

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Einflüsse der Struktur einer Elektrodenoberfläche auf ihr elektrochemisches Verhalten mittels SHG und zyklischer Voltammetrie untersucht. Dafür wurde eine neue Zelle konstruiert, die es erlaubt, optische Messungen durchzuführen, während sich die Probe im hängenden Meniskus befindet; so ermöglicht der neue Aufbau die gleichzeitige Messung von SHG und CV. Es wurde gezeigt, daß der isotrope Term des SHG-Signals sowie der dreizählige Term aus Scan-Messungen bestimmt werden können, die simultan mit der Voltammetrie ausgeführt werden; auf diese Weise ist eine direkte Korrelation der SHG-Intensitäten mit den CV-Daten möglich.

Bei der Untersuchung von Ag(111)-Oberflächen in alkalischen Elektrolyten wurden mittels SHG und CV neue Informationen über die Schritte gewonnen, die zur Bildung eines Oberflächenoxids im Unterpotentialbereich führen. Durch Vergleich insbesondere mit XPS-Messungen ergibt sich im Groben folgender Ablauf:  $\text{OH}^-$  wird adsorbiert, die Ionen behalten hier ihre negative Ladung. In einem Ladungstransfer wird zunächst adsorbierter ionischer Sauerstoff gebildet, der nach Erreichen einer kritischen Bedeckung in einer Phasenumwandlung  $\text{Ag}_2\text{O}$  bildet. Dieses Oxid wächst in einem Keimbildungs- und Wachstumsprozeß in zweidimensionalen Inseln. Wenn eine vollständige Bedeckung erreicht ist, beginnt das 3D-Wachstum des Volumenoxids. In Experimenten an Ag(111) in gemischten NaF+NaOH Elektrolyten verschiedener Konzentrationen ergab sich eine Koadsorption von  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$ , möglicherweise aufgrund von Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{OH}^-$  und der Solvathülle des Fluorid. Hinweise auf eine Strukturbildung in der Adsorbatschicht wurden gefunden.

In Experimenten zur Kampferadsorption an Au(111) wurde gezeigt, daß die Phasenumwandlung der Kampferschicht im SHG-Signal deutlich erkennbar ist. Die Messungen der Struktur der Au-Oberfläche haben direkt ergeben, daß die 2D-kondensierte Kampferschicht die rekonstruierte und teilweise auch die unrekonstruierte Oberfläche stabilisiert. Dadurch bleiben nach einem vollen Potentialzyklus unrekonstruierte Flächenanteile zurück, die das Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Kampfers verändern. Bei der Untersuchung der Elektroreduktion von Periodat konnten Änderungen im Bedeckungszustand der Elektrode mit den voltammetrischen Daten korreliert werden. So wechselt die Oberfläche im Oszillationsbereich des CV zyklisch zwischen unbedeckt und Periodat-bedeckt. Andererseits wurde aus den Ergebnissen geschlossen, daß die Reduktionsreaktion vermutlich nicht über die adsorbierte Spezies abläuft, da kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Desorption des Periodat und

dem Reaktionsstrom gefunden wurde. Im Verlauf des ersten Potentialzyklus verschiebt sich das Desorptionspotential, was offenbar erneut auf eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen ist.

Die experimentellen Resultate zum Wechselspiel zwischen der Adsorption von Kampfer und der Reduktion von Periodat haben zunächst ergeben, daß die nichtlinear-optischen Prozesse an der Oberfläche von der Reaktion weitgehend unbeeinflusst sind. Das bedeutet, daß SHG zur Untersuchung des Adsorptionszustandes einer Elektrode sowie ihrer Oberflächenstruktur auch unter Reaktionsbedingungen einsetzbar ist. Dies eröffnet eine Vielzahl von experimentellen Möglichkeiten und ermöglicht Erkenntnisse, die insbesondere zur Zyklovoltammetrie komplementär sind. Es konnte gezeigt werden, daß die Oberflächenrekonstruktion bei negativen Potentialen auch unter Reaktion stabil ist, daß aber die Adsorption von Periodat schlagartig zu ihrer Aufhebung führt. Auch in diesem System ergibt sich nach Aufhebung und Neubildung der Rekonstruktion eine veränderte Struktur, die vermutlich auf unrekonstruierte Flächenanteile zurückzuführen ist. Hieraus ergeben sich Variationen im Adsorptionsverhalten von Kampfer.

Die Arbeit zeigt, daß SHG eine hervorragend geeignete Methode ist, um wertvolle *in situ* Erkenntnisse über die Struktur der Elektrodenoberfläche und Adsorptionsprozesse zu gewinnen, die durch Kombination mit komplementären Methoden zu einem detaillierten Verständnis der behandelten Systeme beitragen.

### Ein Ausblick...

In dieser Arbeit wurde die Struktur der Metalloberfläche mittels SHG untersucht. Die Struktur der eventuell vorhandenen Adsorbatschichten hingegen war nicht unmittelbar Gegenstand der Experimente. Zukünftige Arbeiten könnten hier interessante Zusammenhänge mit der Elektrodenoberfläche aufdecken.

So könnte mittels *in situ*-STM möglicherweise die atomare Struktur des Oberflächenoxids auf Ag(111) in der elektrochemischen Zelle abgebildet werden. Auf vergleichbare Studien im Vakuum wurde im Kapitel 3 Bezug genommen. Ebenso könnte man versuchen, spezifisch adsorbierte OH<sup>-</sup>-Ionen tunnelmikroskopisch zu untersuchen.

Attraktive Möglichkeiten, die Struktur des Adsorbats an einer Metallelektrode zu erforschen, bietet auch die Röntgenbeugung (*X-ray diffraction* XRD). Hiermit könnte der Frage nachgegangen werden, ob und unter welchen Umständen sich eine geordnete Koadsorbatschicht aus F<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> in gemischten NaF/NaOH Elektrolyten an Ag(111) bildet.

Mit XRD kann prinzipiell auch die Ordnung einer kondensierten Kampferschicht an Au(111) erkundet werden. Hier ist z.B. die Frage interessant, ob die Kampferschicht über den gesamten Potentialbereich der 2D-kondensierten Phase seine Ordnung beibehält oder ob es Porenbildung o.ä. gibt. Welche Rolle spielt der PZC? Warum hört die Neubildung der Rekonstruktion von Au(111) im negativen Scan mitten im Pitgebiet unvollendet auf? Möglicherweise spielt die Struktur der Kampferschicht in diesem System, wie auch im Falle von Kampfer + Periodat, eine Rolle, die mit SHG allein nicht untersucht werden kann. Hierzu können weitergehende Experimente Antworten liefern.