

Physics would be dull and life most unfulfilling if all physical phenomena around us were linear. Fortunately, we are living in a nonlinear world.

Y. Ron Shen in "The Principles of Nonlinear Optics", Wiley 1984

3 OH-Adsorption und Oxidbildung auf Ag(111)

Ag(111) in alkalischen Elektrolyten. Elektrochemische und SHG-Untersuchungen der Elektrooxidation von Ag im Potentialbereich negativ der Volumenoxidation. Welche Spezies adsorbieren an der Oberfläche? Gibt es einen Ladungstransfer? Welche Schritte führen zur Oxidbildung? Ergebnisse der in situ SHG Messungen werden präsentiert und in Relation zu Erkenntnissen anderer Methoden diskutiert. Ein vorläufiges Modell der Bildung eines Oberflächenoxids wird vorgestellt.

3.1 Einleitung

Silber ist eines der "klassischen" Metalle, die in der Elektrochemie wie auch in der Oberflächenforschung untersucht werden. Seine elektrokatalytische Aktivität, insbesondere hinsichtlich der Reduktion von Sauerstoff und H_2O_2 , machen das Material nicht nur für die Anwendung als Elektrodenmaterial z.B. in Batterien oder Brennstoffzellen, sondern auch für die Grundlagenforschung interessant [46]. Hierbei spielen Sauerstoff- sowie Hydroxidspezies, die an der Oberfläche adsorbieren, eine entscheidende Rolle, da sie die katalytische Aktivität maßgeblich beeinflussen [47]. Savinova *et al.* haben gezeigt, daß die Adsorption von OH^- im alkalischen Elektrolyten die Bildung einer Oxidschicht bei Potentialen unterhalb der Volumenoxidation nach sich zieht, durch welche die Eigenschaften der Ag-Oberfläche verändert werden [48]. Details der Adsorptionsprozesse bis hin zur Metalloxidation sind nach wie vor unklar, so zum Beispiel die Natur der Adsorbate, die einleitenden Schritte zur Bildung eines Submonolagenoxids sowie Einflüsse der Struktur und Dynamik der Oberfläche selbst.

Das elektrochemische Verhalten von Silber-Einkristallen im alkalischen Elektrolyten ist in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden. Schwerpunkt war unter anderem das Adsorptionsverhalten von Ionen sowie die Volumenoxidation. Verschiedene Techniken kamen zum Einsatz, von rein elektrochemischen Experimenten [46, 49–52], Ellipsometrie [53], elektrochemische Quartszwaage [54, 55], über Ramanspektroskopie [56–58] bis hin zu Röntgenabsorption [59]. Man ist sich weitgehend einig, daß zunächst eine Monolage Ag_2O wächst, aus der sich dann das Volumenoxid bildet. Bei höheren Potentialen geht das Ag_2O in AgO über.

Im Gegensatz dazu ist über die Prozesse, die unterhalb des reversiblen Potentials der Volumenoxidation⁸ (im folgenden Unterpotentialbereich genannt) ab-

⁸ $E_{\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}}^0 = 0.342 \text{ V vs NHE}$ [60]

laufen, weniger bekannt. Dieser Potentialbereich ist aus praktischen Gründen relevant, denn hier findet auch die Reduktion von Sauerstoff oder H_2O_2 statt. In *ex situ* Studien⁹ konnten Informationen über die Struktur und Zusammensetzung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt gewonnen werden. So wurden Sauerstoffspezies an der Grenzfläche zwischen polykristallinem Silber und alkalischer NaClO_4 -Lösung [61], NaCl [62] und NaBr [63], sowie zwischen Ag(111) und alkalischer NaF -Lösung [48, 64] mit *ex situ* Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dagegen sind *in situ* Experimente an Ag(111) eher selten. Es gibt Erkenntnisse aus oberflächenverstärkter Ramanstreuung (SERS) [65, 66]; um hiermit signifikante Signalstärken zu erreichen, muß die Oberfläche allerdings aufgeraut werden, was die Vergleichbarkeit mit wohlpräparierten Einkristalloberflächen stark einschränkt.

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit sollen Experimente vorgestellt werden, bei denen mit *in situ* SHG das elektronische und strukturelle Verhalten einer Ag(111) Oberfläche im alkalischen Elektrolyten untersucht wurde. Das Hauptaugenmerk galt hier dem Potentialbereich, in dem die Adsorption von OH sowie die nachfolgende Bildung eines Oberflächenoxids stattfindet. Zunächst wird anhand rein elektrochemischer Messungen das Verhalten der Elektrode im Ansatz diskutiert, speziell im Hinblick auf bereits bestehende Erkenntnisse. Dann werden Meßergebnisse der SHG Anisotropie vorgestellt, die Einblicke in strukturelle Veränderungen der Elektrodenoberfläche im Verlaufe der Adsorption und Oxidbildung erlauben.

3.2 Experimentelles

Die in diesen Experimenten verwendete elektrochemische Zelle sowie der optische Aufbau sind im Abschnitt 2.3 im Detail beschrieben. Hier sollen nur die Präparation der Proben und Lösungen sowie experimentelle Besonderheiten dargestellt werden.

3.2.1 Präparation der Proben und Elektrolytlösungen

Der Ag(111) Einkristall wurde von MATECK (Jülich) bezogen, er besitzt eine Reinheit von 99.999% und eine Orientierungsgenauigkeit $< 0.4^\circ$. Der Kristall wurde vor dem Experiment zunächst chemisch geätzt, um Verunreinigungen abzulösen

⁹Hierbei wird die Elektrode bei einem bestimmten Potential aus der elektrochemischen Zelle entfernt, um z.B. in eine Vakuumapparatur überführt zu werden.

und eine saubere Oberfläche zu erhalten. Dazu wurde zwei verschiedene Zyanidlösungen angesetzt: Lösung A enthielt 0.42M NaCN + 35% H₂O₂, Lösung B enthielt nur 0.76M NaCN. Der Kristall wurde zunächst etwa 5 s in Lösung A getaucht, dann 15 s an Luft gehalten, danach für 2 s in Lösung B. Dieser Vorgang wird etwa 4-5 Mal wiederholt [67–70]. Dann wird der Kristall mit Wasser abgespült.

Anschließend wurde der Kristall über einer H₂-Flamme vorsichtig etwa 15 min lang getempert, wobei darauf zu achten ist, daß die Flamme den Kristall von unten bis zu schwacher Rotglut erhitzt und die Probenoberfläche nicht berührt, siehe Abbildung 3.1. Wird Silber *in* der H₂-Flamme erhitzt, so findet eine Auf-

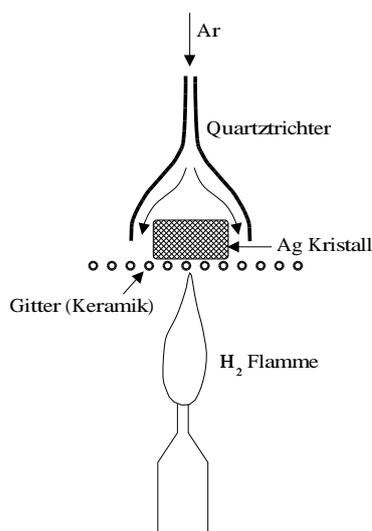


Abbildung 3.1: Zum Flammentempern wird der Kristall auf ein Keramikgitter gelegt und vorsichtig von unten erhitzt, während von oben ein schwacher Ar-Strom die Oberfläche vor Sauerstoff und Verunreinigungen aus der Luft schützt.

rauhung statt, die vermutlich von Oberflächenreaktionen des Wasserstoffs mit im Silber eingebautem Sauerstoff herrührt [71]; sie beeinträchtigt sowohl die elektrochemischen als auch die optischen Messungen. Um eine Kontamination der Probenoberfläche aus der Luft zu vermeiden, wurde mit einem Quarztrichter ein schwacher Strom aus hochreinem Argon von oben über die Probenoberfläche geleitet. Die Probe wurde in ultrareinem Wasser (MILLIPORE¹⁰) zum Experiment transferiert und unter Potentialkontrolle in den Elektrolyten eingesetzt.

Die Elektrolytlösungen wurden vor jedem Experiment am selben Tag frisch angesetzt, um Veränderungen der Elektrolyte durch Reaktionen mit CO₂ aus der Laborluft zu minimieren. Es ist bekannt, daß alkalische Elektrolyte aus Glas Silikate herauslösen, die das elektrochemische Verhalten der Silberelektrode insbesondere im Bereich der Unterpotentialoxidation verändern [72]; aus diesem

¹⁰Milli-Q UV H₂O, typ. 18.2 MΩcm, total organic content TOC 3 ppb.

Grund wurden als Behälter nur Teflonkolben verwendet, die vorher mit Ammoniaklösung¹¹ gereinigt wurden. Die Elektrolytlösungen wurden aus den Salzen NaOH und NaF (beide suprapur, bezogen von MERCK) mit Milli-Q H₂O hergestellt.

3.2.2 Besonderheiten

Aufgrund der geringen zu messenden Ströme stellt ein elektrochemisches Experiment mit Silber besondere Anforderungen an die Versuchsbedingungen. So überlagert bereits ein Reduktionsstrom geringster Mengen Sauerstoff, der aus der Luft in die Zelle eindringt, die Meßströme in einer Weise, daß in der zyklischen Voltammetrie die Charakteristika des Einkristalls schlechter oder gar nicht mehr erkennbar sind. Es ist also extrem wichtig, die Zelle sehr gut gegen die Umgebung abzudichten. Gleichzeitig wirken sich organische oder Kohlenstoffverunreinigungen negativ auf das Experiment aus; die Zelle und alle zusätzlichen Glas- und Teflonteile wurden daher vor jedem Experiment im Säurebad¹² oder Ammoniaklösung gereinigt.

Unmittelbar nach der Präparation wurde der Kristall auf dem Probenhalter montiert und in die Zelle überführt. Die nun geschlossene Zelle sowie der Elektrolyt wurde etwa 60 Minuten mit Argon Reinstgas (5.0) gespült, bevor der Kristall unter potentiostatischer Kontrolle in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht wurde.

Die Gegenelektrode war ein ringförmiger Pt-Draht von 0.5 mm Stärke, der in der Zelle in Bodennähe angebracht war. Als Referenz diente meist eine Ag/Ag₂O- Elektrode in demselben Elektrolyten wie die Arbeitselektrode; ihr Standardpotential liegt bei $E_{Ag/Ag_2O}^0 = 0.342$ V vs NHE [60]. Die Verwendung dieser Referenzelektrode ermöglichte es, die Anzahl verwendeter Glasteile zu minimieren. In einigen Experimenten wurde eine Hg / HgO / 0.1M NaOH Referenzelektrode verwendet. Ihr Potential beträgt 0.165 V gegenüber NHE [73].

3.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

In den hier vorgestellten Experimenten diente die zyklische Voltammetrie (CV) nicht nur dazu, das elektrochemische Verhalten der Ag(111)-Oberfläche zu untersuchen; mit ihrer Hilfe wurde auch die Reinheit und Oberflächenqualität der

¹¹25% NH₃ + 30% H₂O₂ zu gleichen Anteilen.

¹²Im Dampf kochender 65% HNO₃.

Probe kontrolliert sowie die Belastung des Experiments mit Sauerstoff geprüft. Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Voltammogramm von Ag(111) in 0.1M NaF + 1mM NaOH. Die Kurve weist starke Ähnlichkeit mit in der Literatur angegebenen Strom-Spannungskennlinien von Ag(111) im alkalischen Elektrolyten [74] auf und ist sogar sehr gut mit Kurven vergleichbar, die an Ag(111)-Kristallen nach Präparation durch Ar-Ionensputtern gemessen wurden, wobei dort das Experiment in der geschützten Atmosphäre einer *glove box* durchgeführt wurde [75]. Das beweist, daß Präparation und Durchführung des Experimentes zu zufrieden-

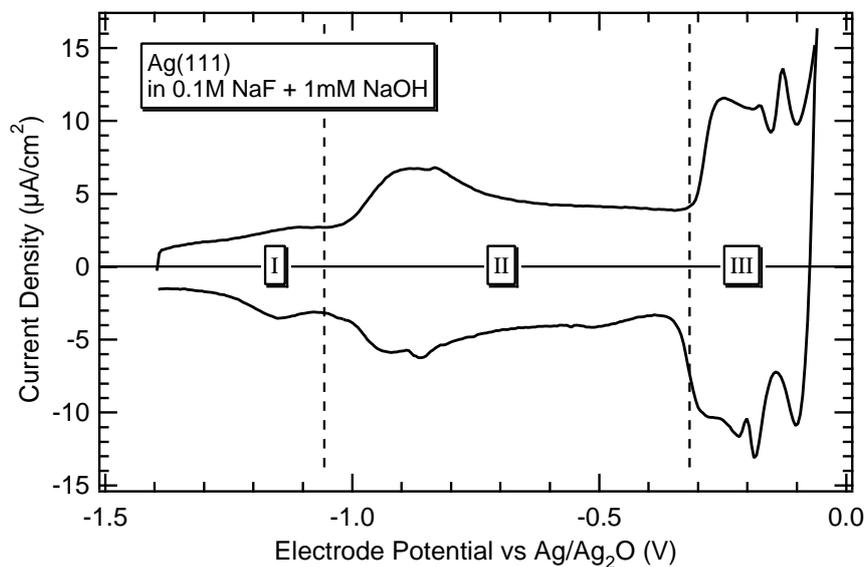


Abbildung 3.2: Zyklisches Voltammogramm von Ag(111) in 0.1M NaF + 1mM NaOH. Gestrichelte Linien: grobe Unterscheidung der Bereiche I - freie Elektrode, II - Adsorption von OH⁻, III - Oxidbildung.

stellenden, mit der Literatur vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der Elektrochemie führt.

Wir unterscheiden im CV in Abbildung 3.2 drei Bereiche, die mit den Ziffern I, II und III beziffert sind. Region I zeigt hauptsächlich die Aufladung der Doppelschicht und korrespondiert mit einer adsorbatfreien Elektrode. Um -1.0 V wächst der Strom an, durchläuft ein breites Maximum und erreicht einen flachen Bereich, der sich bis etwa -0.3 V erstreckt. Danach folgt Bereich III, der von einem steilen Anstieg des Stromes sowie einer besonderen Peakstruktur geprägt ist. Beim reversiblen Ag/Ag₂O-Potential, also jenseits der Region III beginnt die Volumenoxidation der Silberelektrode.

Es herrscht weitgehend Übereinstimmung, daß die Bereiche II und III von der Adsorption von OH⁻ geprägt sind [48, 74, 76, 77]. Dabei sind allerdings die De-

tails der Adsorption noch in der Diskussion. Auf der Basis voltammetrischer Experimente gingen Jovic *et al.* [77] beispielsweise von einer kompletten Entladung des OH^- -Anions aus. Im Gegensatz dazu deuten *ex situ* XPS Untersuchungen an polykristallinem Silber und Ag(111) [64] darauf hin, daß die OH^- -Ionen ihre negative Ladung behalten. Bisher gibt es nur wenig *in situ* Information über den Zustand der Grenzfläche zwischen Ag(111) und alkalischen Elektrolyten. Folglich ist es noch schwieriger, die Peaks in Region III eindeutig zuzuordnen. Es wurde vermutet, daß sie von einer (weiteren) Entladung der OH_{ad} Spezies herrühren [74] oder von der Bildung eines Oberflächenoxids [48]. Um diesen Fragen näher auf den Grund zu gehen, wurde dieses System mit *in situ* SHG untersucht; besonderes Augenmerk lag auf der Adsorption von OH^- und der daraus resultierenden Oxidbildung.

3.4 Adsorption von OH^- an Ag(111)

3.4.1 SHG Anisotropie

Abbildung 3.3 zeigt eine typische SHG-Anisotropiemessung, die im Bereich I des Voltammogramms bei -1.2 V vs. Ag/Ag₂O durchgeführt wurde. Für jeden Meßpunkt wurden fünf Laserpulse aufgenommen und das SHG-Signal gemittelt, außerdem wurden zwei volle Rotationen nacheinander gemessen und daraus für jeden Winkel der Mittelwert berechnet. Die Meßpunkte (offene Kreise in Abb. 3.3) zeigen eindeutig sechs Maxima, davon drei etwas größere und drei etwas kleinere. Dies repräsentiert im wesentlichen eine dreizählige Symmetrie, wie sie für fcc-(111)-Oberflächen zu erwarten ist.

Die mathematische Behandlung dieser Meßergebnisse ist in Abschnitt 2.2 im Detail dargestellt. Eine Anisotropiemessung wie die hier gezeigte wird beschrieben durch (siehe Gl. (2.19)):

$$I_{\text{SHG}} = |A_r + B_r \cos(\phi) + C_r \cos(2\phi) + D_r \cos(3\phi)|^2 + |A_i + B_i \cos(\phi) + C_i \cos(2\phi) + D_i \cos(3\phi)|^2, \quad (3.1)$$

wobei die Winkeloffsets $\alpha_{(r,i)}$, $\beta_{(r,i)}$ sowie $\gamma_{(r,i)}$ hier der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden. Durch Anpassung einer Kurve nach Gleichung (3.1) an die Meßdaten können nun die komplexwertigen Symmetrieterme A , B , C und D gewonnen werden.¹³ In ihnen manifestieren sich strukturelle oder elektronische

¹³In der Praxis wurde zunächst eine Funktion, die alle Parameter, also alle Symmetrieterme und Winkeloffsets enthält, an die Daten angepaßt; für jede weitere Fitprozedur an Daten aus derselben

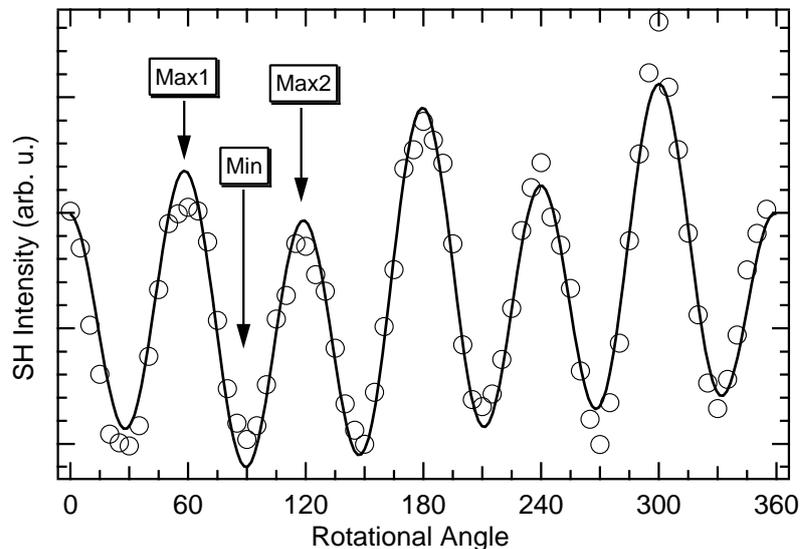


Abbildung 3.3: Typische Anisotropie von $\text{Ag}(111)$ in $0.1\text{M NaF} + 1\text{mM NaOH}$ bei einem Elektrodenpotential von -1.2 V . Die Symbole (Kreise) stellen die Meßpunkte dar, die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung an die Daten. Drei der Maxima sind etwas größer, diese sind mit **Max1** bezeichnet, die etwas kleineren mit **Max2**; die Minima sind mit **Min** gekennzeichnet.

Veränderungen der Oberfläche als Folge elektrochemischer Prozesse. Die durchgezogene Kurve in Abb. 3.3 zeigt eine solche Anpassung.

Aus den Ergebnissen dieser Analyse zeigt sich, daß die ein- und zweizähligen Symmetrieterme eine untergeordnete Rolle spielen, ihr Beitrag zur Anisotropiekurve ist zumeist von ähnlicher Größe wie die Streuung der Daten und folglich von dieser schwer zu unterscheiden. Dies bestätigt die allgemeine Annahme, daß wohlpräparierte, unbedeckte $\text{fcc}(111)$ Oberflächen eine überwiegend dreizählige Symmetrie aufweisen. Im folgenden werden daher der isotrope und dreizählige Term der Anisotropie, A und D , ermittelt und diskutiert.

Nach Messung der Anisotropie für eine komplette Reihe von Elektrodenpotentialen liefert eine 3D-Auftragung wie in Abbildung 3.4 einen kompakten Überblick über das elektrochemische Verhalten der Elektrode. Man sieht vorne die ur-

Serie (aber bei anderem Potential) wurde der Ergebnissatz der vorherigen Anpassung als Startwertsatz verwendet. Zusätzlich wurden die Winkeloffsets als konstant angesetzt und fixiert; außerdem wurde der Imaginärterm $\Im(D) \equiv 0$ gesetzt, was einer Bestimmung der relativen Phasen dient und in dieser Arbeit streng genommen unnötig ist. Es stellt aber auch keine Einschränkung der Anpassung dar, wie mit Fourieranalyse überprüft wurde. Die Anzahl freier Parameter konnte auf diese Weise minimiert werden, ohne die Qualität der Anpassung zu reduzieren.

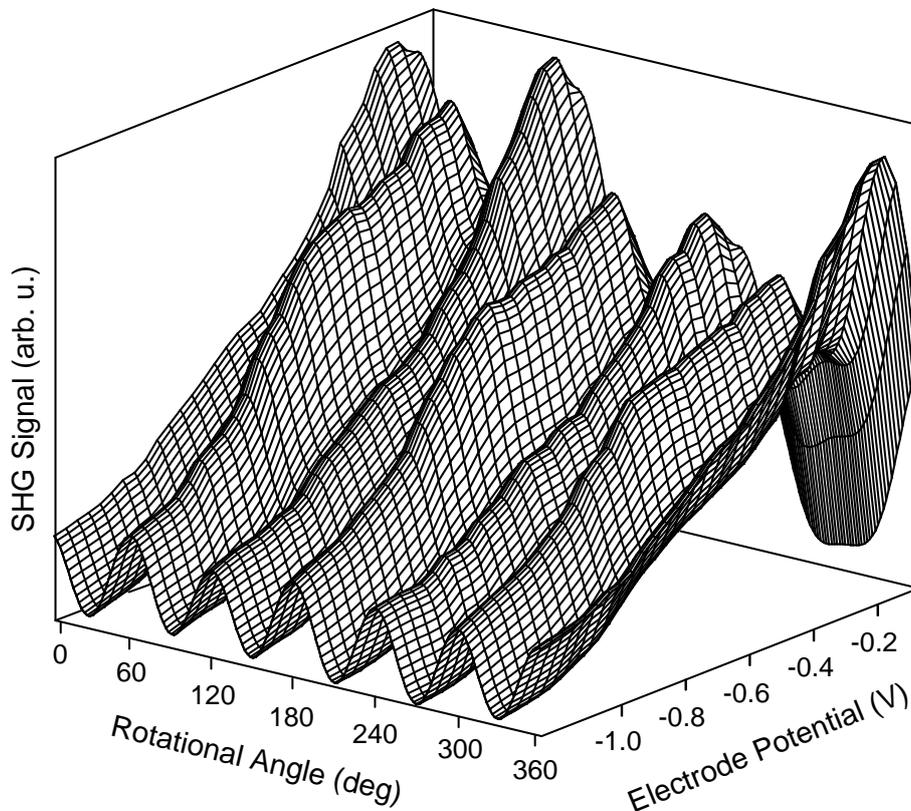


Abbildung 3.4: Anisotropiekurven des gesamten Potentialbereiches. Die vorderste Kurve ist die in Abb. 3.3 dargestellte Anisotropie. Die 3D-Darstellung gibt einen Gesamtüberblick über den Verlauf der SHG-Anisotropie als Funktion des Potentials.

sprüngliche Kurve, wie sie in Abb. 3.3 enthalten ist; bei Veränderung des Potentials in positiver Richtung wächst das SHG-Signal insgesamt drastisch an, um am Ende des betrachteten Potentialbereiches wieder abzufallen. Zusätzlich ist zu sehen, daß die Größenverhältnisse der sechs auftretenden Maxima sich verändern. Man kann also hier bereits Korrelationen des SHG-Signals mit elektrochemischen Prozessen entdecken.

3.4.2 Scan Mode

Um direkt das SHG Signal in weniger zeitintensiven Scans als Funktion des Elektrodenpotentials zu messen, wurde der Rotationswinkel mit Hilfe einer Anisotropiemessung nacheinander auf eines der beiden Maxima (groß oder klein) sowie auf das Minimum eingestellt, wie in Abb. 3.3 bezeichnet. Dann wurde mit dem Potentiostat ein normaler Dreiecksscan durchgeführt, während mit dem Compu-

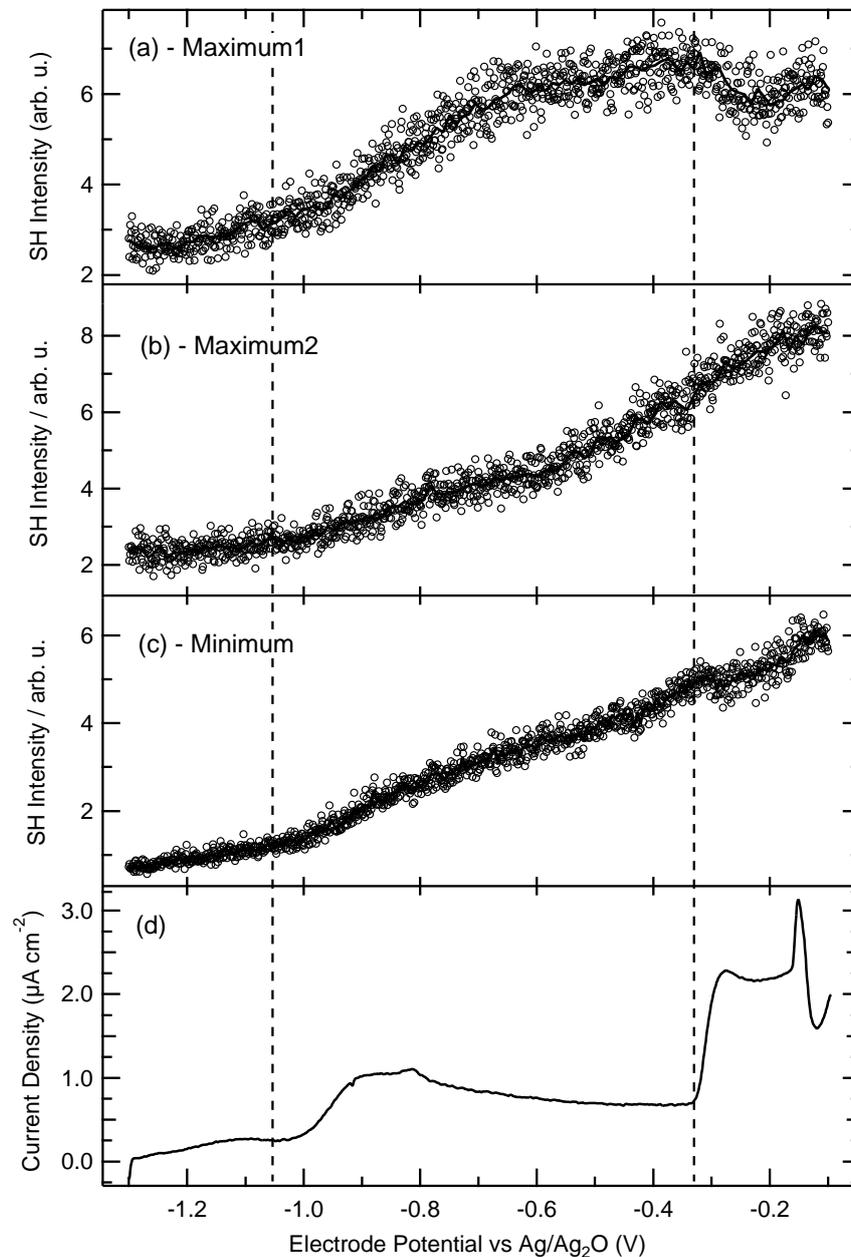


Abbildung 3.5: SHG Intensität als Funktion des Potentials bei festen Rotationswinkeln. (a) Position Max1, (b) Position Max2, (c) Position Min. Die Daten wurden bei einer Laserpulsrate von 10 Hz bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s erhalten. Dargestellt ist nur je ein anodischer Halbzyklus. Teilbild (d) zeigt den dazugehörenden Halbzyklus der Strom-Spannungskennlinie.

ter das SHG-Signal sowie Potential und Strom aufgezeichnet wurden. Für diese SHG-Messung konnte die Laserpulsrate bauartbedingt 10 Hz nicht überschrei-

ten.

Abbildung 3.5 zeigt eine solche SHG-Scan Messung. Gezeigt ist nur ein anodischer Halbzyklus, der bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s aufgenommen wurde; der Elektrolyt ist 0.1M NaF + 1mM NaOH. Im obersten Teilbild (a) sind die Daten für das Maximum 1 (Bezeichnung siehe Abb. 3.3) zu sehen; hierfür wurden alle drei größeren Maxima gemittelt. Bild (b) zeigt die in gleicher Weise gewonnenen Daten für das Maximum 2, (c) repräsentiert das Minimum, wobei hier über alle sechs Minima gemittelt wurde. In Teilbild (d) ist eine entsprechende Strom-Spannungs-Kennlinie zu sehen. In allen drei SHG-Kurven können deutliche Zusammenhänge mit dem CV erkannt werden. Insbesondere in (a) und (c) werden die drei Bereiche I, II und III des Voltammogramms unterscheidbar; besonders interessant ist das Verhalten der beiden Maxima am Beginn von Bereich III: Maximum 1 zeigt einen deutlichen Knick und nachfolgenden Abfall sowie unmittelbar darauf ein leichtes Minimum (etwa bei -0.22 V), während Maximum 2 unbeeinflusst bis zum Ende des Potentials scans weiter ansteigt. Dies deutet auf ein besonderes Wechselspiel zwischen dem isotropen Term A und dem dreizähligen Term D im Bereich III hin, das später genauer untersucht wird.

Die quantitative Aussagekraft dieser Messungen ist zunächst begrenzt, was mit der Streuung der Daten zu tun hat. Dennoch liefert diese Methode Details in der Potentialabhängigkeit des SHG-Signales, die der Anisotropiemessung, bei der in Potentialstufen vorangegangen wird, eventuell verborgen blieben. Sie stellt also ein notwendiges Eingangsexperiment dar, um im Potentialverlauf die Bereiche zu finden, in denen das SHG-Signal besondere Merkmale aufweist. Man erhält somit Hinweise, in welchen Potentialbereichen mit welcher Genauigkeit die Anisotropie des SHG-Signales gemessen und einer detaillierten Analyse zugeführt werden muß.

3.4.3 Isotroper Term

Die SHG-Anisotropie wurde für eine Reihe von Potentialen gemessen, wobei das Experiment am negativen Ende des Potentialbereichs (-1.3 V) begonnen wurde, da die Elektrode hier unbedeckt ist. Die Daten wurden nach der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Methode ausgewertet, bei der die Symmetriekoeffizienten A , B , C und D durch Anpassung gewonnen werden. Wenden wir uns zunächst dem isotropen Term A zu.

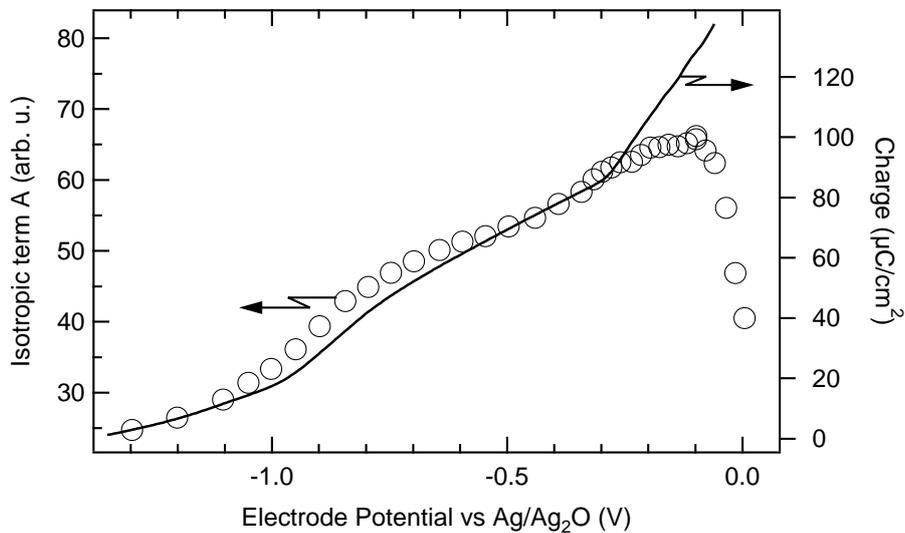


Abbildung 3.6: Isotroper Term A (Kreise) und Ladungskurve (durchgezogene Linie) als Funktion des Potentials. Die Ladung wurde durch Integration des Stromes von -1.4 V bis -0.06 V ermittelt, entspricht also nicht der tatsächlichen Metallladung; die Skala der Ladung ist in diesem Sinne als relativ zur Metallladung bei -1.4 V zu verstehen. In den Bereichen I und II ist eine Übereinstimmung der Verläufe von A und der Ladung zu erkennen, die im Bereich III nicht mehr gilt.

Abbildung 3.6 zeigt den isotropen Term A als Funktion des Elektrodenpotentials (Kreise); die Daten stammen aus Messungen an $\text{Ag}(111)$ in $0.1\text{ M NaF} + 1\text{ mM NaOH}$. Ebenfalls dargestellt ist die Ladungskurve (durchgezogene Linie). Die Ladungskurve beschreibt das Integral des Stromes, wie er in Abbildung 3.2 zu sehen ist, genauer des anodischen Halbzyklus, wobei die Integration zwischen -1.4 V und -60 mV ausgeführt wurde. Sie entspricht streng genommen nicht ganz der Ladung auf der Elektrode. Um diese zu berechnen, müßte zunächst der Ladungsnullpunkt bestimmt werden; da die Absolutwerte der Ladung hier aber nicht von Interesse sind, ist darauf verzichtet worden.

Wichtig ist in Abbildung 3.6 die augenfällige Übereinstimmung der Verläufe von A und der Ladung in den Bereichen I und II. Erst im Bereich III ist eine deutliche Abweichung zu erkennen, wobei die Ladung weiter ansteigt, während der isotrope Term eine Sättigung und ein Maximum durchläuft und danach steil abfällt.

3.4.4 Diskussion

Um dieses Verhalten zu verstehen, insbesondere die Proportionalität von A und der Ladung, betrachte man allgemein die Potentialabhängigkeit des SHG-Signals. Wie bereits erwähnt, ist der elektrische Feldvektor des Laserlichtes bei den hier beschriebenen Messungen parallel zur Reflexionsebene ausgerichtet (p-Polarisation), hat also eine Komponente senkrecht zur Metalloberfläche. Dort überlagert das elektromagnetische Feld des Laserpulses das statische Feld der elektrochemischen Doppelschicht. Da diese beiden Felder von vergleichbarer Größenordnung sind, können in der Summe erhebliche Feldstärken entstehen (bis zu 10^8 V/cm). Dadurch kommt es zu einer nichtlinearen Wechselwirkung dritter Ordnung der elektrischen Felder mit dem Substrat, die durch ein triadisches Produkt des Suszeptibilitätstensors dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ und den Feldkomponenten $\mathbf{E}_{\text{DC}}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ beschrieben wird. Dies ergibt eine Polarisation dritter Ordnung, die mit der Frequenz 2ω schwingt. Sie wird mit der Polarisation zweiter Ordnung zu einer effektiven Polarisation zweiter Ordnung zusammengefaßt [16, 78]:

$$\mathbf{P}_{\text{eff}}^{(2)} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \chi^{(3)} : \mathbf{E}_{\text{DC}}\mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega). \quad (3.2)$$

Hierbei ist $\mathbf{E}_{\text{DC}} = (0, 0, E_{\text{DC}})$ der statische elektrische Feldvektor in der Helmholtzschicht, der senkrecht zur Kristalloberfläche steht. Die Intensität des SHG-Signales setzt sich dann aus der Summe der Effekte zweiter und dritter Ordnung zusammen; im einfachsten Fall einer wohlpräparierten fcc-(111) Oberfläche bedeutet das:

$$I_{\text{SHG}} = |A^{(2)} + A^{(3)}E_{\text{DC}} + D \cos(3\phi)|^2. \quad (3.3)$$

Der isotrope Beitrag zum Meßsignal ist also proportional zum elektrischen Feld in der Doppelschicht. Das Feld E_{DC} wiederum ist das Verhältnis der Ladungsdichte σ_{M} an der Metalloberfläche zur Dielektrizitätskonstante der Doppelschicht ε_{DL} :

$$E_{\text{DC}} = \frac{4\pi\sigma_{\text{M}}}{\varepsilon_0\varepsilon_{\text{DL}}}. \quad (3.4)$$

Folglich ist zu erwarten, daß der isotrope Term A linear mit der Ladungsdichte variiert, solange die dielektrische Funktion der Doppelschicht eine Konstante ist:

$$A(U) \propto \sigma_{\text{M}}(U), \quad (3.5)$$

wobei das Argument die Abhängigkeit der Größen vom angelegten Elektrodenpotential U kennzeichnet. Solange die Doppelschicht also in ihrer Natur und da-

durch in ihren elektrooptischen Eigenschaften weitgehend ungestört bleibt, wird die dielektrische Konstante ε_{DL} unverändert bleiben und obige Proportionalität (3.5) gelten. Tatsächlich ist in einer Reihe von Systemen ein linearer Zusammenhang zwischen dem isotropen Term des SHG Signals und der Ladung der Doppelschicht gefunden worden [9, 12, 13, 79].

Aus dieser Überlegung folgern wir, daß in den Bereichen I und II des Voltammogramms, also dort, wo $A \propto \sigma$ und damit $\varepsilon = const.$, die elektrochemische Doppelschicht unverändert bleibt. Es findet also kein Ladungstransfer zwischen dem OH-Anion und der Metalloberfläche statt, denn eine Entladung der OH⁻-Moleküle würde den Charakter der kompakten Doppelschicht (IHP) und damit ihre Dielektrizitätskonstante verändern, was hier nicht beobachtet wird.

Wir erhalten also mit SHG einen starken Hinweis darauf, daß OH vom Beginn der Adsorption (ca. -1.1 V) bis zum Übergang in den Bereich III (ca. -0.3 V) als Anion vorliegt. Der steile Stromanstieg am Beginn der Region III rührt vermutlich von einem nun folgenden Ladungstransfer her, der die Oxidbildung einleitet. Dies kann man durch die Betrachtung in Abbildung 3.6 allein nicht belegen; klar wird lediglich, daß sich hier eine deutliche Veränderung der Doppelschichtstruktur vollzieht, deren Hintergrund nun mit SHG weiter untersucht werden soll, insbesondere durch den Vergleich des isotropen Terms mit der 3-zähligen Komponente der Anisotropie.

3.5 Bildung eines Oberflächenoxids an Ag(111)

3.5.1 Dreizähliger Symmetrieterm

Wenden wir uns nun dem Bereich III genauer zu, der die eigentliche Bildung eines Oberflächenoxids zu beinhalten scheint. Abbildung 3.7 zeigt den isotropen Term sowie zum Vergleich dazu den 3-zähligen Term D als Funktion des Elektrodenpotentials. Der isotrope Anteil A steigt von negativen zu positiveren Potentialen hin an; in Abschnitt 3.4 wird deutlich, daß A in den Bereichen I und II mit dem Verlauf der Ladungskurve übereinstimmt. Im Bereich III steigt die Ladungskurve weiter an, A hingegen erfährt eine Art Sättigung, durchläuft ein Maximum bei etwa -100 mV und fällt dann steil ab. Ein Blick auf die Abbildung 3.4 zeigt, daß A gerade bei den Potentialen kleiner wird, bei denen das SHG-Signal insgesamt abfällt, also alle Komponenten des Suszeptibilitätstensors $\chi^{(2)}$ abnehmen.

Im Gegensatz dazu steigt der 3-zählige Term D als Funktion des Potentials nur leicht an und erreicht genau dort, wo A vom Verlauf der Ladungskurve abweicht (ab etwa -300 mV) ein Maximum. Dann sinkt D ab -200 mV ab, bei einem

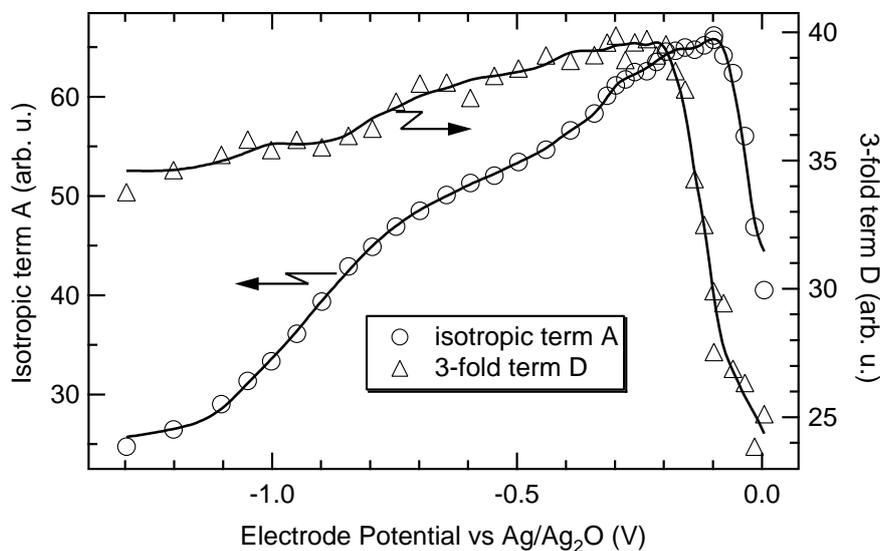


Abbildung 3.7: Ag(111) in 0.1M NaF + 1mM NaOH. Isotroper Term A und dreizähliger Term D als Funktion des Potentials. Das angelegte Elektrodenpotential wurde von negativ nach positiv verändert.

Potential, bei dem die gesamte nichtlineare Polarisierbarkeit noch nicht signifikant reduziert ist. Man beobachtet also, daß Oberflächenprozesse den 3-zähligen Symmetrieterm bereits verringern, bevor der isotrope und die anderen Terme betroffen sind.

Aus früheren Arbeiten [12] ist bekannt, daß die Oxidation der Metallelektrode im elektrochemischen SHG-Experiment meist zu einem Abfall der nichtlinearen Polarisierung und damit des SHG-Signals führt. Das Absinken der SHG-Intensität ab -100 mV deutet also auf die Bildung eines Oxids hin, welches eine deutlich geringere nichtlineare Suszeptibilität in der zweiten Ordnung hat.

Andererseits zeigt der Abfall des 3-zähligen Termes *D* eine Störung der 3-zähligen Symmetrie der (111) Oberfläche, die auftritt, *bevor* die nichtlineare Polarisierung insgesamt verringert wird. Offenbar bilden sich Teilbereiche der Oberfläche, also Inseln, auf denen die 3-zählige Symmetrie der Ag-Oberfläche erheblich gestört ist. Diese Oxidinseln verringern den Flächenanteil der 3-zähligen (111) Fläche, was zu einer Reduktion im 3-zähligen Symmetriebeitrag *D* führt. Es handelt sich hierbei wohl um upd-Oxid, also Silberoxidinseln, die bereits etwa 200 mV negativ vom reversiblen Potential der Ag₂O-Bildung entstehen. Der Bedeckungsgrad mit Oxid liegt deutlich unterhalb 1 Monolage (ML). Da im Bereich einer Insel nicht mehr der Übergang Metall—Elektrolyt die elektrischen Felder und Ladungen bestimmt, sondern der Übergang Me-

tall—Metalloxid—Elektrolyt, weicht der isotrope Term A vom Verlauf der Ladungskurve ab.

Zwischen etwa -200 mV und -100 mV wachsen die Oxidinseln zu einer kompletten Bedeckung zusammen und bilden ab diesem Punkt eine flächendeckende Oxidschicht. Diese weist eine geringere —integrale— Polarisierbarkeit auf, was zu einer Verringerung des A -Terms und des Gesamtsignals führt.

Zusammenfassend ergibt sich aus den *in situ* SHG-Messungen, daß im Bereich II OH^- Ionen an der Ag(111) Oberfläche adsorbieren, ohne daß ein Ladungstransfer stattfindet. Dieser erfolgt beim Eintritt in Bereich III und zieht ein Inselwachstum eines Oxides nach sich. Sobald die Oxidinseln zu einer makroskopischen Bedeckung zusammengewachsen sind, fällt das SHG-Signal ab. Bei noch positiveren Potentialen wächst daraus ein 3D-Oxid.

3.5.2 Vergleich mit XPS-Messungen

Die oben beschriebenen Experimente und Ergebnisse beschreiben eine *in situ* Methode, die auf Ag(111) in alkalischem Elektrolyten zum ersten Male angewendet wurde. Wie oben erwähnt, wurde dieses System zuvor bereits mit anderen, meist *ex situ* durchzuführenden Methoden wie STM, LEED oder XPS untersucht. Insbesondere die Arbeiten mit XPS¹⁴ erlauben wertvolle Einblicke in die Details der Oxidbildung auf Ag(111) [48, 64, 80, 81]. Allerdings muß bei diesen Experimenten die Elektrode bei einem bestimmten Potential aus dem Elektrolyt und der elektrochemischen Zellen entfernt und in ein UHV-System überführt werden. Hierbei ist nicht klar, ob sich das Verhalten der Oberfläche von der Situation in der elektrochemischen Zelle unterscheidet. Ist die aus der Zelle entfernte Oberfläche noch mit der im Elektrolyten befindlichen vergleichbar? Um dieser Frage näherzukommen, sollen die oben beschriebenen *in situ* SHG Ergebnisse mit denen aus XPS-Messungen verglichen werden.

Für die XPS-Messungen wurden Ag(111)-Kristalle mit konventionellen UHV-Methoden präpariert, was Ar-Ionenbombardement und Heizzyklen in Sauerstoff und Vakuum umfaßte. Nach der Präparation wurde der Kristall in eine *glove box* überführt, die mit Ar gefüllt war und dort unter Potentialkontrolle in den Elektrolyten, typischerweise 1mM NaOH + 0.5mM NaF, eingesetzt. Die dort gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind den in der SHG-Zelle gemessenen (s. Abb. 3.2) sehr ähnlich [72]. Bei bestimmten Potentialen wurde die Elektrode aus der Zelle entfernt und für die XPS-Messung zurück in das UHV-System gebracht.

¹⁴Diese Experimente gehören nicht zum Rahmen dieser Arbeit. Ich danke Dr. E. Savinova, die mir die Ergebnisse zur Verfügung gestellt hat.

Im O 1s Spektrum konnte nun beobachtet werden, daß, von negativen Potentialen her kommend, beim Eintritt in den Bereich II ein Peak im Spektrum auftaucht, der bei 530.8 eV liegt und sich über den gesamten Bereich II nicht wesentlich verändert [81]. Dieser Peak wird mit einer Überlagerung von OH⁻ und nicht näher bekannten Karbonatspezies erklärt. In der Literatur werden für die Bindungsenergie von OH, das auf Ag adsorbiert ist, Werte zwischen 529.7 eV [82] und 531.7 eV [83] angegeben, für Karbonat Werte zwischen 529.9 und 530.5 eV [84, 85]. Das ergibt einen Hinweis auf die Art der Adsorption von OH⁻: da sich der Peak im ganzen Bereich II nicht verändert, ist davon auszugehen, daß OH⁻ seine negative Ladung behält, ein Ladungstransfer wird nicht beobachtet [81].

Im Potentialbereich III erscheint ein neuer Peak im O 1s-Spektrum bei 528.0 eV, der mit steigendem Potential größer wird. Ein Peak der Energie 528.2±0.2 eV ist charakteristisch für atomar adsorbierten Sauerstoff, der in der Literatur auch "ionischer Sauerstoff" genannt wird [86, 87]. Diese Sauerstoffspezies trägt eine negative Ladung, was durch das Auftreten von Ag⁺-Ionen an der Oberfläche bestätigt wird. Diese werden anhand eines gleichzeitig entstehenden Peaks im Ag 3d Differenzspektrum nachgewiesen, der bei 367.7 eV liegt [85, 87]. Die Bedeckung mit Ag⁺-Ionen war bei einem Potential von -0.02 V vs Ag/Ag₂O etwa doppelt so groß wie die mit ionischem Sauerstoff.

Das Auftreten atomaren Sauerstoffs im Bereich III beweist, daß in einem Ladungstransfer aus der adsorbierten OH-Spezies O entsteht, der die Oberfläche belegt. Zusammen mit Ag⁺ wird aus dem Sauerstoff Ag₂O gebildet. Mittels STM haben Shaikhutdinov *et al.* die Bildung von zweidimensionalen Inselstrukturen beobachtet, die höchstwahrscheinlich Oxidinseln darstellen [75]. Diese Interpretation wird durch vergleichbare Studien im UHV bestätigt, die von Carlisle *et al.* durchgeführt wurden [88, 89]. In diesen hochaufgelösten STM-Untersuchungen an Ag(111) im Vakuum wurde nach der Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff die Bildung von kommensurablen (4×4)-Ag₂O Inseln beobachtet. Dies stützt das Modell, nach dem im Unterpotentialbereich Bruchteile einer Monolage Ag₂O in Inselnform an der Oberfläche wachsen.

Wurde nun das Potential, bei dem die Elektrode zur Untersuchung aus der Zelle entfernt wurde, über das reversible Potential der Ag₂O-Bildung hinaus erhöht, zeigte sich eine deutliche Verschiebung des O 1s Peaks von 528.0 eV zu 529.5 eV, was charakteristisch für das Ag₂O Volumenoxid ist [90, 91]. Auch im Auger MNN Spektrum an dieser Oberfläche sowie im XPS Spektrum des Ag3d-Zustandes wurden entsprechende Veränderungen gefunden, die auf ein Silber(I)-Volumenoxid hindeuten.

Die *in situ* SHG Ergebnisse stimmen also mit bestehenden Erkenntnissen aus XPS-Messungen sehr gut überein. Die Experimente mit XPS liefern stoffliche Informationen, lassen also über die Bindungsenergien Rückschlüsse auf die adsorbierten und an der Oxidation beteiligten Elemente, sogar grobe Aussagen über die Dimensionalität und Oxidationsstufe des gebildeten Oxids zu. Die Messung und Auswertung der SHG Anisotropie hingegen erlaubt einen Einblick in die tatsächlichen *in situ* Verhältnisse in der elektrochemischen Zelle; man erhält Hinweise auf die Struktur der Oberfläche und kann diese mit den XPS Erkenntnissen zu einem Gesamtbild zusammenfassen.

3.6 Wachstumsmodus der Oxidbildung

Aus den bisher geschilderten Erkenntnissen läßt sich ableiten, daß die Adsorption von OH^- an der Ag(111)-Oberfläche zunächst ohne Entladung der Anionen abläuft. Oberhalb von etwa -300 mV findet eine Entladung bzw. Oxidation der Hydroxylionen statt, wodurch sich "ionischer Sauerstoff" auf der Oberfläche bildet, der mit den Silberatomen Ag_2O bildet. Die SHG Experimente deuten auf das Wachstum eines Oberflächenoxids im Submonolagenbereich hin, das erst bei positiveren Potentialen eine volle Deckschicht bildet. Danach setzt das Wachstum eines Volumenoxids ein.

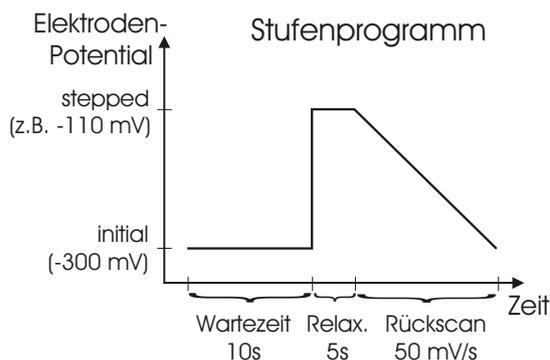


Abbildung 3.8: Potential-Zeit-Verlauf eines Potentialsprungexperimentes. Das Potential wird bei -0.3 V gehalten, dann erfolgt ein Sprung in den Bereich der Oxidation. Nach einer kurzen Zeit wird das Potential zum Ausgangspunkt zurückgefahren.

Um die Dynamik dieses Wachstumsprozesses genauer zu untersuchen, wurden Potentialsprungexperimente durchgeführt. Hierbei wird das Elektrodenpotential zunächst auf einem Wert unterhalb der Oxidation konstant gehalten, dann folgt ein Sprung zu einem höheren Potential. Nach einer gewissen Relaxationszeit läuft das Potential in einer linearen Rampe zum Ausgangspunkt zurück, siehe Abbildung 3.8.

Während dieses Programms wird der Strom durch die elektrochemische Zelle

gemessen. Zur Verdeutlichung des Experiments ist in Abbildung 3.9 ein Zyklovoltammogramm einer Ag(111) Oberfläche in 0.1M NaOH dargestellt. Die Potentialsprünge erfolgen von -300 mV (also unterhalb des steilen Stromanstiegs) zu Potentialen zwischen -100 mV und -120 mV, in die Nähe des im CV deutlich erkennbaren Stromspikes. Jeder Sprung wird gemäß dem in Abb. 3.8 dargestellten Programm mehrere Male hintereinander ausgeführt, um die Daten mitteln zu können. Danach wurden zunächst mehrere komplette CV-Zyklen durchlaufen, um Veränderungen an der Oberfläche auszuschließen. Strom und Potential wurden mit einem Samplingoszilloskop gemessen.

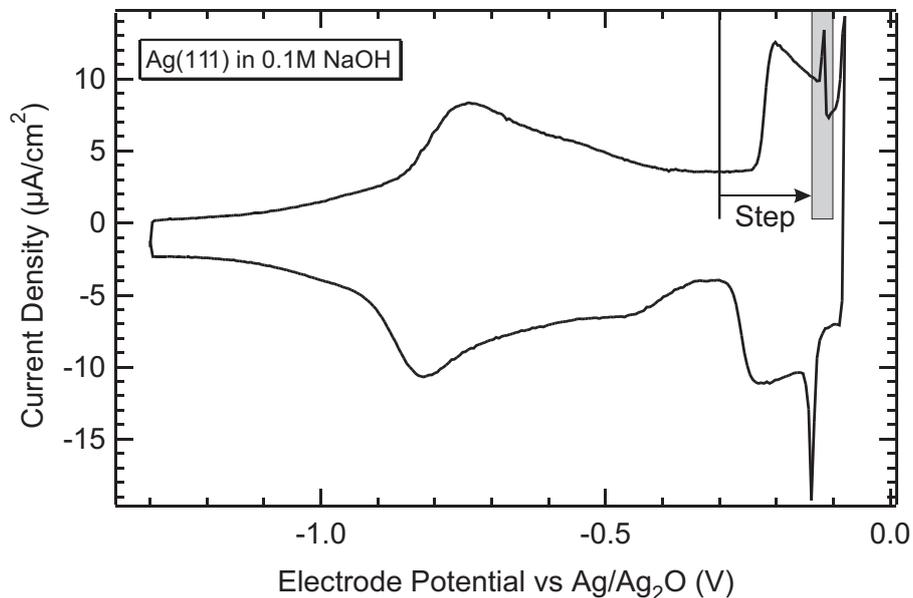


Abbildung 3.9: CV von Ag(111) in 0.1M NaOH. Die Scanrate betrug 50 mV/s, als Referenzelektrode wurde Ag/Ag₂O in demselben Elektrolyt verwendet. Obgleich der Elektrolyt hier kein Fluorid enthält, sind die wesentlichen Merkmale des Voltammogramms dieselben wie im Falle des Elektrolyten 0.1M NaF + 1mM NaOH (siehe Abb. 3.2). Zu beachten ist, daß die Verschiebung des CV gegenüber dem anderen Elektrolyten nicht sichtbar wird, da eine Ag/Ag₂O-Referenz verwendet wurde, die in jeweils demselben Elektrolyten arbeitet und somit ihre Lage mit dem pH-Wert genauso verändert wie das CV der Ag-Elektrode.

3.6.1 Stromtransienten

In Abbildung 3.10 sind vier typische Stromtransienten dargestellt, die bei verschiedenen Potentialsprüngen gemessen wurden. Die Sprungpotentiale waren

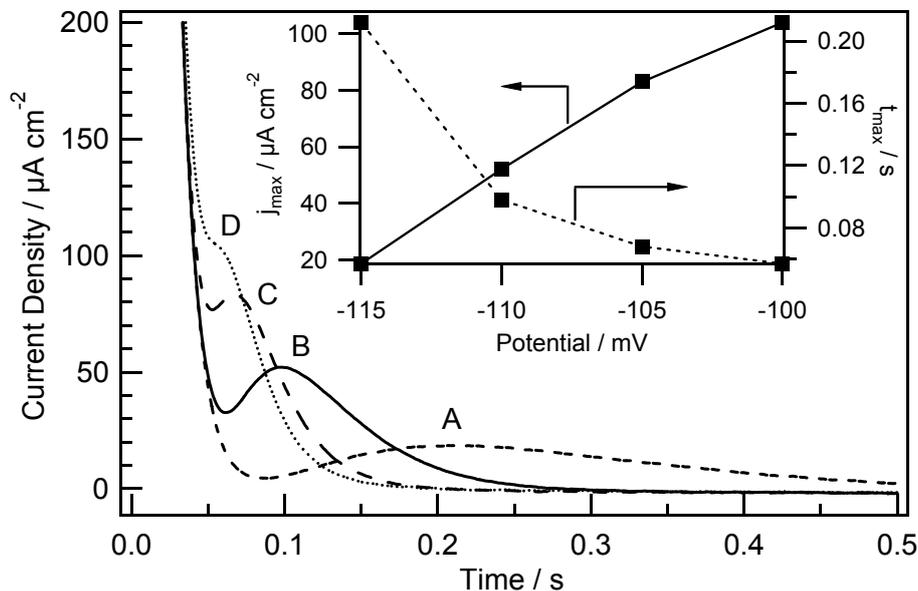


Abbildung 3.10: Stromtransienten an Ag(111) in 0.1M NaOH. Das Zielpotential (Referenz: Ag/Ag₂O) des Sprunges betrug -115 mV (A), -110 mV (B), -105 mV (C) und -100 mV (D). Abgebildet sind jeweils die exponentiell abfallende Flanke unmittelbar nach dem Sprung und das zweite Maximum. Inset: Maximalstrom j_{max} und die Zeit t_{max} , bei der er erreicht wird, als Funktion des Sprungpotentials.

(A) -115 mV, (B) -110 mV, (C) -105 mV und (D) -100 mV. Allen Kurven gemeinsam ist zunächst ein steiler Anstieg (nicht mit abgebildet), der den Zeitpunkt des Potentialsprungs markiert, sowie ein exponentieller Abfall des Stroms. Danach folgt jedoch ein zweites Maximum, das deutlich kleiner ist, mit steigendem Sprungpotential anwächst und sein Maximum nach kürzeren Zeiten erreicht. Der Prozeß, der dieses Maximum verursacht, läuft also umso schneller und intensiver ab, je positiver das eingestellte Sprungpotential ist. Das Inset in Abb. 3.10 zeigt die Abhängigkeit des Maximalstroms j_{max} sowie der Zeit t_{max} , bei der es erreicht wird, vom Sprungpotential.

Die dargestellten Transienten sind typisch für Keimbildungs- und Wachstumsprozesse (*nucleation and growth* NG) [92, 93]. Der erste, schnelle Anstieg des Stroms enthält die Umladung der Doppelschicht und eventuell schnelle Adsorptionsprozesse; das zweite Maximum hingegen entsteht durch das zeitlich verzögerte Wachstum einer Phase an der Oberfläche der Elektrode, in unserem Fall einer Ag₂O Oxidschicht. Je positiver das Potential, desto größer ist die Übersättigung an der Oberfläche und umso schneller läuft das Wachstum ab. Bemerkenswert ist, daß kein zweites Maximum beobachtet wird, wenn das Sprung-

potential unterhalb des Stromspikes, aber oberhalb des Stromanstiegs bei -0.22 V liegt (also $-0.22 \text{ V} < U_{\text{stepped}} < -0.13 \text{ V}$). Das bedeutet, daß in diesem Intervall nur Adsorption und Ladungstransfer stattfindet, aber kein Schichtwachstum.

Einfache Modelle zur Beschreibung solcher Keimbildungs- und Wachstumsprozesse, wie z.B. bei Fleischman und Thirsk [94], gehen von Zeitkonstanten für Keimbildung und Wachstum aus, die vom Potential, aber nicht von der Zeit abhängen. Sie legen das Avrami-Theorem zugrunde, das den Überlapp der wachsenden Keime berücksichtigt [95]:

$$\theta = 1 - \exp[-bt^m], \quad (3.6)$$

wobei θ die wachsende Bedeckung der Oberfläche, in diesem Fall mit Ag_2O ist, b die Bruttogeschwindigkeitskonstante und m ein charakteristischer Exponent. Da sich die Bedeckung näherungsweise durch die Ladung $q(t)$ beschreiben läßt:

$$\theta = \frac{q(t)}{q_{\text{max}}}, \quad (3.7)$$

können die beiden Größen b und m nach Integration des Stromes durch Anpassen der Gleichung (3.6) oder durch Auftragung der logarithmierten Größen und eine lineare Regression gemäß

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \right] = \ln b + m \ln t \quad (3.8)$$

gefunden werden.

Abbildung 3.11 zeigt beispielhaft eine nach Gl. (3.7) errechnete Bedeckungskurve, ermittelt aus der Stromtransiente bei -0.110 V. Dabei wurde zunächst der exponentielle Hintergrund, der von der Umladung der Doppelschicht herrührt, abgezogen, um die reine Wachstumskurve zu erhalten. Diese wurde dann integriert (gepunktete Linie). Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung der Gleichung (3.6) an die Daten dar. Im Inset ist die entsprechende logarithmische Auftragung zu sehen (Avrami-Plot). Aus der Anpassung ergibt sich für den Exponenten $m = 1.44$. Die bekannten Grenzfälle dieses Modells sind $m = 3$ für progressive Keimbildung und $m = 2$ für instantane Keimbildung [92]. Mit den hier erhaltenen Werten liegt man unterhalb des Wertes für instantane Keimbildung. Dies erscheint sinnvoll, wenn man in einem einfachen Bild davon ausgeht, daß ein Wachstumskeim entsteht, wenn ein bereits adsorbiertes OH^- -Molekül entladen wird und atomarer Sauerstoff entsteht. Da die Adsorption von OH^- , also der Vorläuferspezies der Oxidbildung, bereits um -0.8 V einsetzt, liegt schon am Ausgangspotential (-0.3 V) eine hohe OH^- -Bedeckung vor; es ist daher leicht

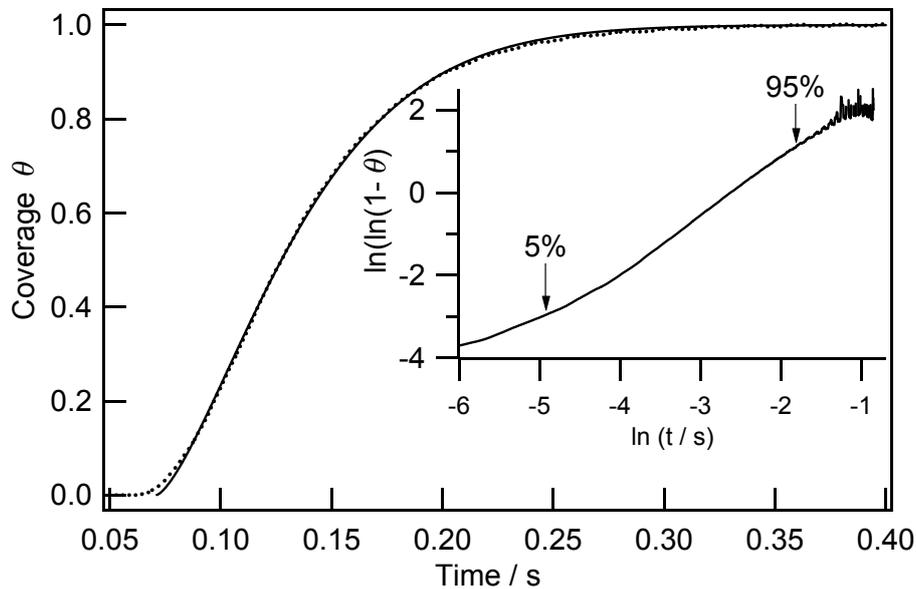


Abbildung 3.11: Bedeckungskurve (gepunktete Linie) für die Stromtransiente bei einem Sprungpotential von -110 mV. Durchgezogene Linie: Anpassung der Avrami-Gleichung (3.6) an die Daten. Die Anpassung ergibt $m = 1.44$ und $t_0 = 71$ ms (zu t_0 siehe Text). Inset: Avrami-Plot derselben Daten. Bei der Auftragung wurde $t_0 = 71$ ms angenommen. Gekennzeichnet sind die Punkte, bei denen die Bedeckung 5% und 95% erreicht.

vorzustellen, daß entstehende Keime sehr schnell die kritische Größe erreichen, ab der das Wachstum einsetzt. Dies spricht für eine instantane Keimbildung.

Die in Abb. 3.11 gezeigte Anpassung beschreibt die Daten recht gut. Leider enthält sie einen entscheidenden Schönheitsfehler: in Gl. (3.6) muß ein zusätzlicher Parameter t_0 für den Zeitnullpunkt eingeführt werden, der zusammen mit m und b frei angepaßt wird. Die Anpassung ergibt $t_0 \simeq 71$ ms. In der Zeitskala des Experiments sollte der Zeitursprung allerdings im Potentialsprung liegen, was bei der Auftragung der Stromtransienten in Abb. 3.10 berücksichtigt ist. Setzt man demgemäß $t_0 \equiv 0$, so erreicht die numerische Anpassung der Gl. (3.6) keine zufriedenstellende Qualität, in der Avrami-Darstellung ergibt sich kein linearer Zusammenhang.

Diese Verzögerung ist im Prinzip mit der Zeit erklärbar, die benötigt wird, um die Doppelschicht nach dem Sprung des externen Potentials umzuladen. Dadurch liegt das neue Potential nicht sofort an der Doppelschicht an, sondern erst nach einer gewissen Zeit, die maßgeblich durch die Kapazität der Doppelschicht C_{DL} und den Elektrolytwiderstand R bestimmt wird [17, 96]. Die Spannung über der Doppelschicht ist, wenn man nur den Ladevorgang ohne Reaktionsströme

betrachtet und die Doppelschichtkapazität als konstant annimmt:

$$U_{\text{DL}} = U_{\text{stepped}} - \Delta U \exp\left(-\frac{t}{RC_{\text{DL}}}\right), \quad (3.9)$$

wobei $\Delta U = U_{\text{stepped}} - U_{\text{initial}}$ die übersprungene Potentialdifferenz ist. Genaue Werte liegen aus diesen Experimenten weder über die Kapazität noch den Elektrolytwiderstand vor; die Doppelschichtkapazität kann aber grob aus dem Voltammogramm (Abb. 3.9) unter Berücksichtigung der Scanrate von 50 mV/s zu ungefähr 200 μF abgeschätzt werden. Damit ergibt sich durch eine einfache numerische Simulation, wenn man annimmt, daß das Doppelschichtpotential ungefähr 70 ms nach dem Sprung 95% seines Sollwertes erreicht, ein Elektrolytwiderstand von etwa 100 Ω . Dieser Wert erscheint hoch, muß aber mit Vorsicht betrachtet werden: aus dem CV ergibt sich nur eine grobe Abschätzung der Doppelschichtkapazität, außerdem ist die Annahme, daß die Kapazität in dem übersprungenen Potentialbereich konstant ist, offenbar nicht korrekt. Erst genaue Messungen der Kapazität wie des Zellwiderstandes können eine klarere Antwort geben, ob dieser Umladungseffekt die Ursache für die Zeitverschiebung in der Avrami-Anpassung sein kann. Es ist wahrscheinlich, daß auch mögliche Zeitabhängigkeiten der Keimbildungs- und Wachstumsraten eine Rolle spielen.

Diese Problematik macht deutlich, daß mit einer einfachen Betrachtung keine abschließende Beschreibung der Wachstumodynamik zu erhalten ist. Es ist auffällig, daß, selbst wenn man in der Anpassung eine Verschiebung von t_0 zuläßt, die Anpassung bei kleinen Zeiten, also im Bereich einer Bedeckung von 0 bis etwa 20%, schlecht mit den Meßdaten übereinstimmt, während sie die Daten ab etwa $t = 100$ ms gut beschreibt. Das zeigt, daß insbesondere der Beginn des Keimbildungs- und Wachstumsprozesses durch das verwendete Modell nicht gut wiedergegeben wird. Offenbar überlappen sich Adsorption von OH^- , Ladungstransfer, Keimbildung und Wachstum in einer Weise, die das Modell nicht berücksichtigt. Als erste Bedingung, die in dem Avrami-Modell nicht enthalten ist, müßte man vermutlich *zeitabhängige* Nukleations- und Wachstumsraten annehmen. Derartige Modelle sind bisher nur numerisch lösbar [97, 98]; erst über solch einen komplexeren Ansatz könnte man die Dynamik des Wachstums der Oxidschicht, insbesondere hinsichtlich der zeitabhängigen Keimbildung und der Kopplung von Adsorption, Ladungstransfer und Nukleation, genauer untersuchen.

Nichtsdestoweniger ergibt sich aus der Form der Stromtransienten eine wichtige Schlußfolgerung, die das bisherige Modell der Oxidbildung maßgeblich unterstützt. Aus der Tatsache, daß der Strom nach Durchlaufen des zweiten Maximums Null wird, kann man ablesen, daß das Wachstum des Submonolagen-

oxids zunächst rein zweidimensional ist. Wenn die Keime eine bestimmte Größe erreicht haben, berühren sich ihre Ränder, was zu einer Verringerung der freien "Fläche" führt und damit zu einer Dämpfung des Stroms, bis schließlich das Wachstum zum Stillstand kommt und der Strom verschwindet. Wäre das Wachstum 3-dimensional, würde es, solange das entsprechende Potential anliegt und Adsorption stattfinden kann, andauern, der Strom würde positiv bleiben. Offensichtlich wachsen die Keime nur in der (x,y) -Ebene, nicht in die z -Richtung. Das bestätigt die bisherige Vorstellung, daß infolge des Ladungstransfers zweidimensionale Oxidinseln entstehen, die später zu einer bedeckenden Monolage Ag_2O zusammenwachsen.

3.7 Koadsorption von Fluorid und Hydroxid

Bereits in früheren Experimenten, in denen gemischte NaF / NaOH Elektrolyte verschiedener Konzentrationen untersucht wurden, deutete sich an, daß die Koadsorption von F^- -Ionen aus dem Leitelektrolyten eine wichtige Rolle für die Ausbildung einer OH-Adsorbatschicht spielt. So wurde anhand von oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie vermutet, daß die Koadsorption von F^- eine OH-Schicht stabilisiert [65]. Auf der anderen Seite wurde in XPS-Messungen an Ag(111)-Elektroden, die aus einem gemischten Elektrolyt von 1mM NaOH + 0.5mM NaF bei verschiedenen Potentialen herausgezogen wurden, nur geringe Mengen F gefunden [48], was vermutlich mit der extrem kleinen Konzentration des Basiselektrolyten NaF zusammenhängt.

Um das Adsorptionsverhalten von F^- im Vergleich zu OH^- zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemischte NaF / NaOH Elektrolyte konstanter Ionenstärke (0.1 mol/l) präpariert, deren pH von 13.8 bis 5.8 reichte, wobei die erstgenannte Lösung, abweichend von der in allen anderen Elektrolyten konstanter Ionenstärke, 1 mol/l NaOH enthält¹⁵ und letztgenannte Lösung eine Mischung von NaF + HF darstellt. In diesen Systemen wird die Elektrochemie einer Ag(111)-Oberfläche anhand von Zyklovoltammetrie und Messungen der SHG Anisotropie untersucht. Zu beachten ist, daß in diesem Abschnitt alle Potentiale gegenüber der hier verwendeten Referenz Hg/HgO/0.1M NaOH ($E^0 = 0.165$ V vs. NHE [73]) angegeben sind.

¹⁵Der hierdurch veränderte Aktivitätskoeffizient ist bei der Berechnung des pH berücksichtigt; der Unterschied ist von derselben Größe wie der Ablesefehler auf der pH-Skala.

3.7.1 Zyklische Voltammetrie

In Abbildung 3.12 sind repräsentative Beispiele der Strom-Spannungskennlinien von Ag(111) in gemischten Elektrolyten verschiedener pH-Werte abgebildet. Wie bereits in Abschnitt 3.3 vorgestellt, sind die Voltammogramme durch ein breites Maximum bei mittleren Potentialen gekennzeichnet—in der Abbildung mit (a) gekennzeichnet—, das der Adsorption von OH^- aus der Lösung zugeschrieben wurde. Bei positiveren Potentialen folgt ein steiler Anstieg des Stromes (b), der nach den Erkenntnissen dieser Arbeit einen Ladungstransfer und daraus resultierend die Bildung eines Oberflächenoxids anzeigt; im folgenden soll dieser Bereich (b) mit "Oxidation", der Bereich (a) mit "Adsorption" bezeichnet werden. Lediglich im sauren Elektrolyten, der keine OH^- -Ionen zur Verfügung stellt, scheint die Oxidbildung zu unterbleiben; stattdessen ist am positiven Ende des Potentialbereiches ein Auflösungs-/Abscheidungszyklus zu erkennen.

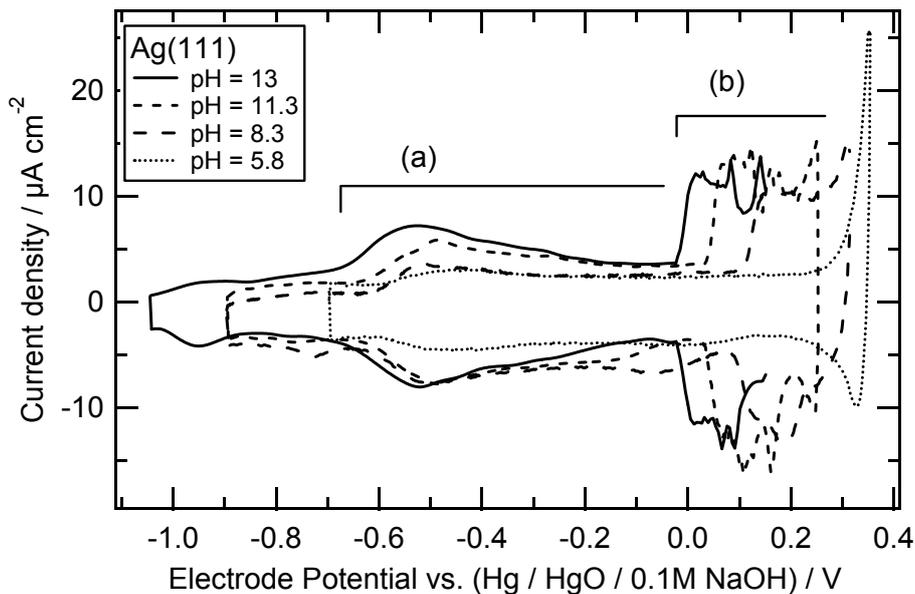


Abbildung 3.12: Repräsentative Voltammogramme von Ag(111) in verschiedenen gemischten NaF+NaOH Elektrolyten von pH=5.8 bis pH=13. Bereich (a) - Adsorption von OH^- ; Bereich (b) - Oxidbildung.

Die Kurvenform der Voltammogramme ist für sehr unterschiedliche pH außerordentlich ähnlich. So weisen z.B. die Kennlinien bei pH=13 und 8.3 im wesentlichen dieselben Merkmale auf, obwohl die Lösung bei pH=13 gar kein Fluorid enthält, während bei pH=8.3 0.1 mol/l F^- , aber nur etwa 1 $\mu\text{mol/l}$ OH^- vorhanden sind. Allein die Höhe und Lage des breiten Adsorptionsmaximums

unterscheidet die Kurven voneinander; selbst im sauren Elektrolyten ($\text{pH}=5.8$) ist eine Adsorption zu erkennen. Die Abbildung zeigt allerdings, daß die Potentiale sowohl der Adsorption (a) als auch der Oxidation (b) von der Basizität der Elektrolytlösung abhängen. Das Adsorptionsmaximum verschiebt sich mit zunehmender OH^- -Konzentration zu negativeren Potentialen, gleichzeitig steigt die Ladung unter dem Maximum an. Auch das Oxidationspotential ist umso negativer, je höher der pH-Wert ist. Das überrascht zunächst nicht. Ein Blick auf die Details dieser Verschiebungen zeigt jedoch einige interessante Besonderheiten, die im folgenden beschrieben werden sollen.

3.7.2 Einsatz der Adsorption und Oxidation

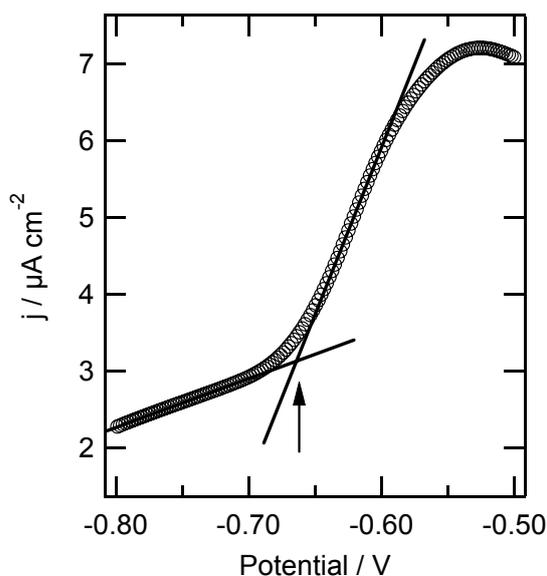


Abbildung 3.13: Bestimmung des Einsatzpotentials der OH^- -Adsorption aus dem Schnittpunkt der Tangenten an der Stromkurve vor und in der ansteigenden Flanke. Dargestellt ist das Voltammogramm bei 0.1M NaOH ($\text{pH} = 13$).

Adsorption

Um die Zusammenhänge der Adsorption und Oxidation mit dem OH^- -Gehalt des Elektrolyten genauer zu untersuchen, wurden die Einsatzpotentiale nach der in Abb. 3.13 skizzierten Methode aus den Schnittpunkten der Tangenten bestimmt und als Funktion des pH-Wertes analysiert. Abbildung 3.14 zeigt die Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert der Lösung. Bei sehr alkalischen Lösungen ($\text{pH}=12$ bis 14) beträgt die Verschiebung der Adsorption (50 ± 7) mV/pH , was den erwarteten 59 mV/pH nahe ist und mit Ergebnissen anderer Gruppen übereinstimmt [77]. Verringert man den pH jedoch auf Werte unterhalb 11 , so verschwindet die Verschiebung, der Einsatz der Adsorption erfolgt

zwischen $\text{pH}=10$ und 5.8 bei konstantem Potential, unabhängig vom pH der Lösung. Das Potential, bei dem die Adsorption einsetzt, beträgt in diesem Bereich $-0.61 \text{ V}_{\text{HgO}}$, was dem Ladungsnullpunkt von $\text{Ag}(111)$ in NaF -Lösung entspricht [99, 100].

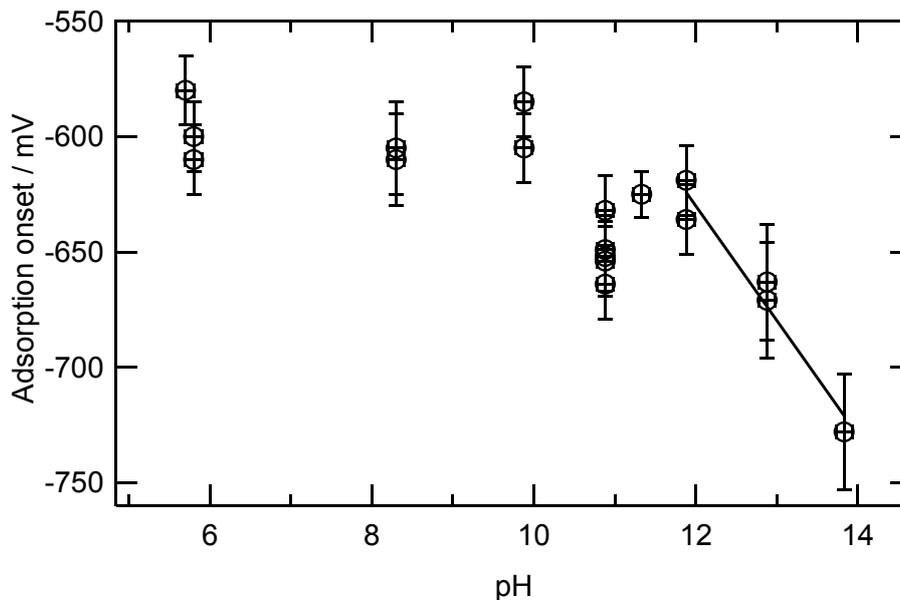


Abbildung 3.14: Beginn der Adsorption als Funktion des pH -Wertes. Zur Darstellung wurden repräsentative CV-Kurven zweier Meßserien ausgewertet, die im zeitlichen Abstand einiger Monate gemessen wurden. Die lineare Anpassung im Bereich $\text{pH}=12$ bis 14 (durchgezogene Linie) hat eine Steigung von $(-50 \pm 7) \text{ mV/pH}$.

Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die ionische Adsorption, die im CV durch ein breites Maximum (a) zu erkennen ist, bei sehr alkalischen Lösungen von OH^- -Ionen dominiert ist, während zu neutralen pH -Werten hin deren Einfluß abnimmt und die Adsorption von F^- überwiegt. Valette [101] und Doubova *et al.* [100] haben in Kapazitätsmessungen gezeigt, daß F^- an einer $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche spezifisch adsorbiert, wenn auch sehr schwach. Das erklärt das auch in reiner Fluoridlösung (bei $\text{pH}=5.8$) deutlich erkennbare Strommaximum (a), welches hier folglich die spezifische Adsorption von F^- an der Oberfläche am Ladungsnullpunkt kennzeichnet. Bei Zugabe extrem geringer Mengen NaOH wächst der Einfluß spezifisch adsorbierter OH^- -Ionen im Bereich (a) des Voltammogramms, da OH^- stärker adsorbiert als Fluorid¹⁶. Bei sehr alkalischen Elektrolyten dominiert OH^- die Adsorption vollständig, was an der Verschiebung der

¹⁶Fluorid wurde lange als nicht adsorbierend angesehen und als "inert" Elektrolyt verwendet, bis experimentelle Widersprüche zu dieser Annahme auftraten [102].

Adsorption von etwa 60 mV/pH zu erkennen ist; die Konzentration von OH⁻-Ionen in der Lösung ist hier etwa gleich der Konzentration der F⁻-Ionen. Die Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert kann also in drei Regionen unterteilt werden: (i) "reine" OH-Adsorption im pH-Bereich von 14 bis etwa 12, (ii) "reine" F-Adsorption bei pH=6 bis 10, sowie (iii) Übergangsbereich, in dem beide Ionensorten koadsorbiert werden.

Die Gesamtladung der spezifisch adsorbierten Ionen kann nicht direkt aus dem CV berechnet werden; ihr Verlauf kann aber qualitativ aus der Ladungsdichte auf der Metallelektrode ersehen werden, die sich nach $|\sigma_{Ag}| = |\sigma^-| - |\sigma^+|$ aus den Absolutwerten der Ladungsdichte der spezifisch adsorbierten Anionen $|\sigma^-|$ und der Ladungsdichte der kationischen Gegenladung in der Doppelschicht $|\sigma^+|$ zusammensetzt. Näherungsweise kann aus der Stromkurve durch Integration die Metallladung bestimmt werden. Vor der Integration des Stromes muß jedoch die Ladung auf der freien Elektrode (also bei negativen Potentialen, z.B. -0.8 V) durch Rückintegration bestimmt werden. Dabei geht man im Fall von pH=8.3 —für dieses System ist der Ladungsnullpunkt (PZC) bekannt, $U_{pzc} = 0.61 V_{HgO}$ — davon aus, daß am PZC $\sigma^-(pzc) = \sigma^+(pzc) = 0$. Man errechnet nun die Ladung bei einem Potential negativ des PZC, in diesem Fall -0.8 V, durch Integration ausgehend vom Ladungsnullpunkt. Da die Elektrodenoberfläche in allen verwendeten Elektrolyten bei diesem Potential unbedeckt ist, wird angenommen, daß die Elektrode in allen Elektrolyten bei diesem Potential dieselbe Ladung hat. Zur Berechnung der Metallladung wird diesem Potential die errechnete Ladungsmenge zugewiesen und von dort ausgehend durch Integration des Stroms der Verlauf der Ladung bestimmt. Unterschiede im Strom, die von der Anwesenheit von Sauerstoff in der Zelle herrühren, wurden vor der Integration ausgeglichen.

Die Gesamtladung auf dem Metall, errechnet durch Integration von -0.8 V bis zu verschiedenen Endpotentialen, ist in Abbildung 3.15 als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Eine Erhöhung des pH führt eindeutig zu einer Vergrößerung der Ladung an der Elektrode. Allerdings ist die Variation der Ladung mit dem pH im Bereich 6 bis 10 sehr schwach und nimmt erst oberhalb von pH=10 deutlich zu. Die gepunktete Linie stellt Ladungen dar, die durch Integration von -0.8 V bis zum jeweiligen Beginn der Oxidation gewonnen wurden. Aufgrund der stark asymmetrischen Form des Adsorptionspeaks im CV ist klar, daß die errechnete Gesamtladung steigt, wenn die obere Integrationsgrenze erhöht wird. Offenbar erhöht sich die Bedeckung der Elektrode im Potentialverlauf auch deutlich oberhalb des Adsorptionsmaximums kontinuierlich, bis ein Ladungstransfer die Bildung des Oberflächenoxids einläutet. Aus der schwachen Abhängigkeit der Ladung von der OH⁻-Konzentration im unteren pH-Bereich wird deutlich, daß

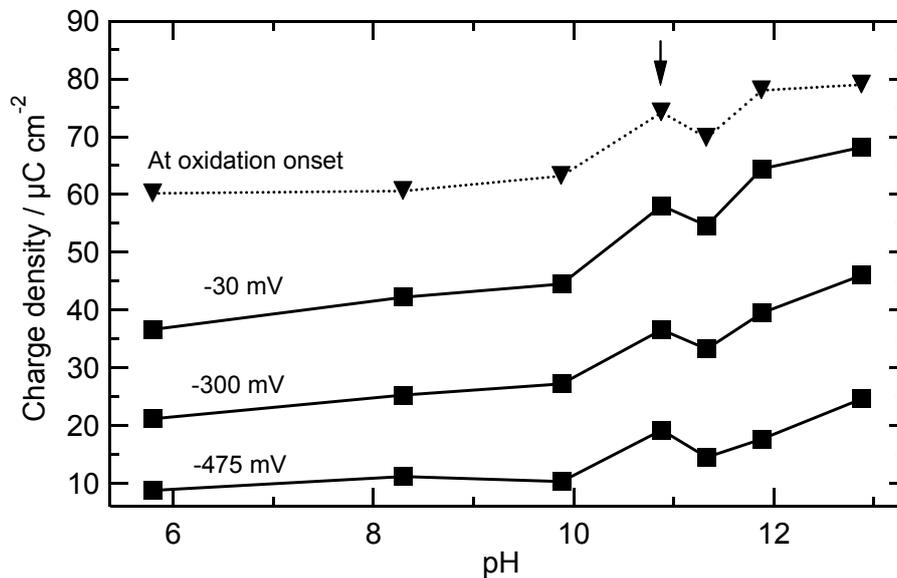


Abbildung 3.15: Ladungsdichte auf der Metallelektrode als Funktion des pH. Zur Bestimmung der Ladung durch Integration des Stromes siehe Text. Die Integration wurde bis zu verschiedenen Endpotentialen ausgeführt (-0.475 V, -0.3 V, -0.03 V); gepunktete Kurve: Integration bis zum jeweiligen Beginn der Oxidation.

die Adsorption hier von F^- dominiert ist. Ab etwa $pH=11$ erfolgt ein Übergang zu OH^- -dominierter Adsorption, ab hier steigt die Gesamtladung mit zunehmender Basizität deutlich an.

Oxidation

Der Beginn der Oxidation, im CV in Bereich (b) zu erkennen, hängt auch von der OH^- -Konzentration ab. Das Einsatzpotential der Oxidation, das ebenfalls aus den Tangenten, wie in Abb. 3.13 gezeigt, bestimmt wurde, ist in Abbildung 3.16 als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Die Oxidation verschiebt sich im pH-Intervall 10 bis 13 um (60 ± 5) mV/pH, wie durch lineare Regression festgestellt wurde. In diesem Bereich ähnelt die Abhängigkeit dem Verhalten der Adsorption. Bei $pH=14$ ist allerdings eine Abweichung festzustellen, die deutlich außerhalb der experimentellen Fehler liegt. Bei dieser sehr alkalischen Lösung ändert sich das Potential der Oxidation nicht mehr. Tatsächlich ist zu erwarten, daß die Bedeckung der Oberfläche mit OH^- bei hohen Konzentrationen einem Sättigungswert entgegenggeht, der nicht überschritten wird. In dem Fall kann man annehmen, daß die Bedeckung sich von $pH=13$ zu $pH=14$ nicht mehr ändert. Daraus folgt aber, daß die Oxidationsreaktion, deren Potential in der Abbildung

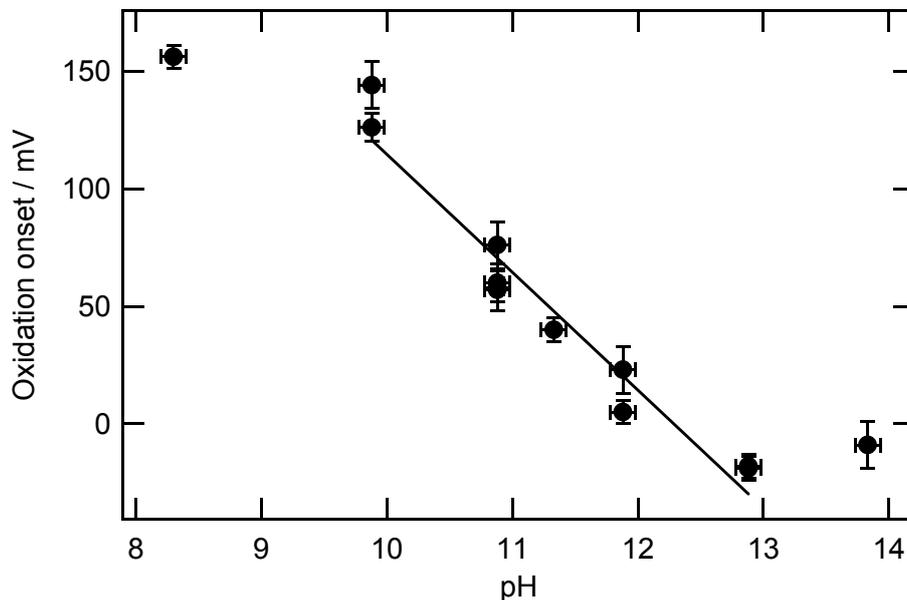


Abbildung 3.16: Einsatz der Oxidation als Funktion des pH-Wertes. Die lineare Regression im Bereich pH=10 bis 13 (durchgezogene Linie) hat eine Steigung von $(-60 \pm 5) \text{ mV/pH}$.

aufgetragen ist, über die adsorbierte OH-Spezies und nicht über gelöste Ionen beginnt. Dies bestätigt bisherige Annahmen. Die Abweichung des Datenpunktes bei pH=8.3 von der Linearität soll hier nicht näher interpretiert werden; in dieser (fast) neutralen Lösung kann die Reaktion leicht zu lokalen Änderungen des pH-Wertes führen, was sich tatsächlich im Experiment durch erschwerte Reproduzierbarkeit der Einsatzpotentiale zeigt.

3.7.3 Strukturbildung?

In den voltammetrischen Daten findet sich eine bemerkenswerte Besonderheit, die auf Strukturbildung in der Adsorbatschicht hindeutet. Wie bereits diskutiert, kann man in Abb. 3.14 den Übergang von OH⁻- zu F⁻-dominierter Adsorption beobachten. Im mittleren Bereich jedoch, bei pH=11 und pH=11.3, paßt das Potential der Adsorption nicht in dieses Bild.¹⁷ Die Adsorption setzt bei diesen beiden Elektrolyten "zu negativ" ein. Verfolgen wir die Adsorption von pH=14 bis pH=12: wir sehen eine lineare Abhängigkeit der Adsorptionspotentiale vom

¹⁷Hierbei ist zu beachten, daß die Daten innerhalb der angegebenen Fehlerbalken sehr reproduzierbar waren. Insbesondere aufgrund der Tatsache, daß bei pH=11 der in den meisten Experimenten verwendete Standardelektrolyt lag, über den die größte Zahl Daten vorliegt, ist klar, daß die beobachtete Abweichung nicht durch experimentelle Unsicherheiten zu erklären ist.

pH-Wert. Verringert man aber den pH weiter, scheint ein unerwartet hoher Fluoridanteil in der Adsorbatschicht eine drastische Abweichung von dieser Linie zu verursachen. Bei noch geringeren pH-Werten geht dieser überproportionale Einfluß von Fluorid in die normale, F^- -bestimmte Adsorption über.

Ein Erklärungsansatz folgt aus einem Vergleich der Adsorptionsdaten mit der Oxidation und der Ladung. Wenn man annimmt, daß das Einsatzpotential der Oxidation (b) nur vom Hydroxidanteil in der Adsorbatschicht abhängt, kann aus Abb. 3.16 geschlossen werden, daß die Bedeckung der Ag-Oberfläche mit OH^- zwischen pH=10 und pH=13 monoton mit dem pH-Wert variiert. Andererseits steigt die Ladung (Abb. 3.15) *nicht monoton* mit dem pH an, gerade bei pH=11 findet sich ein lokales Maximum. Offenbar ist hier der Fluoridanteil höher als bei pH=10 oder 11.3. Diese Anomalie könnte mit der Bildung einer besonderen Adsorbatstruktur erklärt werden. Möglicherweise steht die Anzahl der F^- -Ionen in der Adsorbatschicht hier in einem stöchiometrischen Verhältnis zur Anzahl der OH^- -Moleküle, was eine geordnete Struktur begünstigen würde. Eine solche geordnete Schicht, die durch Koadsorption entsteht, wäre stabiler als ungeordnete Schichten bei kompetitiver Adsorption, was zu dem deutlich verringerten Adsorptionspotential führen würde. Die genaue Ursache dieser Anomalie aber, wie auch Details der Fluorid- und Hydroxidanteile in der Adsorbatschicht oder ihre tatsächliche Struktur, können hier nicht aufgeklärt werden. Auch ist zunächst nicht abschließend zu beantworten, ob —und wenn ja, welche— attraktiven Wechselwirkungen zur Ausbildung einer solchen Struktur führen könnten. Dies sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

3.7.4 SHG Ergebnisse

In den SHG-Experimenten wurde wie zuvor die Anisotropie bei verschiedenen Potentialen gemessen und daraus der Potentialverlauf des isotropen wie des dreizähligen Terms bestimmt. In Abbildung 3.17 sind der isotrope und dreizählige Term der Anisotropie (a) sowie der anodische Halbzyklus des zugehörigen CV (b) für eine 0.1M NaOH Elektrolytlösung zu sehen. In Abschnitt 3.4 wurde der Verlauf des isotropen Terms *A* im Vergleich mit der Ladungsdichte auf der Elektrode diskutiert. Es wurde festgestellt, daß die OH^- -Ionen bei der Adsorption ihre Ladung behalten. Erst bei positiveren Potentialen, aber noch unterhalb des reversiblen Potentials der Volumenoxidation, wird zunächst eine O-Spezies an der Oberfläche gebildet (in der Abbildung bei ~ 0 V), dann wachsen Ag_2O -Inseln auf der Oberfläche, was zu einer Verringerung des dreizähligen Terms der SHG Anisotropie führt. Sind die Inseln zu einer flächendeckenden Oxidschicht

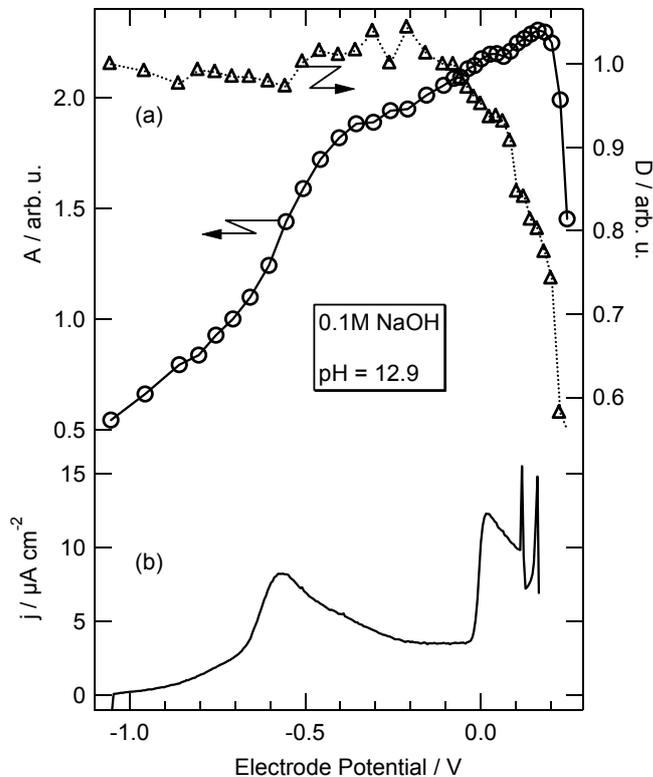


Abbildung 3.17: (a) Isotroper (Kreise) und dreizähliger Term (Dreiecke) der SHG Anisotropie von Ag(111) in 0.1M NaOH. A ist auf den Wert bei -0.7 V normiert, da angenommen wird, daß in der Nähe des Ladungsnullpunktes die elektrostatischen Felder in allen Systemen gleich sind. D ist auf den Anfangswert normiert. (b) Zyklovoltammogramm, anodischer Halbzyklus.

zusammengewachsen, fällt aufgrund der veränderten Polarisierbarkeit auch der isotrope Term ab (ab ca. 0.19 V).

Abbildung 3.18 zeigt die entsprechenden Ergebnisse in 0.1M NaF + 1mM NaOH Elektrolytlösung (pH=11). Es ist bemerkenswert, wie stark sich die Verläufe von A und D in den beiden genannten Systemen, wie auch in 0.1M NaF bei pH=8.3 (nicht abgebildet) gleichen. Die Prozesse, die die Struktur und elektrischen Felder an der Metalloberfläche bestimmen, sind offenbar sehr ähnlich, was insbesondere hinsichtlich der Adsorption von F^- und OH^- von großer Bedeutung ist.

In saurem Elektrolyten ergibt sich, wie in Abbildung 3.19 zu erkennen, im positiven Potentialbereich ein anderes Bild. Am anodischen Ende des CV (b) ist die Auflösung der Ag-Elektrode zu erkennen. Gleichzeitig (ab etwa 0.3 V) fällt der dreizählige Term D ab, was auf eine Störung der Symmetrie der Oberfläche hinweist. Das Ag/Ag⁺-Redoxpaar hat eine hohe Standardaustauschstromdichte von [103]

$$j_{00} = 13.4 \text{ Acm}^{-2} \quad (3.10)$$

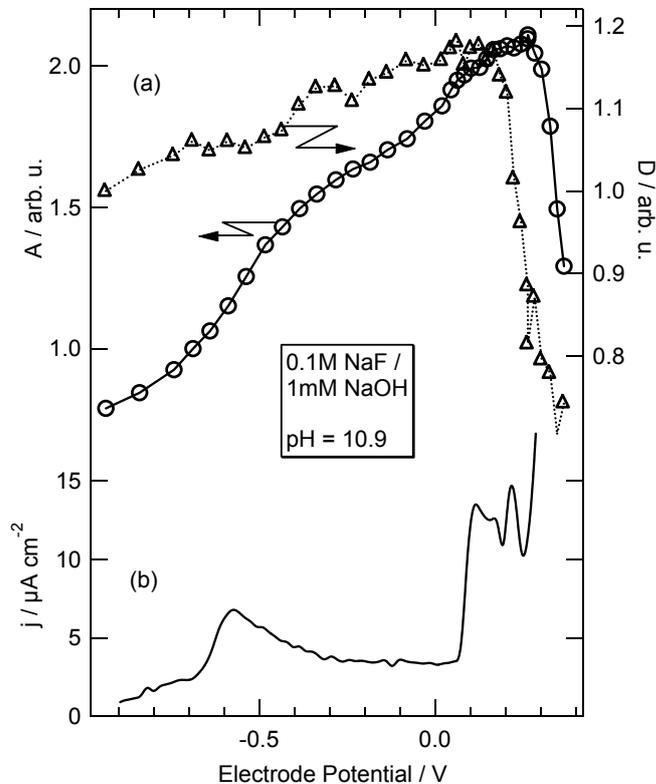


Abbildung 3.18: (a) Isotroper (Kreise) und dreizähliger Term (Dreiecke) der SHG Anisotropie von Ag(111) in 0.1M NaF + 1mM NaOH. A ist auf den Wert bei -0.68 V normiert. D ist auf den Anfangswert normiert. (b) Zyklovoltammogramm, anodischer Halbzyklus.

bei einem Durchtrittsfaktor von

$$\alpha = 0.65. \quad (3.11)$$

Unter der Annahme, daß die Reaktion sich im Gleichgewicht befindet, kann man, ausgehend von [104]

$$E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0.799 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \cdot \lg[\text{Ag}^+] \quad (3.12)$$

die Konzentration der Ag^+ -Ionen bei einem Potential von 340 mV_{HgO} zu $[\text{Ag}^+] \approx 10^{-5}$ mol/l abschätzen. Bei dieser Konzentration ist die Austauschstromdichte

$$\begin{aligned} j_0 &= j_{00} c_{\text{ox}}^\alpha \\ &= 7.5 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}; \end{aligned} \quad (3.13)$$

rechnet man ein Elektron pro Atom, entspricht dies einer Auflösungs- und Abscheiderate etwa 4.7×10^{16} Atome/(s·cm²). Da die (111) Fläche von Silber 1.38×10^{15} Atome/cm² enthält, bedeutet das, daß bei 0.34 V in jeder Sekunde etwa 30 Monolagen Silber aufgelöst und abgeschieden werden. Zu positiveren Potentialen hin wächst diese Rate alle 60 mV um einen Faktor von etwa 4.5. Dieser Prozeß hat zur Folge, daß die Metallauflösung die atomare Ordnung an der

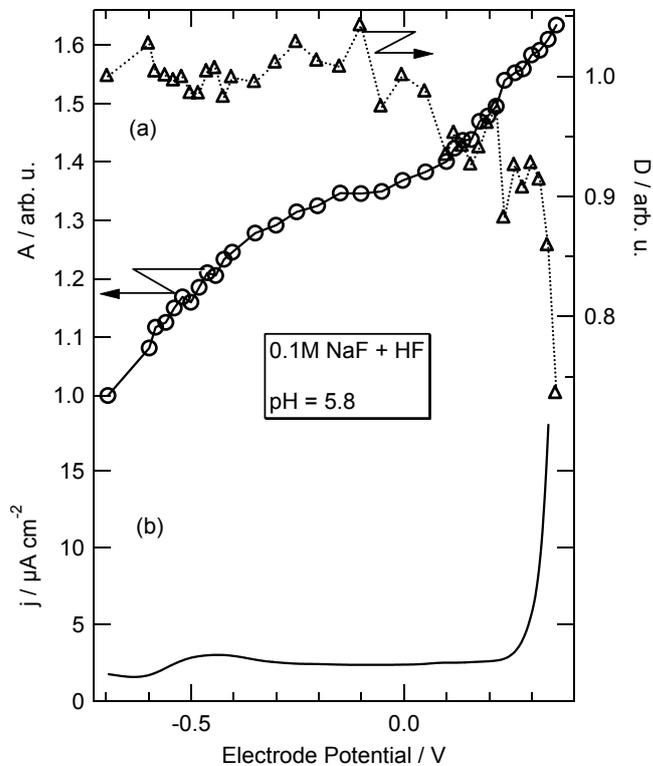


Abbildung 3.19: (a) Isotroper (Kreise) und dreizähliger Term (Dreiecke) der SHG Anisotropie von Ag(111) in 0.1M NaF+HF bei pH=5.8. A und D sind auf ihre Anfangswerte normiert. (b) Zyklovoltammogramm, anodischer Halbzyklus. Am positiven Ende des Potentialbereiches ist keine Oxidbildung, dafür aber die Ag-Auflösung zu erkennen.

Oberfläche erheblich stört. Dadurch wird die dreizählige Symmetrie, repräsentiert durch den Koeffizienten D , verringert. Der isotrope Term A ist von der Auflösung zunächst unbeeinflusst, da keine Oxidschicht gebildet wird. Erst bei sehr hohen Potentialen (oberhalb 0.44 V, nicht abgebildet) zeigt sich eine leichte Absenkung von A , die mit einer Verringerung der Polarisierbarkeit aufgrund längerer Aufrauhung der Oberfläche erklärt werden kann.

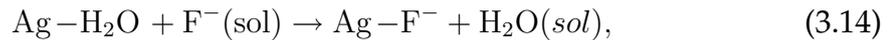
Auch hier ist aber der Verlauf von A im Bereich der ionischen Adsorption dem bei pH=11 (Abb. 3.18) und pH=13 (Abb. 3.17) erstaunlich ähnlich. Offenbar entwickelt sich das elektrostatische Feld an der Silberoberfläche in allen Fällen in gleicher Weise.

3.7.5 Diskussion

Aus den Beobachtungen folgt, daß die Adsorption von F^- sich nicht prinzipiell von der von OH^- unterscheidet. Fluorid ist als sehr schwach adsorbierend bekannt. Dennoch geht aus diesen vergleichenden Daten hervor, daß F^- -Ionen leicht spezifisch adsorbiert werden. Der Mechanismus der Adsorption kann sich nicht wesentlich von dem der OH^- -Ionen unterscheiden: ein weiterer Beweis,

daß letztere bei der Anlagerung an Ag(111) nicht entladen werden.

Doubova *et al.* haben die Aktivität der F^- -Ionen an Ag(111) mit der sehr schwachen Wechselwirkung von Ag-Oberflächen mit Wasser in Verbindung gebracht [100]. Demnach führt möglicherweise die Tatsache, daß Ag(111) nur wenig hydrophil ist, zu der negativen Freien Energie der Reaktion:



wobei $F^-(\text{sol})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$ die jeweilige Spezies im Volumen der Lösung bezeichnen.

In diesem Zusammenhang ist eine Studie von Stuve *et al.* interessant, in der in UHV-Experimenten durch Dosieren von Wasser und Fluorid eine elektrochemische Doppelschicht simuliert wurde [105, 106]. Dort wurde gezeigt, daß Fluorid durch Wasserstoffbrückenbindungen einen strukturierenden Einfluß auf koadsorbierte Wassermoleküle ausübt. Messungen der thermischen Desorption von Wasser an Ag(110)-Oberflächen ergaben, daß die Oberfläche im Falle der Koadsorption von F^- in vier Stufen hydratisiert ist, deren stabilste bei 270 K desorbiert, die am wenigsten stabile bei 190 K. Reine Mehrfachlagen von Wasser desorbieren hingegen schon bei 160 K. Daraus wird die stabilisierende Wirkung von F^- auf die Adsorbatschicht aus Wassermolekülen deutlich. Hierin könnte auch die Ursache liegen, warum F^- an einkristallinen Ag-Oberflächen überhaupt spezifisch adsorbiert.

Hydroxid ist isoelektronisch mit F^- und wechselwirkt mit koadsorbiertem Wasser an einer Ag(110) im UHV in bemerkenswert ähnlicher Art und Weise, was die Adsorptionsplätze, Wasserstoffbrückenbindungen und Desorptionstemperaturen betrifft [107]. Dies könnte die Parallelen zwischen den Elektrolyten verschiedener pH-Werte in den SHG-Daten erklären. Auch die Ausbildung einer regelmäßigen Adsorbatstruktur könnte ihre Ursache in der ordnenden und stabilisierenden Wirkung der F^- -Ionen haben. Diese werden stark hydratisiert und strukturieren das umliegende Wasser; durch Wasserstoffbrückenbindungen könnten nun OH^- -Ionen in diese Struktur eingefügt werden. Daß dies bei einem bestimmten Mengenverhältnis von F zu OH an der Oberfläche, und damit in einem eng gefaßten pH-Bereich, energetisch besonders günstig ist, wäre leicht vorstellbar.

3.8 Kurz zusammengefaßt...

Es wurde eine neuartige elektrochemische Zelle entworfen und gebaut, mit der voltametrische Daten höchster Qualität auch bei einem System mit so geringen

Strömen wie dem hier vorgestellten gemessen werden können. Mit ihrer Hilfe wurde das elektrochemische Verhalten von Ag(111)-Oberflächen in verschiedenen gemischten NaF+NaOH Elektrolyten in CV und SHG-Experimenten untersucht. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit, sowie durch Vergleich mit früheren Erkenntnissen, lassen sich die Prozesse, die auf Ag(111) unter Anwesenheit von OH⁻-Ionen zur Oxidbildung führen, in folgende Einzelschritte unterteilen:

(i) Freie Elektrode

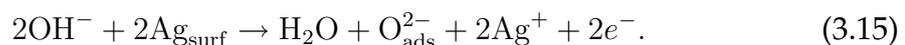
Am negativen Ende des Potentialbereiches liegt die Oberfläche unbedeckt vor.

(ii) Adsorption von OH⁻

Etwa bei -0.9 V relativ zum reversiblen Potential der Volumenoxidation adsorbieren OH⁻-Ionen an der Oberfläche. Dabei findet zunächst kein Ladungstransfer statt. Bei Anwesenheit von F⁻ in der Lösung tritt Ko-adsorption beider Ionensorten auf. Fluorid adsorbiert schwächer als OH⁻, der Mechanismus ist aber ähnlich. Vermutlich wird die Ko-adsorption durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen der Solvathülle der F⁻-Ionen und OH⁻ ermöglicht.

(iii) Ladungstransfer

Bei etwa -300 mV unterhalb der Volumenoxidation tritt ein Ladungstransfer vom adsorbierten OH⁻ zur Ag-Oberfläche auf. Dabei wird eine Sauerstoffspezies an der Oberfläche gebildet, ein möglicher Mechanismus ist:



Dies vollzieht sich in einem engen Potentialbereich von etwa 100 mV Breite; an der Oberfläche wird Sauerstoff angereichert, der zu Wachstumskeimen für die Bildung eines Oberflächenoxids wird.

(iv) Phasenübergang: 2D-Wachstum

In einem Keimbildungs- und Wachstumsprozeß wächst Ag₂O im Submonolagenbereich an der Oberfläche:



Im CV ist dies meist durch einen scharfen Peak im Strom zu erkennen, der in der Regel etwa 100 mV negativ vom reversiblen Potential der Volumenoxidation liegt.

(v) Übergang vom Unterpotential-Oxid (2D) zum 3D-Wachstum

Am reversiblen Potential der Volumenoxidation beginnt Ag_2O dreidimensional zu wachsen. Im CV steigt der Strom folglich stark an.

(vi) $\text{Ag(II)} \rightarrow \text{Ag(I)}$

Bei höheren Potentialen (in dieser Arbeit nicht untersucht) geht Ag_2O in AgO über.