oxidation des Silbers, d.h. um eine sogenannte „*Unterpotential-Oxidation*“. Die aus der Ladungsbilanz abgeleiteten Nullladungspotentiale stimmten bei beiden Systemen gut mit den Grenzpotentialen der SP-Resonanzverschiebungsstudien überein. Das Nullladungspotential war wie das Grenzpotential peroxodisulfathaltiger basischer Systeme verglichen mit dem sulfathaltigen basischen System um ungefähr 0.35V zu kathodischeren Werten verschoben.

Strukturelle potentialabhängige Änderungen an der $Ag(111)$ -Oberfläche bei peroxodisulfathaltigen basischen Systemen konnten mittels einer SEM-Studie nicht nachgewiesen werden.

Die Verschiebung des Grenzpotentials peroxodisulfathaltiger basischer Systeme zu kathodischeren Werten verglichen mit sulfathaltigen basischen Systemen kann durch einen zusätzlichen Reaktionsweg der Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ zu SO_4^{2-} erklärt werden. Hierbei wird spezifisch adsorbiertes OH^- chemisch zu OH oxidiert, welches durch die Ladung der Elektrode jedoch sofort wieder reduziert wird. Beides sind sehr schnelle Prozesse. Die Desorption von spezifisch adsorbiertem OH^- dagegen ist vermutlich eine wesentlich langsamere Reaktion, so daß diese OH -Spezies auch noch bei negativeren Potentialen als in sulfathaltigen basischen System an der Elektrodenoberfläche zu finden ist.

Das Ergebnis zeigt deutlich, daß Peroxodisulfat die chemische Zusammensetzung der Doppelschicht an Ag-Elektroden in elektrochemischen Systemen mit basischem pH-Wert stark beeinflußt. Auch geht aus ihm hervor, daß Rückschlüsse über potentialabhängige Änderungen der Doppelschicht eines Systems anhand von Erkenntnissen über spannungsabhängige Änderungen der Doppelschicht seiner Subsysteme nicht ohne Weiteres gezogen werden können.

Unter Nutzung einer Mikropotentialsonde (MPS) wurde in dem $Ag/S_2O_8^{2-}/pH\ 11$ -System die räumliche Potentialverteilung einer ringförmigen Arbeitselektrode für den Fall, daß eine Luggin-Kapillare zentrisch vor und sehr nahe an der Arbeitselektrode verwendet wird, untersucht. Es zeigte sich, daß bei geringen Leitfähigkeiten im Bereich des negativ differentiellen Widerstandes räumlich inhomogene Potentialverteilungen an der Arbeitselektrode auftraten. Unter bestimmten Spannungen waren diese Potentialverteilungen zeitlich stabil. Hierbei waren zwei zusammenhängende Abschnitte mit unterschiedlichen Potentialabfällen über die Doppelschicht an der ringförmigen WE zu beobachten. Die räumliche Ausdehnung der unterschiedlichen Zustände hing von der externen Spannung ab. Je anodischer (kathodischer) diese war, desto größer war auch das Gebiet mit dem positiveren (negativeren) Potential. Zusätzlich zeigte das Gesamtstromsignal im Bereich des NDWs eine nahezu konstante Stromdichte.

Ursprung dieser stationären Strukturen ist eine negativ globale Kopplung, die durch die Verwendung der Luggin-Kapillare entsteht. Mit Hilfe eines Ersatz-Schaltkreises gelang es, die stehenden Strukturen zu modellieren und somit das beobachtete Verhalten zu erklären.

Wurde bei diesem Aufbau ein externer Widerstand von $3k\Omega$ hinzu geschaltet, so konnten keinerlei stehende Strukturen im Bereich des NDW's mehr beobachtet werden. Auf der Basis des gleichen theoretischen Modells konnte gezeigt werden, daß in diesem Falle eine positiv globale Kopplung wirksam wird, die die negativ globale aufhebt und damit die Ausbildung stehender Strukturen verhindert.

Somit ist es gelungen, die Existenz der für diese Elektrodenanordnung theoretisch vorhergesagten, den homogenen Zustand destabilisierenden Kopplung erstmalig nachzuweisen. Auch wurde deutlich, daß die Auswahl der richtigen Elektrodenanordnung für elektrochemische Experimente essentiell ist.

Liste häufig verwendeter Symbole und ihre Einheiten

A	Elektrodenoberfläche [cm^2]
BE	Bindungsenergie [eV]
c	Konzentration [mol/l]
CDL	Kapazität der Doppelschicht
CE	Gegenelektrode
CV	Cyclovoltammogramm
DL	Doppelschicht
F	Faraday-Konstante = 96485 C/mol
I	Stromdichte [A/cm^2]
I_{cr}	Kritische Stromdichte [A/cm^2]
I_{cap}	Kapazitiver Strom [A]
I_{mig}	Migrationsstrom [A]
I_{reac}	Reaktionsstrom [A]
MPS	Mikropotentialsonde
n	Zahl der bei einer Reaktion übertragenen Elektronen
NDW	Negativ Differentieller Widerstand
N(X)	Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies X [nmol/cm^2]
R	Universelle Gaskonstante = 8.314 kJ/mol·K
R	Elektrolyt-Widerstand [Ωcm^2]
R_{Reac}	Reaktionswiderstand [Ωcm^2]
R₁	Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode [Ωcm]
R₂	Widerstand zwischen Referenz- und Gegenelektrode [Ωcm]
RE	Referenzelektrode
SEM	Scanning Electron Microscope
SP	Surface Plasmons
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
U	Externe Spannung [V]
UMPS	Mikropotentialsondenspannung

<i>UHV</i>	Ultra-Hoch-Vakuum
<i>WE</i>	Arbeitselektrode
<i>x</i>	Räumliche Koordinate parallel zur Arbeitselektrode [cm]
<i>XPS</i>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<i>z</i>	Räumliche Koordinate orthogonal zur Arbeitselektrode [cm]
<i>z</i>	Ladungszahl der Ionen
<i>β</i>	Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode [cm]
<i>γ</i>	Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode [cm]
<i>φ_{DL}</i>	Potentialabfall über die Doppelschicht [V]
<i><φ_{DL}></i>	Mittlerer Potentialabfall über die Doppelschicht [V]
<i>φ_a</i>	Potentialabfall über die Doppelschicht des aktiven Zustandes [V]
<i>φ_p</i>	Potentialabfall über die Doppelschicht des passiven Zustandes [V]
<i>φ_{inst.}</i>	Potentialabfall über die Doppelschicht des instabilen Zustandes [V]
<i>φ₁</i>	Potentialabfall zwischen dem Ende der Doppelschicht und der Referenzelektrode [V]
<i><φ₁></i>	Mittlerer Potentialabfall zwischen dem Ende der Doppelschicht und der Referenzelektrode [V]
<i>σ</i>	Spezifische Leitfähigkeit [1/Ωcm ²]
<i>θ(X)</i>	Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies X normiert auf die Anzahl der Ag-Atome [ML]