

DISSERTATION

*Elektrochemische in-situ SHG-Untersuchungen
zur Struktur kristalliner Elektrodenoberflächen
unter Adsorptions- und Reaktionsbedingungen*

Oberflächenoxidbildung an Ag(111)
sowie Kampferadsorption an Au(111)

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin eingereicht

von
Matthias Danckwerts

2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1999 bis Oktober 2002 unter Betreuung durch Prof. Dr. Gerhard Ertl und Dr. Bruno Pettinger am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dezember 2002

Für Juliane

Abstract

Electrochemical processes like adsorption and reactions at metal electrodes strongly depend upon the structure of the solid-liquid interface. Therefore, knowledge and control of the surface structure and its influence on the electrochemical behaviour of electrodes is of crucial importance in electrochemistry. In this work, single crystal electrodes are investigated *in situ* using voltammetry (i.e. the measurement of current-voltage curves) and optical second-harmonic generation (SHG). Due to the properties of the 2nd order nonlinear susceptibility tensor, SHG yields information about electronic and structural characteristics of the metal surface. For the optimized performance of optical as well as electrochemical measurements, a new cell has been designed and constructed utilizing the hanging meniscus configuration, where only the crystalline face of the specimen is in contact with the electrolyte. In contrast to earlier solutions, this cell permits simultaneous measurement of the current and optical SHG intensity.

At Ag(111) electrodes in alkaline NaF/NaOH electrolytes, the steps leading to surface oxide formation are studied. Surface oxidation particularly changes the electrocatalytic properties of silver electrodes. The experimental results confirm that OH⁻ adsorption proceeds without charge transfer. At intermediate pH (ca. pH=11), F⁻ ions are co-adsorbed with hydroxide. Approximately 0.5 V positive to the adsorption maximum, discharging of OH⁻ leads to the development of surface oxygen; from this, Ag₂O is formed in a nucleation and growth process. SHG indicates the growth of 2-dimensional oxide islands; after these have merged at more positive potentials, 3D oxide growth starts.

Further experiments prove that the condensation of camphor at Au(111) surfaces in NaClO₄ electrolytes can be observed using SHG. Measurements of the SHG anisotropy show evidence of the lifting and re-formation of the surface reconstruction; thus it could be proved that the condensed camphor layer stabilizes the reconstructed surface up to potentials at which, without camphor, the reconstruction would be lifted already. The electroreduction of periodate at Au(111) is effectively inhibited by a condensed camphor layer. Hence, the periodate reaction is investigated first without camphor, then under the influence of camphor adsorption. As has been shown for the first time, SHG remained largely unaffected by the reaction processes. Complementary to cyclic voltammetry, which is dominated by the reaction currents, SHG thus permits conclusions about electrostatic and structural properties of the interface.

Kurzzusammenfassung

Elektrochemische Prozesse wie Adsorption oder Reaktionen an Metallelektroden hängen wesentlich von der Struktur der Fest-Flüssig-Grenzfläche ab. Daher kommt der Untersuchung und Kontrolle der Oberflächenstruktur von Elektroden sowie ihres Einflusses auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode eine entscheidende Bedeutung zu. In dieser Arbeit werden kristalline Metallelektroden *in situ* mittels Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien und optischer SHG (*second-harmonic generation*) untersucht. Aufgrund der Eigenschaften des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors 2. Ordnung liefert SHG Erkenntnisse über elektronische und strukturelle Charakteristika der Metalloberfläche. Zur gleichzeitigen Durchführung von optischen und elektrochemischen Messungen wurde eine neue Zelle konstruiert, in der sich der Kristall im hängenden Meniskus befindet, d.h. nur seine kristalline Oberfläche hat Kontakt mit dem Elektrolyten. Die Zelle erlaubt daher im Gegensatz zu bisherigen Lösungen die simultane Messung des Stromes und der SHG-Intensität.

An einer Ag(111)-Elektrode in alkalischen NaF/NaOH-Elektrolyten werden die Schritte untersucht, die zur Oxidbildung an der Oberfläche führen. Durch die Oxidation der Oberfläche werden insbesondere die elektrokatalytischen Eigenschaften von Ag-Elektroden erheblich verändert. Die Experimente bestätigen, daß bei der Anlagerung von OH^- kein Ladungstransfer stattfindet. Bei mittleren pH (etwa pH=11) koadsorbieren F^- -Ionen mit OH^- . Etwa 0.5 V positiv des Adsorptionsmaximums wird OH^- unter Bildung von Sauerstoff entladen, aus der in einem Keimbildungs- und Wachstumsprozess Ag_2O im Submonolagenbereich wächst. Mit SHG kann gezeigt werden, daß 2-dimensionale Oxidinseln entstehen, die bei positiverem Potential zusammenwachsen; danach beginnt das 3D-Wachstum des Oxids.

Weitere Experimente zeigen, daß die Kondensation von Kampfer an einer Au(111)-Oberfläche in NaClO_4 -Elektrolyten mittels SHG nachweisbar ist. Durch Messung der SHG-Anisotropie kann die Aufhebung der Rekonstruktion verfolgt werden; so konnte nachgewiesen werden, daß die kondensierte Kampferschicht die rekonstruierte Oberfläche bei Potentialen stabilisiert, bei denen die Rekonstruktion normalerweise bereits aufgehoben wäre. Die Reduktion von Periodat an Au(111) wird durch eine kondensierte Kampferschicht unterbunden; die Reaktion von Periodat wurde daher zunächst ohne Kampfer, anschließend unter dem Einfluß von Kampfer untersucht. SHG, so wurde erstmalig festgestellt, blieb von den Reaktionsprozessen weitgehend unbeeinflusst. Komplementär zur Voltammetrie, die vom Reaktionsstrom dominiert ist, läßt SHG Rückschlüsse über die elektrostatischen und strukturellen Merkmale der Oberfläche zu.

Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Matthias Danckwerts, Elena R. Savinova, Sarah L. Horswell, Bruno Pettinger, Karl Doblhofer:

Co-adsorption of fluoride and hydroxide ions on Ag(111) in alkaline electrolytes: Electrochemical and SHG studies,

submitted to Z. Phys. Chem. (2002).

Elena Savinova, Andreas Scheybal, Matthias Danckwerts, Ute Wild, Bruno Pettinger, Karl Doblhofer, Robert Schlögl, Gerhard Ertl,

Structure and dynamics of the interface between a Ag single crystal electrode and an aqueous electrolyte,

Faraday Disc. **121**, 181-198 (2002).

Bruno Pettinger, Matthias Danckwerts, Katharina Krischer,

Organic compound adsorption on Au(111): Simultaneous SHG/electrochemical studies,

Faraday Disc. **121**, 153-165 (2002).

Matthias Danckwerts, Elena R. Savinova, Bruno Pettinger, Karl Doblhofer,

Electrochemical SHG at a Ag(111) single-crystal electrode using the hanging meniscus configuration,

Appl. Phys. B **74**, 635-639 (2002).

Inhalt

1	Über diese Arbeit	1
2	Einleitung	5
2.1	Einführung elektrochemische Grundlagen	5
2.1.1	Die elektrochemische Doppelschicht	6
2.1.2	Adsorptionsvorgänge	8
2.1.3	Zyklische Voltammetrie	10
2.2	Einführung SHG	12
2.2.1	Optische Frequenzverdopplung	13
2.2.2	SHG an Oberflächen	15
2.2.3	SHG Anisotropie	16
2.3	Das Experiment	20
2.3.1	Optik	20
2.3.2	Die elektrochemische Zelle	22
3	OH-Adsorption und Oxidbildung auf Ag(111)	27
3.1	Einleitung	27
3.2	Experimentelles	28
3.2.1	Präparation der Proben und Elektrolytlösungen	28
3.2.2	Besonderheiten	30
3.3	Strom-Spannungs-Kennlinien	30
3.4	Adsorption von OH ⁻ an Ag(111)	32
3.4.1	SHG Anisotropie	32
3.4.2	Scan Mode	34
3.4.3	Isotroper Term	36
3.4.4	Diskussion	38
3.5	Bildung eines Oberflächenoxids an Ag(111)	39
3.5.1	Dreizähliger Symmetrieterm	39
3.5.2	Vergleich mit XPS-Messungen	41

3.6	Wachstumsmodus der Oxidbildung	43
3.6.1	Stromtransienten	44
3.7	Koadsorption von Fluorid und Hydroxid	49
3.7.1	Zyklische Voltammetrie	50
3.7.2	Einsatz der Adsorption und Oxidation	51
3.7.3	Strukturbildung?	55
3.7.4	SHG Ergebnisse	56
3.7.5	Diskussion	59
3.8	Kurz zusammengefaßt...	60
4	Adsorption von Kampfer auf Au(111)	65
4.1	Einführung	65
4.2	Experimentelles	68
4.2.1	Präparation der Proben und Elektrolytlösungen	69
4.2.2	Experimentelle Besonderheiten	69
4.3	SHG und Kampferadsorption	70
4.3.1	Leitelektrolyt ohne Kampfer	70
4.3.2	Leitelektrolyt mit Kampferzusatz	71
4.3.3	SHG Scan Mode: Isotroper und dreizähliger Term	72
4.4	Struktur der Oberfläche	76
4.4.1	Zyklische Voltammetrie	76
4.4.2	SHG Anisotropie: Isotroper Term	78
4.4.3	SHG Anisotropie: Dreizähliger Term	80
4.5	Elektrochemische Reduktion von Periodat	85
4.5.1	Zyklische Voltammetrie	86
4.5.2	SHG Scan Mode	87
4.6	Wechselwirkungen zwischen Periodat und Kampfer	91
4.6.1	Zyklische Voltammetrie	91
4.6.2	SHG Symmetriekomponenten	92
4.6.3	SHG Scan Mode	94

4.6.4	Struktur der Oberfläche	96
4.6.5	Einfluß des Basiselektrolyten	100
4.7	Kurz zusammengefaßt...	103
5	Zusammenfassung	105
	Literatur	IV

Mein Dank...

... gilt vor allem "dem Chef": Prof. Dr. Gerhard Ertl stellte mir nicht nur ausgezeichnete Arbeitsbedingungen in einer von Hilfsbereitschaft und kollegialem Zusammenhalt geprägten Abteilung zur Verfügung. Er stand mir jederzeit beratend zur Seite, hatte immer ein offenes Ohr und unterstützte diese Arbeit auch organisatorisch, wo er konnte. Ich danke Ihm, daß er mir die Möglichkeit zur Promotion gab, sowie für seinen persönlichen Einsatz an den Stellen, wo ich seiner bedurfte.

Ich danke herzlichst Dr. Bruno Pettinger, der mich bei der Arbeit betreute, mir die Geheimnisse der Elektrochemie und der optischen Frequenzverdopplung näher brachte und quasi zu jeder Zeit bereit war, bei Fragen und in Diskussionen an mir seine Geduld zu testen. Zu guter Letzt hat er noch einen Teil seiner Urlaubszeit geopfert, um diese Arbeit korrekturlesen.

Herrn Prof. H. Baumgärtel danke ich dafür, daß er sich als Zweitgutachter zur Verfügung gestellt hat.

A very warm Thank You goes to Dr. Elena Savinova from Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, who is now at TU München. I had the pleasure to work with and learn from her during her stays in Berlin. The project we worked on together propelled my thesis forward a great deal. All the best to her!

Zwei weitere hervorragende Wissenschaftler und Menschen haben zur Beseitigung wissenschaftlicher Hohlräume in meinem Kopf und somit zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen: Prof. Dr. Katharina Krischer und Dr. Karl Doblhofer, denen ich für Anregungen und Diskussionen über Kampf, Gold, Silber und Elektrochemie im Allgemeinen und im Speziellen, ihre ständige Hilfsbereitschaft sowie das Korrekturlesen von Teilen der Arbeit ganz herzlich danke!

Nicht selten hängt Wohl und Wehe experimenteller Arbeit von guten Werkstätten ab. Stellvertretend für die kompetenten, stets freundlichen und hilfsbereiten MitarbeiterInnen von Elektroniklabor und Feinwerktechnik möchte ich den Herren Georg Heyne und Peter Tesky für schnellen und qualitativ hochwertigen Service danken.

In dem Zusammenhang darf ein großes Dankeschön an Rainer Putzke nicht fehlen, dessen Hilfe beim Design der neuen Zelle mit seinen guten Ideen und seiner langjährigen Erfahrung von großem Wert war.

Mein Dank gilt auch...

- ... Dr. Rolf Schuster, der mir das Tunneln beigebracht hat, mich nicht selten mit Rat ("Wie funktioniert eigentlich ein Potentiostat?") und Tat ("Rooolf, kann ich dein Oszilloskop borgen?") unterstützt hat und zu allem Überdruß auch noch Teile dieser Arbeit gegengelesen hat.
- ... Dr. Julia Oslonovitch für ihre Tips im Umgang mit Kampfper.
- ... den Kollegen in der Abteilung einfach dafür, daß sie da waren — sie waren letztlich das Salz in der Suppe. Allen voran natürlich Dr. Viola Klamroth, Mario Rössler, Dr. Christian Sachs, Dominik "Kannste nisch meckern" Thron, Matthias Kock, Dr. Marcia Giacomini, Dr. Marcello Binetti und Dr. Lutz "2 5 11" Geelhaar. Ich danke Ihnen und allen anderen Doktoranden der PC für die gute Atmosphäre, den Zusammenhalt und die Grill- und Kneipenabende...
- ... Prof. Wolfgang Schmickler und seiner Gruppe sowie Dr. Elizabeth Santos für Diskussionen über Silber, SHG und mehr.
- ... Dr. Norbert Lang, vor dessen Blaustift ich mich nunmehr schnöde gedrückt habe, sowie Dr. Ingo Loa für Unterstützung mit \LaTeX .
- ... Sabine Wasle für Tips und Hilfen im Labor sowie den MitarbeiterInnen im Sekretariat und der Verwaltung für stets offene Türen, insbesondere Ingeborg Reinhardt für ihren Einsatz im Zusammenhang mit dem Prüfungstermin.
- ... meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihren Optimismus.

Ich danke Juliane, meiner geliebten Frau, die mich unterstützt, erträgt und aufbaut. Sie ist die eigentliche Heldin dieser Geschichte.