

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

DISSERTATION

Die autokatalytische H_2O_2 -Reduktion an Ag-Elektroden

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Christian Eickes
geb. am 14.09.1970 in Geldern

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. Bernhard Ronacher

Gutachter: 1. Priv.-Doz. Dr. Karl Doblhofer
2. Prof. Dr. Klaus Rademann

eingereicht: 19.03.2001

Datum der Promotion: 31.05.2001

Abstract

Recently, it was shown that the hydrogen peroxide (H_2O_2) reduction on silver in perchloric acid (HClO_4) proceeds in two parallel paths. The normal reduction is observed at an overpotential of -1.5 V, whereas a second reduction reaction occurs at a significantly lower overpotential at -1.0 V. The second reaction involves the unstable intermediate OH_{ad} , which also acts as a catalyst. Hence, the second reaction has been proposed to be an autocatalytic one. This autocatalytic reaction is deactivated after a certain time that depends on the rotation speed of the electrode. It can be recovered if the electrode is negatively polarized. In this thesis work, ex-situ XPS measurements on emersed Ag(111) electrodes were conducted. The analysis leads to the conclusion that the deactivation is caused by a small amount of chloride contamination. Electrochemical impedance spectra are presented together with numerical simulations for the faradaic impedance in the autocatalytic region based on previously suggested kinetic rate laws. The experimental data fit well with the results of the theoretical calculations, which strongly supports the autocatalytic mechanism.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), hydrogen peroxide, autocatalytic reduction, negative differential resistance (NDR)

Inhalt

Es konnte vor kurzem gezeigt werden, daß die Reduktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) an Silber in Perchlorsäure (HClO_4) über zwei parallele Wege verläuft. Die normale Reduktion wird bei einer Überspannung von $-1,5\text{ V}$ beobachtet, während die zweite Reduktionsreaktion bei einer deutlich geringeren Überspannung bei $-1,0\text{ V}$ stattfindet. Im zweiten Reaktionsweg wird OH_{ad} als instabile Zwischenspezies gebildet und wirkt katalytisch auf die H_2O_2 -Reduktion. Daher wird angenommen, daß die zweite Reaktion eine autokatalytische Reduktion ist. Diese autokatalytische Reaktion wird nach einer gewissen Zeit deaktiviert, die von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode abhängig ist. Sie kann wiedererlangt werden, wenn die Elektrode negativ polarisiert wird. In dieser Arbeit wurden Ex-situ-XPS-Messungen an herausgezogenen Ag(111)-Elektroden durchgeführt. Die Analyse führt zu dem Ergebnis, daß die Deaktivierung durch geringe Chlorid-Verunreinigungen verursacht wird. Elektrochemische Impedanzspektren werden zusammen mit numerischen Simulationen der Faradayschen Impedanz des autokatalytischen Bereiches gezeigt. Diese basieren auf Annahmen von kinetischen Geschwindigkeitsgesetzen, die früher postuliert wurden. Die experimentellen Daten stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnungen überein. Dies unterstützt den angenommen autokatalytischen Mechanismus.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Wasserstoffperoxid, autokatalytische Reduktion, negativ differentieller Widerstand (NDR)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	iii
Inhalt.....	v
1 Einführung.....	2
1.1 Motivation	2
1.2 Übersicht zum System Ag/H ₂ O ₂ /HClO ₄	4
1.3 Ziel und Gliederung dieser Arbeit.....	6
2 Grundlagen zu den Untersuchungsmethoden	9
2.1 Stofftransport.....	9
2.2 Zyklische Voltammetrie	10
2.2.1 <i>Durchtrittsreaktion</i>	13
2.2.2 <i>Adsorption</i>	16
2.3 Galvanostatische Messungen	18
2.4 Rotierende Scheibenelektrode.....	20
2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	21
2.4.1 <i>Grundlagen der EIS</i>	22
2.4.2 <i>Kinetische Analyse der Faradayschen Impedanz für drei unabhängige Variablen</i>	24
2.5 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	30
2.5.1 <i>Theoretische Grundlagen zu XPS</i>	31
2.5.2 <i>Analyse der XP-Spektren</i>	34
2.6 Experimenteller Aufbau	35
2.6.1 <i>Elektrochemischer Meßaufbau</i>	36
2.6.1.1 Elektrochemische Meßzelle	36
2.6.1.2 Elektroden.....	38
2.6.2 <i>Ex-situ-XPS-Aufbau</i>	39
2.6.3 <i>Chemikalien</i>	42
3 Ag im Grundelektrolyt.....	43
3.1 Zyklovoltammetrische Untersuchungen an Ag-Elektroden.....	45
3.1.1 <i>Ag in HClO₄</i>	45
3.1.1.1 Polykristallines Silber.....	45
3.1.1.2 Ag(111).....	49
3.1.2 <i>Ag in H₂SO₄</i>	52
3.2 EIS an Ag-Elektroden	54

3.2.1	<i>Ag in HClO₄</i>	54
3.3	Diskussion.....	57
4	Ag/H₂O₂/HClO₄	59
4.1	Zyklovoltammetrische Untersuchungen	59
4.1.1	<i>Polykristallines Silber</i>	59
4.1.2	<i>Ag(111)</i>	62
4.2	Galvanostatische Experimente.....	65
4.3	Diskussion.....	68
5	Ex-situ-XPS-Studie von Ag(111)/H₂O₂/HClO₄	71
5.1	Ergebnisse	72
5.1.1	<i>Strategie der elektrochemischen Experimentführung</i>	73
5.1.2	<i>XPS-Untersuchungen</i>	73
5.2	Diskussion.....	89
6	EIS-Studie der autokatalytischen H₂O₂-Reduktion an Ag	92
6.1	Kinetische Analyse der Elektrodenimpedanz des Systems Ag/H ₂ O ₂ /HClO ₄	92
6.2	Ergebnisse	94
6.2.1	<i>Experimentelle Ergebnisse</i>	94
6.2.2	<i>Ergebnisse der Simulation</i>	99
6.3	Diskussion.....	107
7	Zusammenfassung	111
8	Literatur	114
	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	120
	Abbildungsverzeichnis.....	123
	Tabellenverzeichnis	129
	Veröffentlichungen	x
	Danksagung.....	xi
	Lebenslauf.....	xii
	Selbständigkeitserklärung	xii

1 Einführung

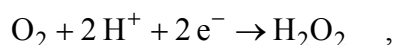
1.1 Motivation

Silber ist wegen seiner katalytischen Aktivität in chemischen und elektrochemischen Reaktionen Gegenstand vieler Untersuchungen¹⁻⁸. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die elektrokatalytische Reduktion von Wasserstoffperoxid an Silber. Die Motivation, sich mit ihr auseinander zu setzen, läßt sich im wesentlichen auf drei Ursachen zurückführen.

Zum einen liegt ein fundamentales Interesse an der Aufklärung eines Reaktionsmechanismus vor. Die Reduktion von Wasserstoffperoxid an Ag⁹⁻²³ (vor allem im alkalischen Medium), Pt^{16, 24, 25} und Au¹² wird zwar seit Jahrzehnten intensiv untersucht, jedoch gibt es keine allgemein gültige Erklärung für deren Mechanismus. Einige Autoren nehmen eine chemische Zersetzung des Wasserstoffperoxids an, in deren Verlauf Metalloxide gebildet werden. Andere gehen von einer elektrochemischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids aus, bei dem adsorbierte Sauerstoffspezies eine wichtige Rolle spielen.

So beobachteten Savinova et al.¹⁰ zwei Bereiche der H₂O₂-Reduktion im alkalischen Elektrolyten. Im ersten Bereich, der negativ von -1,5 V vs. SMSE (engl., saturated mercury mercurous sulfate electrode, mit einem Potential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode, SHE, von $E_{SMSE} = E_{SHE} - 0,650$ V) liegt, findet die Reduktion an einer freien Elektrodenoberfläche statt. Es wird angenommen, daß adsorbiertes OH, OH_{ad}, das als Zwischenspezies auftritt, bei diesen Potentialen sehr schnell weiter reagiert. Der zweite Bereich liegt zwischen -0,7 V bis -1,0 V. Die experimentellen Daten werden dahingehend interpretiert, daß die während der Reduktion von H₂O₂ gebildete OH_{ad}-Spezies durch Oxidation zu adsorbiertem Sauerstoff, O_{ad}, und durch Einlagerung von Sauerstoffspezies in den Festkörper von der Oberfläche entfernt wird.

Zum anderen ist es wichtig, einen Teilschritt der technisch bedeutenden Sauerstoffreduktion zu verstehen. In der Reduktion des Sauerstoffs werden vier Elektronen und vier Protonen oder zwei Wassermoleküle gebraucht. Reaktionen dieser Art laufen niemals in einem einzigen Schritt ab. Ein naheliegender Zwischenschritt ist die Bildung von H₂O₂ nach folgender Reaktion:





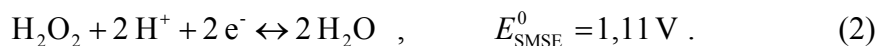
Die elektrokatalytische Weiterreaktion des Wasserstoffperoxids ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der O_2 -Reaktion. Unter gewissen Bedingungen kann die O_2 -Reduktion auf dieser Stufe enden. So berichtete Brandt²⁶ davon, daß bereits eine Bedeckung von 0,2 Monolagen (ML) Iodid ausreicht, um eine Vergiftung der Silberelektrode zu verursachen und die Weiterreaktion des Wasserstoffperoxids vollständig zu verhindern.

Eine wichtige Anwendung der Sauerstoffreduktion findet z.B. in der Brennstoffzelle statt, wo aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie gewonnen wird. Es gibt verschiedene Typen von Brennstoffzellen²⁷⁻³², die sich unter anderem in ihren Betriebstemperaturen und Elektrolytzusammensetzungen (Fest- oder Flüssigelektrolyt) unterscheiden. Allen gemeinsam ist, daß Sauerstoff aus der Luft als Brennstoff für die Kathodenreaktion verwendet wird. Ein entscheidendes Kriterium für die technische Nutzung von Brennstoffzellen ist das Erzielen von hohen Energiedichten. Die Energiedichte ist direkt proportional zur Anzahl der beteiligten Elektronen. Diese wird allerdings erniedrigt, wenn die Sauerstoffreduktion auf der Stufe des Wasserstoffperoxids stehen bleibt, da anstatt vier Elektronen nur noch zwei Elektronen pro Sauerstoffmolekül übertragen werden, s. Gl. (1). Außerdem kann durch H_2O_2 -Korrosion die Brennstoffzelle unbrauchbar gemacht werden. Daher ist die Aufklärung eines Teilschritts der Sauerstoffreduktion, die Reduktion von Wasserstoffperoxid, sehr wichtig für die Brennstoffzellen-Technologie.

Schließlich besteht ein allgemeines Interesse an nichtlinearen Prozessen und elektrochemischen Oszillationen, wie man sie bei der H_2O_2 -Reduktion an Ag ^{33, 34} und an Pt ^{35, 36} beobachtet hat. Die Strom- und Potential-Oszillationen treten unter bestimmten experimentellen Bedingungen auf. Dies deutet auf ein komplexes Verhalten von Wasserstoffperoxid hin und ist für Untersuchungen aus der Sicht der nichtlinearen Dynamik sehr attraktiv.

1.2 Übersicht zum System Ag/H₂O₂/HClO₄

Die elektrochemische Reduktion von Wasserstoffperoxid an polykristallinem Silber, Ag(pc), erfolgt in zwei Potentialbereichen^{33, 34}, s. beispielsweise Abb. 22 in Kapitel 4.1.1. Zum einen findet die Reduktion negativ von ca. $-0,5$ V vs. SMSE statt. Sie ist bereits aus der Literatur^{9-23, 26} bekannt. Bei einem Standardpotential für die Reaktion (Gl. (2)) von $E^\circ = 1,11$ V vs. SMSE bedeutet dies eine Überspannung, mit $\eta = E - E^\circ$, von über $-1,5$ V.



Zum anderen ereignet sich die Reduktion von H₂O₂ im Potentialbereich zwischen $-0,35$ V bis $-0,05$ V. In diesem Bereich nimmt der Reduktionsstrom mit positiver werdendem Potential zu. Obwohl also die treibende Kraft abnimmt, wird die Reduktion des Wasserstoffperoxids beschleunigt.^{33, 34, 37} Ein solches Phänomen wird als negativ differentieller Widerstand, abgekürzt NDR (engl., negative differential resistance), bezeichnet. Dieses Phänomen ist die Grundvoraussetzung für elektrochemische Oszillationen³⁸⁻⁴³

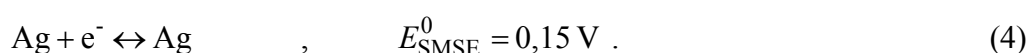
Flätgen et al.³⁴ beobachteten, daß die Silberelektrode sich zu Beginn der Experimente im „inaktiven“ Zustand befindet. Beim ersten positiven Potentialvorschub fließt ein anodischer Strom, welcher der Ag-Auflösung zugeordnet wird ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0,15$ V vs. SMSE). Im Rücklauf beginnt die „normale“ H₂O₂-Reduktion bei $E < -0,4$ V vs. SMSE. Der autokatalytische Prozeß setzt mit großen kathodischen Strömen bei einem Potential von $E = -0,1$ V vs. SMSE ein, nachdem die Elektrode stark negativen Potentialen ($E = -1,0$ V vs. SMSE) ausgesetzt war. Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit einer rotierenden Scheibenelektrode und der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit führt zu Stromoszillationen im Zykelvoltageammogramm im Potentialbereich des NDR. Dies kann man erklären, wenn man die Verteilung der angelegten Spannung auf die Doppelschicht und das Innere des Elektrolyten nach Gl. (3) in Abhängigkeit vom Strom diskutiert.

$$E_{\text{ext}} = \phi_{\text{DL}} + IR \quad \Rightarrow \quad \phi_{\text{DL}} = E_{\text{ext}} - IR \quad . \quad (3)$$

Eine externe Spannung E_{ext} wird vom Potentiostaten angelegt. Daraufhin stellt sich an der Elektrodenoberfläche das Doppelschichtpotential ϕ_{DL} ein. Dies unterscheidet sich von der extern angelegten Spannung um den Wert des Spannungsabfalls IR über den Elektrolytwiderstand R . Mit zunehmender Geschwindigkeit der Elektrodenrotation oder

des Spannungsvorschubs nimmt der kathodische Strom (mit negativem Vorzeichen) zu. Nach Gl. (3) verschiebt sich somit das Doppelschichtpotential zu einem positiveren Potential, bei dem die autokatalytische H_2O_2 -Reduktion nicht mehr stattfinden kann. Daraus resultiert, daß der Reduktionsstrom gegen Null geht und somit auch der IR -Abfall. Dadurch werden das Doppelschichtpotential und die externe Spannung identisch, und es erfolgt eine Rückkehr zum vorherigen negativeren Potential. Das Wasserstoffperoxid wird wieder reduziert, wodurch der Strom wieder ansteigt und ein neuer Zyklus beginnt.

Die Änderung des Doppelschichtpotentials konnte mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM, engl.: electrochemical quartz crystal microbalance) gezeigt werden.⁴⁴ Mit ihrer Hilfe können Massenänderungen der Elektrode studiert werden. Denn die Potentialänderung an der Doppelschicht zu positiven Potentialen erfolgt in den Bereich der anodischen Silberauflösung, ein von der Wasserstoffperoxid-Reduktion unabhängiger Prozeß.



Dadurch verliert die Elektrode an Masse. Kehrt das Doppelschichtpotential zu negativen Potentialen zurück, so erfolgt Silberabscheidung, was gleichbedeutend mit einer Massenzunahme der Elektrode ist. Simultan zu den Stromoszillationen kann also auch eine Oszillation in der Elektrodenmasse beobachtet werden.

Flätgen et al.³⁴ fanden auch heraus, daß der zweite Reduktionsweg nur in Perchlorsäure stattfindet. Bei Zugabe von Chlorid oder in Experimenten in schwefelsaurer Lösung konnte nur die „normale“ Reduktion des Wasserstoffperoxids beobachtet werden. Spezifisch adsorbierende Anionen wie Chlorid und Sulfat verhindern also den zweiten Reduktionsweg des Wasserstoffperoxids. Diese Feststellung führte zu dem Schluß, daß eine spezifisch adsorbierende Spezies an der Reaktion beteiligt sein muß. Auch in Untersuchungen an Goldelektroden unter sonst gleichen Bedingungen (in Abwesenheit von Ag^+) wurden keine autokatalytisch aktivierten Reaktionen gefunden.

Daher postulierten die Autoren einen Mechanismus, in dem eine adsorbierte Zwischenspezies, OH_{ad} , autokatalytisch auf die Reduktion von H_2O_2 an Silber in Perchlorsäure wirkt. Während der normalen Reduktion von H_2O_2 wird diese instabile Zwischenspezies OH_{ad} gebildet:





(* bezeichnet einen freien Adsorptionsplatz auf der Silberoberfläche).

In einer parallelen Reaktion wirkt das Adsorbat, OH_{ad} , als Katalysator für die H_2O_2 -Reduktion:



Diese Reaktion produziert zusätzliches OH_{ad} , wodurch dieser Mechanismus autokatalytisch wird.

Die Modellrechnungen, basierend auf diesen Reaktionsschritten, führen zu potentialabhängiger OH-Adsorption, N-geformten Strom-Spannungs-Kurven und Stromoszillationen, die sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

1.3 Ziel und Gliederung dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist, das von Flätgen et al.³⁴ angenommene Modell der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid zu prüfen. Dabei wurde die Aufmerksamkeit nicht auf das oszillatorische Verhalten dieses Systems gelegt. Vielmehr lag hier das Interesse in den Untersuchungen unter stationären Bedingungen. Dabei sollte vor allem die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt werden. Im allgemeinen werden Impedanzdaten unter Zuhilfenahme von Ersatzschaltkreisen analysiert. In dieser Methode wird das elektrochemische Verhalten durch bestimmte Kombinationen von elektronischen Bauelementen (Kondensatoren, Widerständen und Spulen) modelliert. Dies liefert nicht unbedingt eindeutige Ergebnisse, da verschiedene Ersatzschaltkreise, die nicht immer die physikalischen und chemischen Verhältnisse wiedergeben müssen, den Frequenzgang darstellen können. Insbesondere erscheinen diese Ersatzschaltkreise zur Interpretation von komplexen Reaktionen mit negativ differentiellem Widerstand (NDR) ungeeignet. In dieser Arbeit wird die Impedanz aus der Elektrodenkinetik des Modells von Flätgen et al.³⁴ theoretisch hergeleitet und mit den experimentellen Daten verglichen. Eine Übereinstimmung der so hergeleiteten Impedanz mit den experimentellen Daten bedeutet eine

eindeutige Bestätigung für die Richtigkeit des angenommenen Modells.

In den ersten Untersuchungen dieses Systems stellte sich heraus, daß die autokatalytische Reduktion im Zyklovoltammogramm erst beobachtet werden konnte, wenn die Elektrode negativ polarisiert wurde. Die Meßergebnisse stellten sich als schwer reproduzierbar dar. Des weiteren wurde eine Deaktivierung des autokatalytischen Prozesses beobachtet, wenn ein Potential im autokatalytischen Potentialbereich eingestellt und die Stromtransiente aufgezeichnet wurde. Diese Deaktivierung erfolgte um so schneller, je größer die Rotationsgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode war. Die Aktivität konnte erst durch negative Polarisierung der Elektrode bei $-1,0$ V wiedererlangt werden.

Der deaktivierende Prozeß deutet auf eine Vergiftung der Elektrodenoberfläche hin. Dies kann zwei Ursachen haben. Entweder ist dies auf Verunreinigungen im Elektrolyten zurückzuführen, oder während des autokatalytischen Prozesses wird eine deaktivierende Spezies gebildet. Um Aufschlüsse über die chemische Natur der deaktivierenden Spezies zu gewinnen, wurde die Elektrodenoberfläche mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, engl. x-ray photoelectron spectroscopy), die auch unter dem Namen ESCA (engl. electron spectroscopy for chemical analysis) bekannt ist, chemisch analysiert.

Insbesondere ist diese Aufklärung auch in Hinblick auf die Impedanzmessungen und deren Analyse wichtig. Erfolgt die Deaktivierung durch eine nicht zum Prozeß gehörende Verunreinigung, so wird der Frequenzbereich der Messung stark eingeschränkt. Dies würde zum Verlust von Informationen über die Kinetik des autokatalytischen Prozesses führen. Auf der anderen Seite würde die Kenntnis über eine deaktivierende Spezies, gebildet während der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid, die Analyse und Interpretation der Impedanzdaten vereinfachen.

Daraus entsteht die folgende Gliederung dieser Arbeit:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen zum Verständnis der elektrochemischen Meßmethoden, der XPS-Technik und der Simulationen erläutert.

In dem von Flätgen et al.³⁴ postulierten Mechanismus spielt die während der Reaktion entstehende instabile Zwischenstufe OH_{ad} die entscheidende Rolle in dem autokatalytischen Schritt. Daher mußten zuerst Untersuchungen im Grundelektrolyt durchgeführt werden, um ein besseres Verständnis über das Verhalten der Silberelektrode zu erhalten. Dies wird in Kapitel 3 behandelt, in dem auch das Verhalten der Silberelektrode in

Perchlorsäure mit dem in schwefelsaurer Lösung verglichen wird.

In Kapitel 4 werden eigene zykelvoltammetrische Messungen des Systems an polykristal-
linem Silber und an Ag(111) mit Wasserstoffperoxid gezeigt. Diese Messungen ergaben
sich aus der Notwendigkeit, die Bedingungen für die Impedanzmessungen (Kapitel 6)
festzustellen, bei denen das System stabil ist. Zum anderen sollten Ag-Einkristalle der
Orientierung (111) in den XPS-Messungen untersucht werden. Dazu mußte festgestellt
werden, ob die autokatalytische H_2O_2 -Reduktion auch an Ag(111) beobachtet werden
kann.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Oberflächenzustand aktiver und deaktivierter
Elektroden. Dazu wurden elektrochemische Experimente in einer Glovebox unter Argon-
Atmosphäre durchgeführt. Die Elektroden wurden im aktiven oder deaktivierten Zustand,
je nach Experimentführung, unter Potentialkontrolle herausgezogen und in eine Ultrahoch-
vakuum-Kammer transferiert. Dort wurden sie mit XPS chemisch analysiert.

In Kapitel 6 wird mit Hilfe der elektrochemischen Impedanz der angenommene Mecha-
nismus der autokatalytischen H_2O_2 -Reduktion untersucht. Hierbei wird die Rotations- und
Konzentrationsabhängigkeit der Impedanz gezeigt und mit den entsprechenden Simula-
tionen verglichen. Dabei können auch Vorhersagen zum oszillatorischen Verhalten des
Systems gemacht werden.

2 Grundlagen zu den Untersuchungsmethoden

In den Untersuchungen von Elektrodenprozessen werden Informationen zur Kinetik von Reaktionen und Adsorptionen, deren Mechanismen und über mögliche Zwischenprodukte gewonnen.

Im folgenden werden die Untersuchungsmethoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Dies ist die zyklische Voltammetrie, die unter potentiostatischen Meßbedingungen erfolgt. Weiterhin wurden galvanostatische Messungen durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in elektrochemischen Impedanzuntersuchungen. Außerdem wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur chemischen Analyse der Elektrodenoberfläche benutzt. Die Elektroden wurden dabei unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen und ins Ultrahochvakuum (UHV) zur weiteren Untersuchung überführt.

2.1 Stofftransport

Da der Stofftransport der elektrochemisch aktiven Spezies eine wichtige Rolle in den Herleitungen der folgenden Kapitel darstellt, werden hier die notwendigen mathematischen Ansätze erläutert.

Die zeitliche Änderung der Konzentration c_m der Spezies m in Abwesenheit einer chemischen Reaktion wird durch folgendes Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = -\nabla J_m \quad . \quad (8)$$

Der Massefluß J_m der Spezies m setzt sich aus Diffusion, Migration und Konvektion zusammen.

$$J_m = -\nabla(D_m c_m) - c_m u_m \nabla \varphi + \mathbf{v}_m c_m \quad , \quad (9)$$

mit D_m , dem Diffusionskoeffizient, u_m , der Beweglichkeit, und v_m , der Strömungsgeschwindigkeit der Spezies m . Bei genügend hoher Leitsalzkonzentration kann der Beitrag der elektrochemisch aktiven Spezies zur Migration (Ionenwanderung im elektrischen Feld) vernachlässigt werden. Damit ergibt sich für die Konzentrationsänderung:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \nabla^2(D_m c_m) - \nabla(\mathbf{v}_m c_m) \quad . \quad (10)$$

Die Berechnung der konvektiven Diffusion ist im allgemeinen recht komplex. Für einen ungerührten Elektrolyten oder durch Anwendung des Modells der Nernstschen Diffusionsschicht (s. Kapitel 2.4) läßt sich die Gleichung vereinfachen. Die Gl. (10) kann dann reduziert werden zu:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \nabla^2(D_m c_m) \quad . \quad (11)$$

In verdünnten isotropen Lösungen kann des weiteren angenommen werden, daß der Diffusionskoeffizient unabhängig von Konzentration und Ort ist. Daraus ergibt sich im Falle einer planaren Elektrode, deren Durchmesser im Vergleich zur Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht sehr groß ist, das zweite Ficksche Gesetz für eine Spezies m (Index wird nun nicht mehr angegeben):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad . \quad (12)$$

Die Ortskoordinate x liegt dabei senkrecht zur Elektrodenoberfläche. Die Lösung dieser Gleichung erfolgt durch die für den jeweils betrachteten Fall entsprechenden Start- und Randbedingungen.

2.2 Zyklische Voltammetrie

In der Voltammetrie wird ausgehend von einem Startpotential E_s das Potential E relativ zu einem Bezugspotential linear mit der Zeit t variiert:

$$E(t) = E_s + \frac{dE}{dt}t = E_s + v_s t \quad . \quad (13)$$

In der Regel wird das Potential zwischen zwei Potentialgrenzen zyklisch variiert. Dies wird als Zyklische Voltammetrie bezeichnet. Daraus ergibt sich eine Dreieckspotentialkurve, wie in Abb. 1a gezeigt wird. Informationen über das System werden gewonnen, indem man im Experiment folgende Parameter variiert:

- a) anodisches und kathodisches Umkehrpotential,
- b) Startpotential,
- c) Änderung der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s .

Die resultierende Stromantwort I des untersuchten Systems wird dabei aufgezeichnet (s. Abb. 1b).

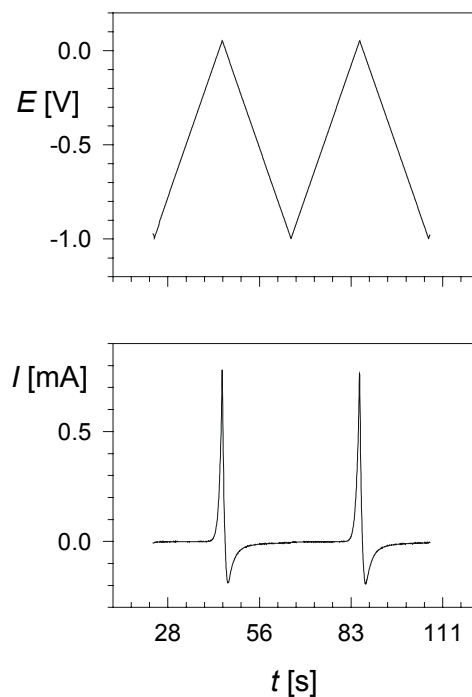


Abb. 1: a) Variation des Potentials E relativ zu einem Bezugspotential mit der Zeit t ; b) entsprechende Stromantwort I des Systems mit der Zeit.

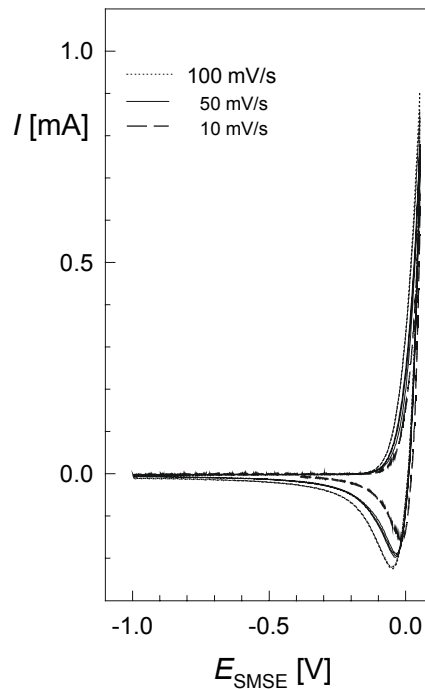


Abb. 2: Auftragung des Stromes I als Funktion des Potentials E . Als Beispiel wird eine polykristalline Silberelektrode in 0,1 M HClO_4 im ungerührten Elektrolyten mit verschiedenen Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten gezeigt.

Üblicherweise wird der Strom I direkt als Funktion des Potentials E , wie in Abb. 2 dargestellt, aufgetragen. Diese Auftragung ist als Strom-Spannungs-Kurve bzw. als Zyklovoltammogramm (CV, aus dem engl.: cyclic voltammogram) bekannt. Im Beispiel der Abb. 2 ist die Silberauflösung und -abscheidung im Zyklovoltammogramm zu erkennen. Von negativen Potentialen kommend steigt der positive (anodische) Strom aufgrund der Silberauflösung an. Erfolgt beim anodischen Umkehrpotential eine Rückkehr zu negativen Potentialen, so werden die Silberionen, die sich vor der Elektrodenoberfläche befinden, reduziert und ein negativer kathodischer Strom wird beobachtet.

Allgemein setzt sich der Strom I dabei aus der Summe eines kapazitiven, I_C , und eines Faradayschen Stromes, I_F , (Gl. (14)) zusammen. Aus der Gl. (14) ist zu erkennen, daß der kapazitive Strom, also die Umladung der Doppelschicht, direkt proportional zur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s ist.

$$I = I_C + I_F = C_D v_s + I_F \quad . \quad (14)$$

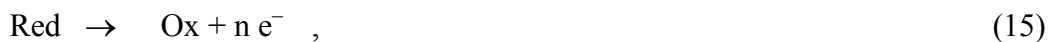
Die Kapazität der Doppelschicht liegt bei Metallen in der Größenordnung von 10–100 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der kapazitive Strom trägt also erst bei hohen Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten signifikant zum Gesamtstrom bei. Adsorptionsvorgänge und elektrochemische Redoxreaktionen werden dem Faradayschen Strom zugeordnet.

Adsorptionsvorgänge und elektrochemische Redoxreaktionen lassen sich in drei Gruppen unterteilen:⁴⁵

- a) den reversiblen Fall,
- b) den quasi-reversiblen Fall und
- c) den irreversiblen Fall.

2.2.1 Durchtrittsreaktion

Die drei Fälle wurden für Prozesse berechnet, in denen nur Diffusion zur Elektrodenoberfläche und anschließende Durchtrittsreaktion erfolgt. Für die Reaktion:



muß die Gl. (12) für jede Spezies m gelöst werden. Dies erfolgt mit dem Einsetzen der entsprechenden Start- und Randbedingungen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Lösung an jeder Stelle homogen, und es gilt mit c_b der Ausgangskonzentration:

$$t = 0; \quad x \geq 0; \quad c = c_{b,\text{red}}; \quad c_{b,\text{ox}} = 0 \quad . \quad (16)$$

Das Einsetzen der Reaktion an der Elektrodenoberfläche $x = 0$ hat den Konsum bzw. die Produktion der reduzierten bzw. oxidierten Spezies zur Folge:

$$I = \nu n F A D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad , \quad (17)$$

mit n der Anzahl der Elektronen, F der Faradayschen Konstante, A der Fläche der Elektrode und der Variablen ν mit dem Wert 1 bzw. -1 für die Oxidation bzw. Reduktion. Ein Konzentrationsgradient entsteht, der sich im Falle eines ungerührten Elektrolyten unendlich in das Lösungsinere hinein ausdehnt. Die zweite Randbedingung lautet somit:

$$t \geq 0; \quad x = \infty; \quad c = c_{\text{red}}; \quad c_{\text{ox}} = 0 \quad . \quad (18)$$

Im reversiblen Fall erfolgt der Ladungsdurchtritt ungehemmt, wodurch sich die Gleichgewichtskonzentrationen entsprechend dem aufgezwungenen Potential E nach der Nernst-schen Gleichung (19) sofort einstellen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad , \quad (19)$$

mit E^0 dem Standardpotential, R der allgemeinen Gaskonstanten und der Temperatur T . Bei einem einmaligen Potentialverlauf resultiert aus der Gl. (13) und der Nernst-schen Gleichung, mit $f = F/(RT)$, folgende Beziehung:

$$\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = e^{nf(E_s + v_s t - E^0)} \quad . \quad (20)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (12) führt dann für den angenommenen Fall von $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$ zu der gewünschten Abhängigkeit des Stromes von der Zeit bzw. dem Potential:

$$I = nF A c_{\text{red}} \sqrt{\pi D \sigma} \chi(\sigma t) \quad , \text{ mit } \sigma = n f v_s \quad . \quad (21)$$

Die Integral $\chi(\sigma t)^{46}$ ist abhängig von dem Produkt σt , das seinerseits abhängig ist vom Potential, was aus Gl. (22) zu ersehen ist.

$$\sigma t = n f v_s t = n f (E - E_s) \quad . \quad (22)$$

Die Funktion $\chi(\sigma t)$ ist ein Integral, das numerisch gelöst werden muß und für jedes Potential eine dimensionslose Zahl ergibt. Aus der Gl. (21) lassen sich das Strommaximum und das Peakpotential berechnen:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A c_{\text{red}} \sqrt{D v_s} \quad , \quad (23)$$

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 n f \quad , \quad (24)$$

mit $E_{1/2}$, dem Halbstufenpotential, das definiert ist zu:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}} \quad . \quad (25)$$

Im reversiblen Fall ist das Strommaximum I_p also direkt proportional zur Konzentration

und zur Wurzel der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs v_s , während das Peakpotential E_p von v_s nicht beeinflusst wird und somit konstant bleibt.

Bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt (irreversibler Fall), bei dem die Rückreaktion nicht stattfindet, muß die Randbedingung des Nernstschen Verhaltens durch folgende ersetzt werden:

$$I = n A F c_{\text{red}} k_0^+ e^{\alpha n f (E_s + v_s t)}, \quad (26)$$

mit k_0^+ der Geschwindigkeitskonstanten und α dem Ladungstransfer-Koeffizienten ($0 \leq \alpha \leq 1$). Die Berechnung des Stromes erfolgt dann analog zu dem des reversiblen Falles. Der Strom ist abhängig von der Funktion $\chi(b t)$, die ihrerseits abhängig ist vom Potential. Der Koeffizient b unterscheidet sich dabei von σ (Gl. (21)) durch den Ladungstransfer-Koeffizienten α , $b = \alpha \sigma$, und ist daher kleiner als σ .

$$I = n F A c_b \sqrt{\pi D b} \chi(b t) \quad , \quad \text{mit } b = \alpha n f v_s \quad ,$$

$$\text{und } b t = \alpha n f (E - E_s) \quad . \quad (27)$$

Im Gegensatz zum reversiblen Fall zeigt das Peakpotential eine Abhängigkeit von v_s (ungefähr 30 mV für eine Änderung von v_s um den Faktor 10), während das Strommaximum sich ebenfalls direkt proportional zur Wurzel der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit verhält:

$$I_p = 3,01 \cdot 10^5 n^{3/2} A c_b \sqrt{\alpha D v_s} \quad , \quad (28)$$

$$E_p = \frac{RT}{nF} \left(-0,78 + \ln \frac{k_0^+}{\sqrt{D_{\text{red}}}} - \frac{1}{2} \ln(\alpha n f v_s) \right) \quad . \quad (29)$$

Systeme, deren Ladungsdurchtritt gehemmt ist und deren Rückreaktion berücksichtigt werden muß, werden seit Matsuda und Ayabe⁴⁵ quasi-reversibel genannt. Sie führten den Faktor Λ ein, um ein System hinsichtlich seines Verhaltens abzuschätzen. Für $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$ gilt:

$$\Lambda = \frac{k_0}{\sqrt{D n f v_s}} \quad . \quad (30)$$

Für Werte von Λ zwischen $10^{-3} \leq \Lambda \leq 15$ erhält man Reaktionen mit quasi-reversiblen

Verhalten, während für $A > 15$ Nernstsches Verhalten eintritt und Reaktionen mit Werten von $A < 10^{-3}$ als irreversibel eingestuft werden. Die Strommaxima und Peakpotentiale zeigen komplizierte Abhängigkeiten von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s .

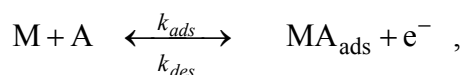
Kehrt man den Spannungsvorschub um, so wird die im Verlaufe der Oxidation gebildete Spezies an der Elektrodenoberfläche reduziert, und man erhält ein zweites Strommaximum. In der Auswertung der CV interessieren die Verhältnisse der Strommaxima und die Differenz der Peakpotentiale ΔE_p . Im reversiblen Fall ist das Verhältnis von I_{pa} zu I_{pk} gleich Eins unter der Voraussetzung, daß die Grundlinie für die zweite Stromwelle korrekt gewählt wird und die Potentialumkehr um $35/n$ mV nach dem ersten Peakpotential erfolgt. Das Verhältnis der Strommaxima und die Peakpotentialdifferenz sind dabei unabhängig von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs. Bei wiederholter Zyklisierung ergibt sich ein Wert von $\Delta E_p = 58/n$ mV.

Im quasi-reversiblen Fall wird mit zunehmender Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit der Abstand der Peakpotentiale zunehmen. Aus Tabellen wie in Refs. 47 und 48 und durch Abschätzung des Diffusionskoeffizienten kann aus der Gl. (30) die Geschwindigkeitskonstante k_0 bestimmt werden.

2.2.2 Adsorption

Die Behandlung von Adsorptionsvorgängen ist komplizierter, da weitere Annahmen wie Adsorptionsisothermen gemacht werden müssen, was zu einer Vergrößerung der Parameteranzahl führt. Die theoretischen Konzepte zur Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Adsorptionsreaktion gehen auf Srinivasan⁴⁹, Angerstein-Kozłowska⁵⁰⁻⁵² und Conway⁵³ zurück.

Eine elektroaktive Spezies A adsorbiert an der Metalloberfläche M. Die zur Verfügung stehenden freien Plätze sind dabei $(1 - \theta)$, wobei θ die relative Oberflächenbedeckung ist. Für einen Ein-Elektronen-Prozeß ergibt sich folgende Elektrochemisorptionsreaktion:



$$c_A(1-\theta) \quad \theta \quad . \quad (31)$$

Der Faradaysche Strom I_F ist definiert über Gl. (32) und (33) zu:

$$I_F = A Q_M \left(k'_{ads} c_A (1-\theta) e^{\alpha f (E-E^0)} - k_{des} \theta e^{-(1-\alpha) f (E-E^0)} \right), \quad (32)$$

$$I_F = A Q_M \frac{d\theta}{dt} = A Q_M v_s \frac{d\theta}{dE}, \quad (33)$$

mit Q_M der Ladungsmenge pro Monolage. Hierbei ist die Zeitabhängigkeit durch die Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s (Gl. (33)) gegeben. Die Peakform der resultierenden Strom-Spannungs-Kurve entsteht durch zwei konkurrierende Tendenzen; die Geschwindigkeit der Reaktion steigt einerseits exponentiell mit dem Potential an, andererseits nimmt sie mit steigender Bedeckung der Elektrodenoberfläche ab. Analoges gilt für die Rückreaktion, bei der die Bedeckung gegen Null geht. Das Maximum des Adsorptionspeaks ist besonders interessant.

In der Herleitung der Strom-Spannungs-Charakteristik wurden folgende Annahmen gemacht:

- a) keine Begrenzung des Massentransports;
- b) Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen werden vernachlässigt;
- c) die maximale mögliche Belegung der Elektrodenoberfläche ist eine Monolage;
- d) adsorbierte Moleküle können nur durch Ionisation von der Elektrodenoberfläche entfernt werden;
- e) es finden keine Folgereaktionen statt.

Nun werden die zwei Grenzfälle der reversiblen und irreversiblen Adsorption betrachtet. Im Falle der reversiblen Adsorption sind die Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht, es gilt $I_F = 0$. Das zugehörige Strommaximum und das Peakpotential finden sich aus der Bedingung $dI_F/dt = 0$ bzw. $d^2\theta/dt^2 = 0$.

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad . \quad (34)$$

Das Peakpotential ist abhängig von dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und

nicht von deren absoluten Größen, während das Strommaximum direkt proportional zur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s ist.

$$I_{F,p} = \frac{Q_M F}{4RT} v_s \quad (35)$$

Im Falle der irreversiblen Adsorption ist die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, k_{ads} , wesentlich größer als die Geschwindigkeitskonstante der Desorption, k_{des} , ($k_{ads} \gg k_{des}$), so daß der zweite Term auf der rechten Seite der Gl. (32) vernachlässigt werden kann. Srinivasan et al.⁴⁹ zeigten, daß für das Strommaximum $I_{F,p}$ gilt:

$$I_{F,p} = \frac{1}{e} \frac{\alpha Q_M F}{RT} v_s \quad (36)$$

Das Strommaximum ist wie im reversiblen Fall direkt proportional zur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s . Für das Peakpotential ergibt sich

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha F} \left(\ln \frac{\alpha Q_M F}{k_{ads} RT} + \ln v_s \right) \quad (37)$$

Dies zeigt eine logarithmische Abhängigkeit von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s .

Vergleicht man nun die Adsorptionsreaktionen mit denen der Durchtrittsreaktionen, so kann man durch Variation der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit einige Prozesse voneinander unterscheiden. Im Falle der Adsorptionsvorgänge findet sich für das Strommaximum eine direkte Proportionalität zu v_s , während für die Durchtrittsreaktion eine Proportionalität zur Wurzel von v_s gefunden wird.

2.3 Galvanostatische Messungen

Im Falle der galvanostatischen Messung wird ein Strom vorgegeben. Ein Potential stellt sich ein, bei dem eine elektrochemische Reaktion den angelegten Strom unterstützt. So-

lange genügend Reaktand in der Lösung an der Elektrodenoberfläche vorhanden und sein Antransport gewährleistet ist, bleibt das Potential konstant. Ändert sich im Verlaufe der Reaktionszeit die Konzentration an der Oberfläche der Elektrode, so verschiebt sich das Potential, bis ein Sprung zu einer neuen Reaktion (z.B. Elektrolyse des Lösungsmittels) erfolgt, die in der Lage ist, den aufgesetzten Strom zu unterstützen. Diese Zeit, bei der dieser Sprung zu einer neuen Reaktion erfolgt, wird als Transitionszeit τ bezeichnet. Die Randbedingungen für die Diffusionsgleichung (12) lauten:

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad x \geq 0, & \quad c = c_b, \\ t > 0, & \quad x \rightarrow \infty, & \quad c = c_b, \\ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} &= \frac{I}{n A F D} . \end{aligned} \quad (38)$$

Für eine homogene Reaktion, die nur durch Durchtrittsreaktion und Diffusion bestimmt ist, kann die Konzentration an der Elektrodenoberfläche zum Zeitpunkt t , $c(0, t)$ bei einem konstant angelegten Strom wie folgt bestimmt werden:

$$c(0, t) = c_b - \frac{2I}{n A F \sqrt{\pi D}} \sqrt{t} . \quad (39)$$

Zum Zeitpunkt der Transitionszeit τ ist die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gleich Null, daraus ergibt sich die Gl. (40), die als „Sand-Gleichung“ bekannt ist:

$$I \sqrt{\tau} = \frac{1}{2} n A F \sqrt{\pi D} c_b . \quad (40)$$

Der Wert $I \sqrt{\tau}$ ist eine Konstante, mit deren Hilfe man den Diffusionskoeffizient bzw. eine unbekannt Lösungskonzentration bestimmen kann. Die Experimente werden für verschiedene angelegte Ströme durchgeführt. Abweichungen der Konstante aus dem Produkt des Stromes I und der Wurzel der Transitionszeit τ weisen auf kompliziertere Reaktionen hin, in denen beispielsweise Adsorptionsprozesse oder chemische Reaktionen eine Rolle spielen.

Zwei Methoden der galvanostatischen Meßdurchführung wurden in dieser Arbeit durchgeführt. Zum einen wurde ein konstanter Strom eingestellt und die resultierende Potential-Zeit-Kurve aufgenommen. Zum anderen wurde der Strom mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit variiert.

2.4 Rotierende Scheibenelektrode

Bei einem elektrochemischen Prozeß in ruhender Lösung kann es zu einer Verarmung oder Anreicherung des Reaktanden an der Elektrodenoberfläche kommen. Um dies zu vermeiden, muß man den Antransport bzw. Abtransport des Reaktanden gewährleisten. Dies kann man entweder durch Gaseinleitung in den Elektrolyten, durch Rühren desselben mit einem Rührfisch oder durch die Rotation der Elektrode erreichen. Die Gesetzmäßigkeit der rotierenden Scheibenelektrode wird hier erläutert.

In dem Modell der Nernstschen Diffusionsschicht wird angenommen, daß außerhalb der Grenzschicht δ , der Nernstschen Diffusionsschicht, die Konzentration aufgrund des Rührens konstant bleibt und innerhalb dieser Schicht der Massentransport allein durch Diffusion aufgrund eines linearen Konzentrationsgradienten bestimmt wird. Das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Ortskoordinate x im Modell der Nernstschen Diffusionsschicht ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Die Elektrodenoberfläche befindet sich bei $x = 0$. Für $x \geq \delta$ gilt $c = c_b$. Die Konzentration c in Abhängigkeit vom Ort und der Zeit kann dann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$c = c(0, t) + \frac{c_b - c(0, t)}{\delta} x \quad , \quad \text{für } 0 \leq x \leq \delta \quad , \quad (41)$$

und

$$c = c_b \quad , \quad \text{für } x > \delta \quad . \quad (42)$$

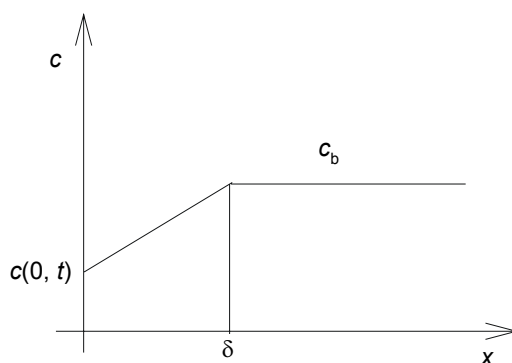


Abb. 3: Konzentrationsprofil nach dem Modell der Nernstschen Diffusionsschicht.

Die Nernstsche Diffusionsschichtendicke δ ist bei einer rotierenden Scheibenelektrode durch die Rotationsfrequenz ω_{rot} der Scheibenelektrode nach Levich⁵⁴ bestimmt.

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu_v^{1/6} \omega_{\text{rot}}^{-1/2} \quad , \quad \omega_{\text{rot}} \text{ in Hz} \quad . \quad (43)$$

Dabei ist ν_v die Viskosität des Elektrolyten und D der Diffusionskoeffizient des Reaktanden. In wäßrigen Elektrolyten (die Viskosität des Wassers beträgt $\nu_v = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) liegen die Diffusionskoeffizienten meist in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Üblicherweise wird nicht die Rotationsfrequenz, sondern die Umdrehungszahl pro Minute, f_{rot} (engl.: rounds per minute, rpm) angegeben. Der Zusammenhang zwischen Rotationsfrequenz und Umdrehungszahl ist:

$$\omega_{\text{rot}} = 2\pi f_{\text{rot}} / 60 \quad , \quad f_{\text{rot}} \text{ in rpm} \quad . \quad (44)$$

2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine elegante und sehr effektive Meßmethode. Im Gegensatz zu den anderen Methoden, bei denen Gleichspannungen und Gleichströme verwendet werden, wird bei dieser Methode das zu untersuchende System mit einer sinusförmigen Wechselspannung kleiner Amplitude aus seinem stationären Zustand ausgelenkt. Dabei wird die Frequenz der Wechselspannung variiert, so daß in einem einzelnen Experiment die verschiedenen Prozesse, wie Elektronentransfer, Adsorption und Diffusion, mit ihren unterschiedlichen Zeitkonstanten beobachtet werden können. In Untersuchungen von elektrochemischen Systemen mit nichtlinearem dynamischen Verhalten hat sich die Impedanzspektroskopie zudem als wichtiges Werkzeug zur Klassifikation von Oszillatortypen herausgestellt.⁵⁵⁻⁵⁸

2.4.1 Grundlagen der EIS

Ein lineares System, das mit einer sinusförmigen Wechselspannung E_{ac} mit der Kreisfrequenz ω angeregt wird,

$$E = E_{ac} \cdot \sin(\omega t + \varphi_E) \quad , \quad (45)$$

antwortet mit einem gleichfrequenten sinusförmigen Wechselstrom I mit der Amplitude I_{ac} und einer Phase, die sich von der angelegten Wechselspannung unterscheiden kann. Die Wechselspannung und der Wechselstrom im Einheitskreis und im zeitlichen Verlauf sind in Abb. 4 dargestellt

$$I = I_{ac} \cdot \sin(\omega t + \varphi_I) \quad . \quad (46)$$

Die mathematische Analyse der Strom-Spannungs-Beziehung erfolgt im komplexen Vektorraum. Die Wechselspannung und der Wechselstrom werden dann wie folgt dargestellt:

$$\underline{\mathbf{E}} = \Delta E e^{i\omega t} = E_{ac} e^{i(\omega t + \varphi_U)} \quad , \quad \Delta E = E_{ac} e^{i\varphi_E} \quad , \quad (47)$$

$$\underline{\mathbf{I}} = \Delta I e^{i\omega t} = I_{ac} e^{i(\omega t + \varphi_I)} \quad , \quad \Delta I = I_{ac} e^{i\varphi_I} \quad . \quad (48)$$

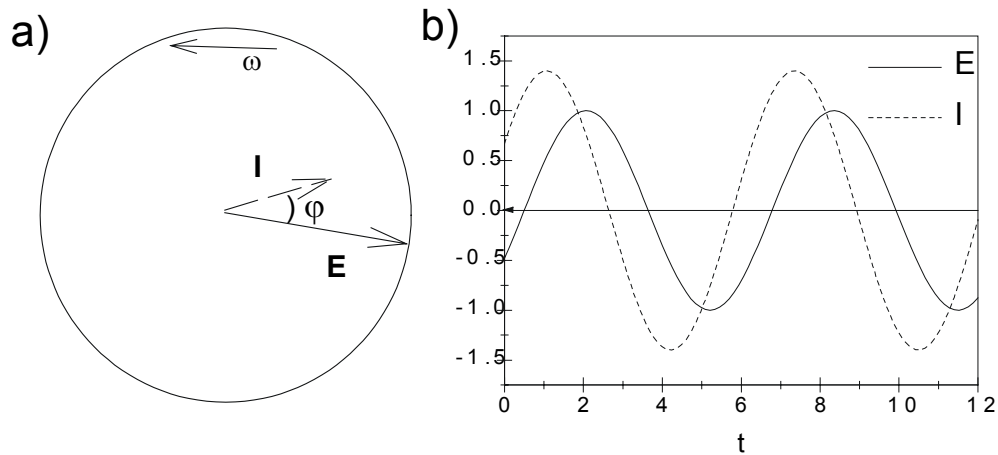


Abb. 4: a) Vektordarstellung im Einheitskreis; b) zeitlicher Verlauf der angelegten Wechselspannung E und der Stromantwort I mit der Kreisfrequenz ω und der Phasenverschiebung φ .

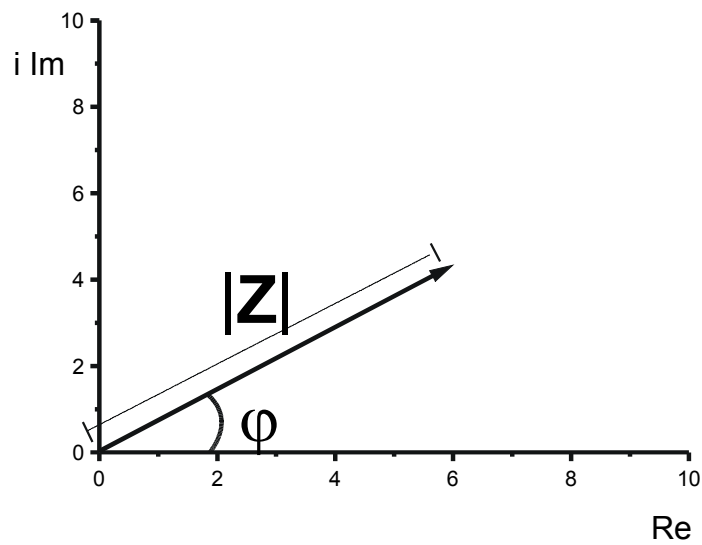


Abb. 5: Vektordarstellung der Impedanz \underline{Z} für eine Frequenz ω im komplexen Raum mit dem Betrag Z und der Phasenverschiebung φ .

Das Verhältnis von \underline{E} und \underline{I} ist die Impedanz \underline{Z} des Systems für eine Frequenz ω (s. Abb. 5).

$$\underline{Z}(i\omega) = \frac{\underline{E}}{\underline{I}} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{E_{ac}}{I_{ac}} \cdot e^{i\varphi} = Z \cdot e^{i\varphi} \quad , \quad (49)$$

$$\text{mit } \varphi = \varphi_E - \varphi_I \quad , \text{ und } \quad Z = |\underline{Z}| = \frac{E_{ac}}{I_{ac}} \quad . \quad (50)$$

Elektrochemische Prozesse zeichnen sich durch ihr nichtlineares Verhalten in ihrer Strom-Spannungs-Charakteristik aus. So ist beispielsweise bei einem Ladungstransfer der Strom exponentiell abhängig von der Spannung. Bei einer genügend kleinen sinusoidalen Störung ihres stationären Zustands (engl., „steady state“, Index ss), also mit Wechselspannungen mit Amplituden $\Delta U \leq 10$ mV, verhält sich das System näherungsweise linear. Für die Zustandsvariable X ($X = E, I, c, \theta, \dots$) des Systems gilt folgende Gleichung:

$$X(t) = X_{ss} + \Delta X e^{i\omega t} \quad , \quad \Delta X = X_{ac} e^{i\varphi_X} \quad . \quad (51)$$

Wird diese Störung beendet, so kann das System wieder in seinen ursprünglichen stationären Zustand zurückkehren.

2.4.2 Kinetische Analyse der Faradayschen Impedanz für drei unabhängige Variablen

Das elektrochemische Impedanzverhalten eines Systems kann durch Kombination von idealen elektrischen Einzelbausteinen zu einem Ersatzschaltkreis analysiert und interpretiert werden. Diese Methode hat jedoch zwei wesentliche Nachteile: Zum einen können unterschiedliche Ersatzschaltkreise das Frequenzverhalten des Systems wiedergeben, wodurch die Interpretation aber nicht eindeutig ist. Zum anderen müssen diese Kombinationen nicht zwingend die ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse widerspiegeln.

Eine eindeutige und den physikalisch-chemischen Prozessen gerecht werdende Methode ist die kinetische Analyse der Impedanz.⁵⁹⁻⁶⁸ Bei dieser Methode wird das Impedanzverhalten aus den aufgestellten Reaktionsmechanismen (der Elektrodenkinetik) des Systems theore-

tisch hergeleitet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die resultierenden Ausdrücke können zu Faktoren zusammengefaßt werden, die dem Frequenzverhalten von idealen Einzelbausteinen gleichen. Die kinetische Analyse kann demnach auch zu Ersatzschaltkreisen führen.

Im folgenden wird der Fall einer elektrochemischen Reaktion mit einer adsorbierenden Zwischenstufe betrachtet, bei dem der Faradaysche Strom I und die zeitliche Änderung der Bedeckung θ eine Funktion des Potentials E , der relativen Bedeckung θ und der Konzentration c sind.

$$I = g_1(E, \theta, c) \quad , \quad (52)$$

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = g_2(E, \theta, c) \quad . \quad (53)$$

Bei der Gl. (53) handelt es sich dabei um eine autonome Differentialgleichung, d. h., daß die Funktion g_2 (rechte Seite der Gl. (53)) nur abhängig von den Zustandsvariablen, aber nicht explizit von der Zeit, ist.

Bei kleinen Auslenkungen kann der Strom I durch eine Reihenentwicklung nach Taylor unter Vernachlässigung von Termen zweiter und höherer Ordnung dargestellt werden.

$$I = I_{ss} + \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c} \Delta E e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c} \Delta \theta e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta} \Delta c e^{i\omega t} . \quad (54)$$

Aus Kombination von Gl. (51), $\Delta I e^{i\omega t} = I - I_{ss}$, Gl. (54) und Eliminierung der $e^{i\omega t}$ -Terme folgt für eine kleine Änderung des Stromes ΔI :

$$\Delta I = m_d \Delta E + m_e \Delta \theta + m_f \Delta c \quad , \quad (55)$$

mit:

$$m_d = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c} , \quad m_e = \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c} , \quad m_f = \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta} . \quad (56)$$

Die Faradaysche Impedanz Z_F ist nach den Gl. (49) und (50) definiert über $Z_F = \Delta E / \Delta I$. Nun müssen Ausdrücke für die Änderung der Bedeckung $\Delta \theta$ und der Konzentration Δc in Abhängigkeit von der Strom- und der Potentialänderung gefunden werden.

Bestimmung der Änderung der Bedeckung $\Delta\theta$

Die zeitliche Änderung der Bedeckung ($d\theta/dt$), mit $\theta = \theta_{ss} + \Delta\theta e^{i\omega t}$, läßt sich ebenfalls durch eine Taylor-Reihenentwicklung und anschließende Linearisierung in Abhängigkeit von dem Potential E , der Bedeckung θ und der Konzentration c ausdrücken.

$$\dot{\theta} = \left(\frac{d\theta}{dt} \right)_{ss} + \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c} \Delta E e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c} \Delta \theta e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta} \Delta c e^{i\omega t}, \quad (57)$$

mit:

$$m_a = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c}, \quad m_b = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c}, \quad m_c = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta}. \quad (58)$$

Befindet sich das System im stationären Zustand, so ist die zeitliche Änderung seiner Zustandsvariablen definitionsgemäß Null. In diesem Falle ist also $(d\theta/dt)_{ss} = 0$. Daraus folgt für die zeitliche Änderung der Bedeckung

$$\dot{\theta} = m_a \Delta E e^{i\omega t} + m_b \Delta \theta e^{i\omega t} + m_c \Delta c e^{i\omega t}. \quad (59)$$

Des weiteren gilt aber auch:

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = i\omega \Delta \theta e^{i\omega t}. \quad (60)$$

Das Gleichsetzen der „rechten Handseiten“ der Gl. (59) und (60) und die Eliminierung der $e^{i\omega t}$ -Terme führen zu dem gewünschten Ausdruck für eine kleine Änderung in der Bedeckung $\Delta\theta$.

$$\Delta \theta = \frac{m_a}{i\omega - m_b} \Delta E + \frac{m_c}{i\omega - m_b} \Delta c. \quad (61)$$

Im folgenden Schritt muß nun ein Ausdruck für die Konzentrationsänderung Δc bestimmt werden.

Bestimmung der Konzentrationsänderung Δc

Bei einer Anregung des Systems durch eine sinusförmige Wechselspannung, wird auch die Konzentration an der Elektrodenoberfläche sinusförmig moduliert. Diese setzt sich als gedämpfte Welle in den Elektrolyten fort. Ist c_{ss} die Konzentration an der Elektrodenoberfläche im stationären Zustand, so gilt für die sinusoidale Anregung $c = c_{ss} + \Delta c e^{i\omega t}$. Wird diese Gleichung in Gl. (12) eingesetzt und erfolgt die Eliminierung der $e^{i\omega t}$ -Terme, so ergibt sich:

$$i\omega \Delta c = D \frac{\partial^2(\Delta c)}{\partial x^2} \quad , \quad (62)$$

$$\frac{\partial^2(\Delta c)}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{D} \Delta c = 0 \quad . \quad (63)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Aufstellen der Startbedingung und durch die Randbedingungen lösen. Bevor das Experiment gestartet wird, besteht homogene Konzentrationsverteilung im Elektrolyt und an der Elektrodenoberfläche, Gl. (64). Für $t > 0$ findet an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode, bei $x = 0$, der Stoffumsatz statt; daraus ergibt sich die erste Randbedingung (65):

$$t = 0, \quad x \geq 0, \quad c = c_b \quad , \quad (64)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad \Delta J = -D \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = \frac{1}{n F A} \Delta I \quad . \quad (65)$$

Des weiteren ist nach Annahme der Nernstschen Diffusionsschicht die Konzentration der Lösung konstant für $x \geq \delta$, das bedeutet, es findet keine Konzentrationsänderung statt; daraus ergibt sich für die zweite Randbedingung:

$$t > 0, \quad x \geq \delta, \quad \Delta c = 0, \quad (d.h.: c = c_b) \quad . \quad (66)$$

Die allgemeine Lösung der Gl. (63) lautet:

$$\Delta c = K e^{\psi(x)} + M e^{-\psi(x)} \quad , \quad (67)$$

$$\text{mit } \psi(x) = x \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \quad , \quad (68)$$

$$\text{mit } x = 0: \psi_0 = \psi(x_0) \quad (\text{an der Elektrodenoberfläche}), \quad (69)$$

$$\text{mit } x = \delta: \psi_\delta = \psi(x_\delta) \quad (\text{Grenze der Nernstschen Diffusionsschicht}). \quad (70)$$

Aus der Randbedingung (65) und der Gl. (67) ergibt sich:

$$x = 0, \quad \Delta I = -nF A \sqrt{i\omega D} (K - M) \quad . \quad (71)$$

Mit der zweiten Randbedingung folgt:

$$x = \delta, \quad \Delta c = 0 = K e^{\psi_\delta} + M e^{-\psi_\delta} \Leftrightarrow M = -K e^{2\psi_\delta} \quad . \quad (72)$$

Die Kombination der Gl. (67), (71) und (72) ergibt (73):

$$\frac{\Delta c}{\Delta I} = \frac{1}{nF A \sqrt{i\omega D}} \frac{e^{\psi(\delta-x)} - e^{-\psi(\delta-x)}}{e^{\psi_\delta} + e^{-\psi_\delta}} \quad . \quad (73)$$

An der Elektrodenoberfläche, $x = 0$, ergibt sich somit folgender Ausdruck für die Konzentrationsänderung:

$$\frac{\Delta c_0}{\Delta I} = \frac{\tanh[\psi_\delta]}{nF A \sqrt{i\omega D}} \quad . \quad (74)$$

Daraus findet sich für eine kleine Änderung Δc in Abhängigkeit von der Änderung des Reaktionsstroms ΔI , von der Frequenz der Wechselspannung und der Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht folgender Ausdruck:

$$\Delta c = \frac{\Delta I}{nF A} N(\omega) \quad , \quad (75)$$

$$N(\omega) = \frac{\tanh(\delta \sqrt{i\omega / D})}{\sqrt{i\omega D}} \quad . \quad (76)$$

Berechnung der Impedanz

Die notwendigen Ausdrücke für die kleinen Änderungen in der Bedeckung $\Delta\theta$ und in der Konzentration Δc konnten hergeleitet werden, so daß jetzt alle Größen zur Bestimmung der Impedanz bekannt sind.

Durch Einsetzen von Gl. (75) in Gl. (61) kann Δc eliminiert werden, und es findet sich ein Ausdruck für $\Delta\theta$ in Abhängigkeit von ΔI und ΔE :

$$\Delta\theta = \frac{m_a}{i\omega - m_b} \Delta E + \frac{m_c}{i\omega - m_b} \frac{N(\omega)}{nFA} \Delta I \quad . \quad (77)$$

Nun ergibt sich aus Gl. (55) unter Berücksichtigung der Gl. (75) und (77) der folgende Ausdruck:

$$\Delta I = m_d \Delta E + m_e \left(\frac{m_a}{i\omega - m_b} \Delta E + \frac{m_c}{i\omega - m_b} \frac{N(\omega)}{nFA} \Delta I \right) + m_f \frac{N(\omega)}{nFA} \Delta I, \quad (78)$$

$$\left(1 - \frac{N(\omega)}{nFA} \left(m_f + m_e \frac{m_c}{i\omega - m_b} \right) \right) \Delta I = \left(m_d + m_e \frac{m_a}{i\omega - m_b} \right) \Delta E \quad . \quad (79)$$

Durch Umformungen erhält man schließlich den gesuchten Ausdruck für die Faradaysche Impedanz Z_F :

$$Z_F = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1 - \frac{N(\omega)}{nFA} \left(m_f + m_e \frac{m_c}{i\omega - m_b} \right)}{m_d + m_e \frac{m_a}{i\omega - m_b}} \quad . \quad (80)$$

Betrachtet man die Funktion $N(\omega)$, so erhält man für $\omega \rightarrow \infty$ (d.h.: $\tanh \rightarrow 1$) das Verhalten wie bei einer Warburg-Impedanz bei hohen Frequenzen. Bei Annahme einer unendlichen Ausdehnung der Nernstschen Diffusionsschicht, $\delta \rightarrow \infty$, erhält man den Fall der semi-infiniten Diffusion (Gl. (81)). Die Funktion $N(\omega)$ kann also die Diffusion beschreiben, sowohl für den Fall der endlichen als auch der unendlichen Ausdehnung der Diffusionsschicht (konvektive bzw. semi-infinite Diffusion).

$$\delta \rightarrow \infty, \tanh = 1 \Rightarrow N(\omega) = \frac{1}{\sqrt{i\omega D}} \quad . \quad (81)$$

Die gesamte Elektrodenimpedanz ergibt sich aus der zur Faradayschen Impedanz parallel liegenden elektrolytischen Doppelschichtkapazität C_D und dem dazu in Serie geschalteten

Lösungswiderstand R_s (s. Abb. 6). Es wird dabei angenommen, daß die elektrolytische Doppelschichtkapazität C_D von der Faradayschen Reaktion unbeeinflusst bleibt.

$$Z = R_s + \frac{1}{1/Z_F + i\omega C_D} \quad (82)$$

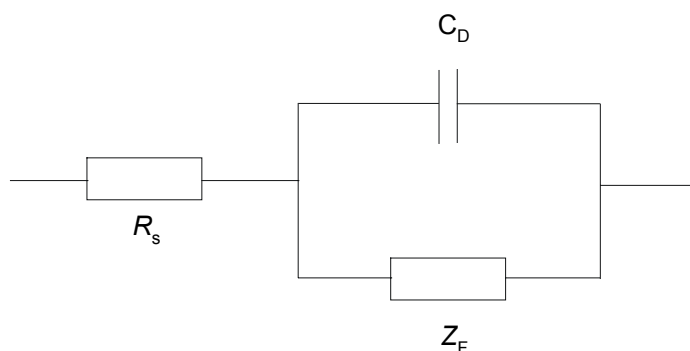


Abb. 6: Schematische Darstellung des Ersatzschaltkreises.

2.5 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

In dieser Arbeit wurde zur chemischen Analyse von herausgezogenen Elektrodenoberflächen die Elektrochemie mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie kombiniert (Ex-situ-XPS). Im weiteren werden die Grundlagen der XPS-Technik und die Auswertung der Daten beschrieben.

2.5.1 Theoretische Grundlagen zu XPS

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Wird eine Probe mit Licht genügend großer Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt, so werden Elektronen aus der Probe emittiert. Die kinetische Energie E_{kin} der aus dem Fermi-Niveau stammenden emittierten Elektronen ergibt sich aus der Differenz der eingestrahlichten Photonenenergie und der Austrittsarbeit Φ , welche die Elektronen überwinden müssen, damit sie die Oberfläche des Festkörpers verlassen können:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi \quad . \quad (83)$$

Bei kernnahen Elektronen muß zusätzlich deren Bindungsenergie E_{B} berücksichtigt werden. Dies ist schematisch in Abb. 7 dargestellt.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi \quad . \quad (84)$$

Zum Herausschlagen von kernnahen Elektronen wird monoenergetische Röntgenstrahlung verwendet. In der Analyse wird die Anzahl der detektierten Elektronen pro Energieintervall (Intensität des Photoemissionspeaks) gegen die kinetische Energie bzw. Bindungsenergie aufgetragen. Jedes Element hat seine eigenen charakteristischen Merkmale im Spektrum. Das Spektrum einer Mischung von Elementen ist näherungsweise die Summe der Einzelspektren. Die Bindungsenergie eines Elementes kann in Verbindungen variieren (chemische Verschiebung) aufgrund unterschiedlicher chemischer Bindungen und Polarisierbarkeiten. Dieser Umstand kann genutzt werden, um den chemischen Zustand eines Elementes in Materialien zu identifizieren.

Die Nomenklatur der Photoemissionspeaks im Spektrum erfolgt nach der Hauptquantenzahl n des Orbitals, aus dem sie stammen. Orbitale mit einem Bahndrehimpuls $l > 0$ ($l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$) bezeichnet mit s, p, d, ... spalten durch Spin-Bahn-Kopplungen auf in $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$ (Intensitätsverhältnis 2:1), $d_{5/2}$ und $d_{3/2}$ (Intensitätsverhältnis 3:2) und $f_{7/2}$ und $f_{5/2}$ (Intensitätsverhältnis 4:3).

Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper nur sehr gering ist, handelt es sich bei XPS um eine oberflächensensitive Methode. Die Messungen müssen unter UHV-Bedingungen erfolgen. Dies ist notwendig, damit die emittierten Elektronen nicht durch Kollision mit Gasmolekülen ihre Energie verlieren und die Reinheit der Oberfläche

während der Messung gewährleistet ist.

Das Spektrometer und die Probe sind miteinander geerdet, so daß die Fermi-Niveaus das gleiche Niveau haben (s. Abb. 7). Die kinetische Energie E'_{kin} wird vom Spektrometer gemessen, dessen Austrittsarbeit, Φ_{sp} , kalibriert ist. Dadurch ist dann die Bindungsenergie der Elektronen in der Probe relativ zum Fermi-Niveau meßbar, ohne deren Austrittsarbeit zu kennen:

$$E_{\text{kin}} + \Phi = E'_{\text{kin}} + \Phi_{\text{sp}} \quad . \quad (85)$$

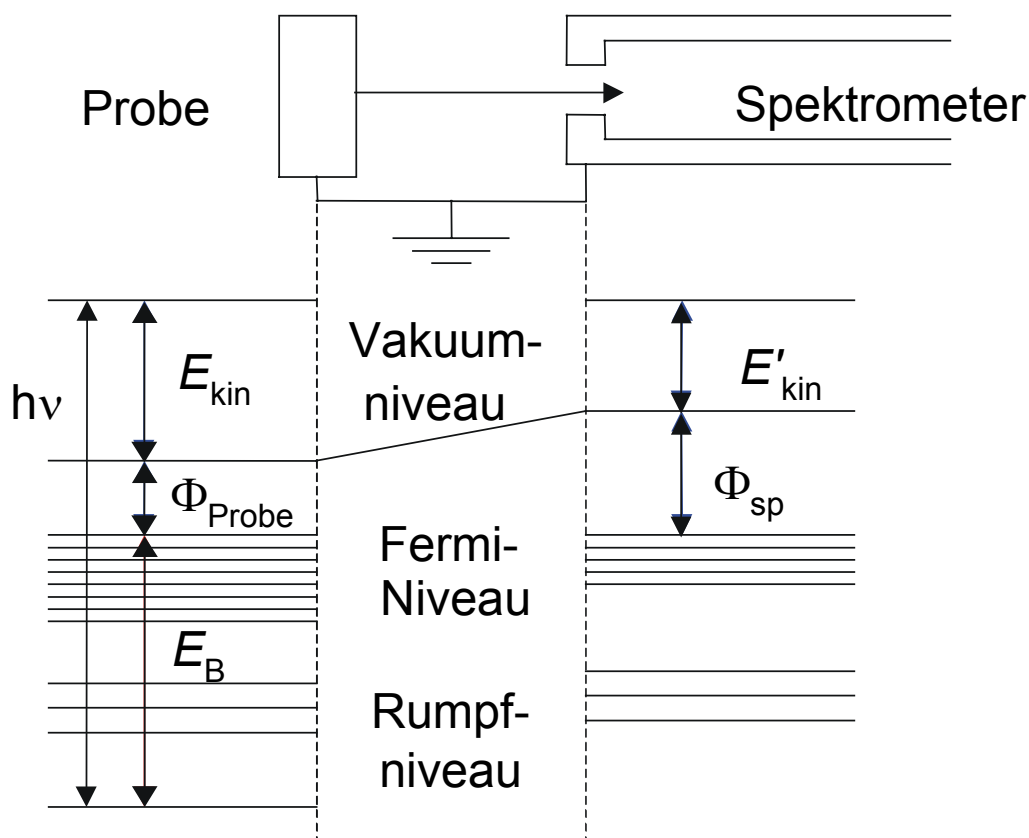


Abb. 7: Energieschema im Falle der Photoelektronenspektroskopie. Die Probe wird mit der Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt. Die kernnahen Elektronen (Rumpfelektronen) verlassen die Probe mit der kinetischen Energie E_{kin} .

Die Intensität A eines gemessenen Photoelektronensignals hängt von verschiedenen Parametern ab, z.B. von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, dem Wirkungsquerschnitt der Rumpfniveaus des untersuchten Elementes, von Gerätekonstanten und von der Atomdichte des Substrats. Allgemein kann die Intensität folgendermaßen berechnet werden:

$$A = K T \sigma \int n e^{-z/(\lambda \cos \theta)} dz, \quad (86)$$

mit K der für das Gerät spezifischen Konstanten, T der Transmissionsfunktion, σ dem Wirkungsquerschnitt des entsprechenden Rumpfniveaus des jeweiligen Elementes, n der Atomdichte, z der Eindringtiefe der Photonen, λ der inelastischen mittleren freien Weglänge der emittierten Photoelektronen im Substrat und θ dem Winkel zwischen der Probennormalen und der in Richtung des Analysators ausgetretenen Elektronen. Die Integration der Gl. (86) führt für eine halb-unendlich ausgedehnte homogene Probe zu:

$$A = K T \sigma n \lambda \cos \theta. \quad (87)$$

Wird auf eine solche homogene Probe eine Deckschicht aufgebracht, so wird die Intensität des Photoelektronensignals des Substrats mit zunehmender Schichtdicke d geschwächt, während die Intensität des Photoelektronensignals der Deckschichtkomponente zunimmt.

Daraus ergibt sich für die Intensität des Photoelektronensignals eines Adsorbats, Index A , und des Silbersubstrats, Index Ag :

$$A_A = K T_A \sigma_A n_A \lambda_A \cos \theta \left(1 - e^{-d_A/(\lambda_A \cos \theta)} \right), \quad (88)$$

$$A_{Ag} = K T_{Ag} \sigma_{Ag} n_{Ag} e^{-d_A/(\lambda_{Ag,A} \cos \theta)} \lambda_{Ag} \cos \theta, \quad (89)$$

mit λ_A , λ_{Ag} und $\lambda_{Ag,A}$ den inelastischen freien mittleren Weglängen der Photoelektronen des Adsorbats im Adsorbat, der Photoelektronen des Silbers im Silber bzw. der Photoelektronen des Silbers im Adsorbat. Dabei wird berücksichtigt, daß sich die inelastische freie mittlere Weglänge des Photoelektrons im Substrat von der im Adsorbat unterscheiden kann. Unter der Berücksichtigung, daß in dem hier verwendeten Spektrometer $\theta = 90^\circ$ beträgt, ergibt sich für das Intensitätsverhältnis der Photoelektronensignale:

$$\frac{A_A}{A_{Ag}} = \frac{T_A \sigma_A n_A \lambda_A}{T_{Ag} \sigma_{Ag} n_{Ag} \lambda_{Ag}} \frac{1 - e^{-d_A/\lambda_A}}{e^{-d_A/\lambda_{Ag,A}}}. \quad (90)$$

Das Verhältnis der Transmissionskoeffizienten beträgt für die hier verwendeten Wirkungsquerschnitte (s. Tabelle 1) im Falle eines hemisphärischen Analysators Eins, $T_A/T_{Ag} = 1$. Unter der Annahme, daß die Adsorbatschicht homogen, die Schichtdicke d an jedem Punkt konstant und sehr dünn ist, somit $d_A/\lambda \ll 1$ gilt, kann die e-Funktion durch eine Taylor-Serie entwickelt und nach dem ersten Glied abgebrochen werden.

$$\frac{A_A}{A_{Ag}} = \frac{\sigma_A}{\sigma_{Ag} n_{Ag} \lambda_{Ag}} d_A n_A \quad . \quad (91)$$

Die Oberflächenkonzentration des Adsorbats, $N_A = d_A \cdot n_A$, läßt sich nun berechnen zu:

$$N_A = \frac{c_A}{c_{Ag}} n_{Ag} \lambda_{Ag} \quad , \quad \text{mit } c_k = \frac{A_k / \sigma_k}{\sum_{i=1}^n A_i / \sigma_i} \quad . \quad (92)$$

2.5.2 Analyse der XP-Spektren

Die Berechnung der Konzentration c_k der Spezies k für mehrere Spezies erfolgt nach Gl. (92). Dabei erfolgt die Normierung auf die Summe aller untersuchten Spezies i . Die für die Experimente relevanten und interessanten Rumpfniveaus und deren Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Wirkungsquerschnitt σ der relevanten Rumpfniveaus⁶⁹

Orbital	Wirkungsquerschnitt σ
O 1s	0,66
Ag 3d _{5/2}	3,10
Cl 2p	0,73
C 1s	0,25
S 2p	0,54

Zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration N_i nach Gl. (92) wird der Wert für das Produkt aus der Atomdichte n_{Ag} und der inelastischen freien mittleren Weglänge λ_{Ag} benötigt. Dieser Wert wurde nach Bukhtiyarov et al.⁷⁰ bestimmt. Für eine dünne Sauerstoff-Adsorbatschicht auf Silber berechneten sie die Oberflächenkonzentration von Sauerstoff zu:

$$N_O = 2,2 \cdot 10^{16} \cdot \frac{A_{O\ 1s}}{A_{Ag\ 3d_{5/2}}} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2} \quad . \quad (93)$$

Aus der Kombination der Gl. (92) und (93) und unter der Berücksichtigung der entsprechenden Wirkungsquerschnitte aus der Tabelle 1 resultiert:

$$N_O = 4,68 \cdot 10^{15} \cdot \frac{c_O}{c_{Ag}} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2} \quad . \quad (94)$$

Die Oberflächenkonzentration der Spezies k läßt sich dann wie folgt berechnen⁷¹:

$$N_k = \frac{c_k}{c_O} \cdot N_O = 4,68 \cdot 10^{15} \cdot \frac{c_k}{c_{Ag}} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2} \quad . \quad (95)$$

Der Vergleich von Gl. (92) und Gl. (95) ergibt somit einen Wert von $n_{Ag} \cdot \lambda_{Ag} = 4,68 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Bedeckungen in Monolagen (ML) werden bezogen auf die oberste Monolage der Ag(111)-Oberfläche und entspricht $1,38 \cdot 10^{15} \text{ Atomen} \cdot \text{cm}^{-2}$ (nach Ref. 72). Daraus ergibt sich für die relative Oberflächenbedeckung θ der Spezies X_k in Monolagen (ML):

$$\theta_k = \frac{4,68 \cdot 10^{15}}{1,38 \cdot 10^{15}} \cdot \frac{c_k}{c_{Ag}} \text{ ML} = 3,39 \cdot \frac{c_k}{c_{Ag}} \text{ ML} \quad . \quad (96)$$

2.6 Experimenteller Aufbau

2.6.1 Elektrochemischer Meßaufbau

Der elektrochemische Meßstand besteht aus einem Potentiostaten/Galvanostaten (PAR 273A, EG&G Princeton Applied Research, Princeton), einem Frequency Response Analyzer (FRA, S-5720, NF Electronic Instruments, Yokohama) und einem XY-Schreiber BD91 der Fa. Kipp & Zonen. Die Zyklovoltammogramme und die galvanostatischen Messungen wurden analog gesteuert und aufgezeichnet. Für die elektrochemischen Impedanzmessungen wurde ein konstantes Potential vom Potentiostaten eingestellt, das mit einer vom FRA generierten Wechselspannung überlagert wurde. Die Gleichspannung wurde hierbei analog eingestellt, während die Wechselspannung und die Variation ihrer Frequenz digital gesteuert und aufgezeichnet wurden. Die Software, *Startm*, zur Steuerung des FRA wurde in der Gruppe von Priv.-Doz. Dr. Doblhofer von Dr. Stefan Härtinger entwickelt. Die Amplitude der Wechselspannung betrug $E_{\text{rms}} = 10 \text{ mV}$. Die Impedanzdaten wurden mit Frequenzen von 10 kHz bis 1 Hz variiert mit 10 Punkten pro Dekade. Die Meßdauer eines Spektrums betrug dabei 15 s. Messungen zu niedrigeren Frequenzen als 1 Hz würden zu einer Verlängerung der Meßzeit führen. Dann wären stationäre Bedingungen nicht mehr gewährleistet, da die autokatalytische Reaktion sehr sensibel auf geringste Verunreinigungen reagiert (s. Kapitel 5). Um reproduzierbare Daten zu erhalten, wurde die Arbeitselektrode für 30 s bei $-1,0 \text{ V}$ polarisiert, dann wurde ein Potential im Bereich des NDR eingestellt und die Impedanz gemessen. Dieser Vorgang wurde für jede einzelne Impedanzmessung wiederholt.

Für die Experimente mit der rotierenden Scheibenelektrode wurde ein Motor der Fa. Bauz verwendet. Dieser Motor wurde mit einer Steuereinheit, die am FHI gebaut wurde, kontrolliert. Die Messung der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode erfolgte mit einem Stroboskop.

2.6.1.1 Elektrochemische Meßzelle

Die elektrochemischen Messungen werden in einer Glaszelle durchgeführt. Dazu wird in der Regel eine Dreielektroden-Anordnung gewählt, bestehend aus einer Arbeits- (AE), Gegen- (GE) und Bezugselektrode (BE). Das Potential der Arbeitselektrode wird über

einen Potentiostaten geregelt. Die Glaszelle ist in drei Räume unterteilt, die jeweils über Glasschliffe mit Aus- und Einlässen für Inertgas verbunden sind. Der Gegenelektrodenraum ist durch eine Glasfritte vom Arbeitselektrodenraum getrennt (s. Abb. 8).

Dies gewährleistet, daß Kontaminationen, verursacht durch unerwünschte Nebenreaktionen an der Gegenelektrode wie z.B. Sauerstoffentwicklung, die Arbeitselektrode nicht beeinflussen können.

Vom Bezugselktrodenraum führt eine Glaskapillare, die sog. Haber-Luggin-Kapillare, unmittelbar an die Oberfläche der Arbeitselektrode. Dadurch kann der Spannungsabfall IR über den Elektrolytwiderstand sehr gering gehalten werden.

Die Reinigung der elektrochemischen Meßzelle erfolgte vor jeder Meßreihe. Dazu wurde ein Säuregemisch bestehend aus H_2SO_4 und HNO_3 im Verhältnis 1:1 bis zur Entstehung von braunen nitrosen Gasen gekocht. Sämtliches Glasgerät wurde für mindestens 4 h mit diesem Gemisch aufgefüllt bzw. in dieses eingetaucht. Danach wurden die Glasgeräte mit tridestilliertem Wasser bzw. Milli-Q-Reinstwasser gespült und für mehrere Stunden in tridestilliertem Wasser bzw. Milli-Q-Reinstwasser belassen. Damit ausgeschlossen werden konnte, daß sich Sulfationen aus der Schwefelsäure in der Glasfritte oder anderswo festsetzen konnten, wurde das Reinigen mit tridestilliertem Wasser bzw. Milli-Q-Reinstwasser noch einmal wiederholt und dann die Glasgeräte über Nacht im Reinstwasser belassen. Am nächsten Morgen konnte mit dem Experiment begonnen werden.

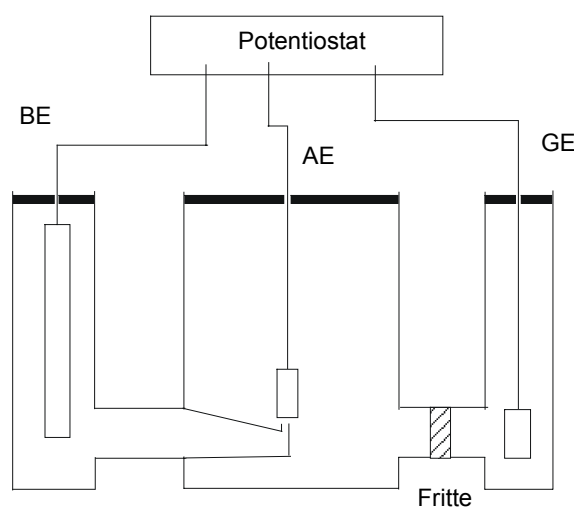


Abb. 8: Schematische Darstellung einer dreigeteilten elektrochemischen Glaszelle. Über die Bezugs elektrode BE mißt der Potentiostat die Istspannung der Arbeitselektrode AE und vergleicht diese mit der Sollspannung. Über die Gegenelektrode GE werden die Ist- und Sollspannung abgeglichen.

2.6.1.2 Elektroden

Als Gegenelektrode diente eine Platinelektrode, die vor jedem Experiment im Säuregemisch gereinigt und danach bis zur Glut erhitzt wurde. Eine Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode mit gesättigter Kaliumsulfatlösung (SMSE) wurde als Bezugs elektrode verwendet. In saurem Elektrolyten findet möglicherweise eine Verdünnung der gesättigten Kaliumsulfatlösung der SMSE statt, die das Potential der SMSE beeinflusst. Daher wurde das Potential der SMSE in regelmäßigen Abständen gegen eine Kalomel-Elektrode kontrolliert, die nur zu diesem Zweck verwendet wird. Die Arbeitselektrode bestand aus einem polykristallinem Silberzylinder mit einem Durchmesser von 0,6 cm. Es wurden zwei Arten von Elektroden verwendet, welche die gleichen Ergebnisse erzielten. Zum einen wurde der Silberzylinder in Teflon gepreßt, zum anderen wurde er vor jedem Experiment mit Teflonband umwickelt. Dadurch erhielt man eine planare zweidimensionale Elektrode mit einer Stirnfläche von $A = 0,28 \text{ cm}^2$. Die Elektroden wurden mechanisch mit Diamantpaste von $7 \text{ }\mu\text{m}$ bis zu $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ poliert. Nach jedem Polierschritt wurde die Elektrode mit Ethanol und mit tridest. Wasser bzw. Milli-Q-Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt. Auf ein elektrochemisches Polieren in einem Siberncyanidelektrolyten^{73,74} wurde verzichtet. Man erhält dadurch zwar eine glattere Oberfläche der Elektrode, jedoch konnten Verunreinigungen durch Cyanid nie ganz ausgeschlossen werden. Da Cyanid an Silber spezifisch adsorbiert, mußte darauf verzichtet werden, um eine Vergiftung der Elektrodenoberfläche zu vermeiden. Die Elektrode wurde nach den Polierschritten sofort am rotierenden Elektrodenhalter befestigt und unter Potentialkontrolle, $E_{\text{SMSE}} = -1,0 \text{ V}$, in den Elektrolyten eingesetzt.

2.6.2 Ex-situ-XPS-Aufbau

In Abb. 9 ist der experimentelle Aufbau für die Ex-situ-XPS-Messungen skizziert.⁷⁵ Der Aufbau besteht aus der Analysenkammer (LHS 12 MCD Spektrometer, Leybold), dem UHV-Transfersystem und einer Glovebox (Firma M. Braun). In der Glovebox werden unter Argon-Atmosphäre (Ar 5.0, Linde) die elektrochemischen Experimente in einer üblichen Glaszelle durchgeführt. Durch diese Anordnung können Faradaysche Prozesse,

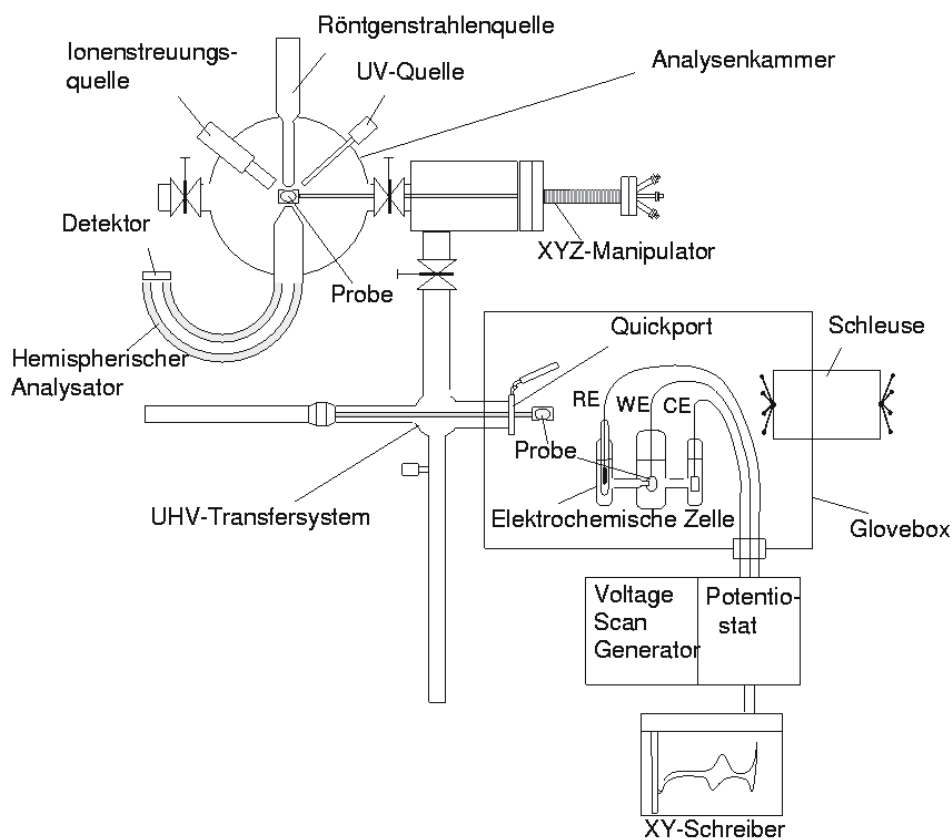


Abb. 9: Aufbau der Ex-situ-XPS-Anlage zur Untersuchung von herausgezogenen Elektroden. Die entscheidenden Bestandteile sind: a) die Glovebox, in der die elektrochemischen Experimente unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden können, b) die Analysenkammer, in der die XPS-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen erfolgen und c) das UHV-Transfersystem, das a) und b) miteinander verbindet.

wie die Peroxodisulfatreduktion⁷⁶ und Wasserstoffperoxid-Reduktion untersucht werden, ohne daß der Reaktand innerhalb kurzer Zeit vollständig verbraucht wird, wie es bei Anordnungen, die mit Dünnschichtfilmen arbeiten, der Fall wäre. Anschließend wird die unter Potentialkontrolle herausgezogene Elektrode über das UHV-Transfersystem in die Analysenkammer überführt, wo sie mit ISS, UPS und XPS untersucht werden kann.

Der Silbereinkristall, Ag(111), wurde mit einem Zyklus aus Tempern, Sauerstoffbehandlung und Sputtern am Vortag und am Morgen des Experimentes in der Präparationskammer der UHV-Apparatur gereinigt. In der Analysenkammer ($p = 6 \cdot 10^{-11}$ mbar) stehen die Methoden ISS, UPS und XPS zur Verfügung. Für die XPS-Messungen wurde als Röntgenstrahlenquelle Mg K α -Strahlung verwendet ($h\nu = 1253,6$ eV). Die Spektren wurden im „small spot“-Modus aufgenommen (SSXPS, $2 \cdot 4$ mm²). Die kinetische Energie der Elektronen wurde mit einem hemisphärischen Analysator gemessen, dessen Paßenergie auf 48 eV eingestellt wurde. Bei dieser Paßenergie betrug die Auflösung der Spektren, gemessen an der Halbwertsbreite des Ag 3d_{5/2}-Signals, 0,9 eV. Die Bindungsenergie der Spektren wurde auf das Ag 3d_{5/2}-Signal kalibriert mit $E_B = 368,30$ eV. Die Spektren wurden von Röntgensatelliten befreit und der Untergrund entsprechend seinem Verlauf (Shirley-Untergrund oder linear) abgezogen.

Da sich das Perchlorat während der XPS-Messung durch die Röntgenstrahlung allmählich zu Chlorid und Sauerstoff zersetzt, wurden die Experimente wie folgt durchgeführt. Zuerst wurden nur die Regionen O 1s, Ag 3d und Cl 2p aufgenommen und zwar immer in 4 Paketen zu jeweils 10 Zyklen. Dann wurden alle Regionen (O 1s, Ag 3d, C 1s, Cl 2p und S 2p) und anschließend ein Übersichtsspektrum aufgenommen. Diese Vorgehensweise gewährleistet, daß nur diejenigen Spektren zur quantitativen Auswertung verwendet wurden, in denen keine Änderungen des Perchloratsignals beobachtet wurde.

Die elektrochemischen Experimente wurden in der Glovebox in einer typischen elektrochemischen Glaszelle (s. Kap. 2.6.1.1) durchgeführt. Um ein tropfenfreies Heraus-

ziehen der Meniskuselektrode zu ermöglichen, wurde die Halterung der Arbeitselektrode mit einem Kippmechanismus versehen (s. Abb. 10). Die Referenzelektrode wurde für diese Messungen hergestellt und bestand aus einem Silberdraht, der in eine 0,001 M AgClO_4 / 0,1 M- HClO_4 Lösung getaucht wurde. Der Elektrolytkontakt wurde sichergestellt über einen in Glas eingeschmolzenen Platindraht, der kleinste Risse beim Abkühlen im Glas verursacht und dies für den Elektrolyt durchgängig macht. Diese Elektrode wurde anstelle von herkömmlichen Bezugs Elektroden zweiter Art verwendet, um Kontaminationen durch spezifisch adsorbierende Anionen wie Chlorid (Kalomelektrode) oder Sulfat ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ges. K}_2\text{SO}_4$) zu vermeiden. Das Potential der Elektrode wurde vor und nach dem Experiment mit einer Kalomelektrode kontrolliert. Alle Potentiale sind gegen die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ges. K}_2\text{SO}_4$ (SMSE) angegeben. Die Potentialkontrolle erfolgte über einen FHI-Potentiostaten, und die Daten wurden analog mit einem XY-Schreiber bzw. digital über einen Meßrechner aufgezeichnet.

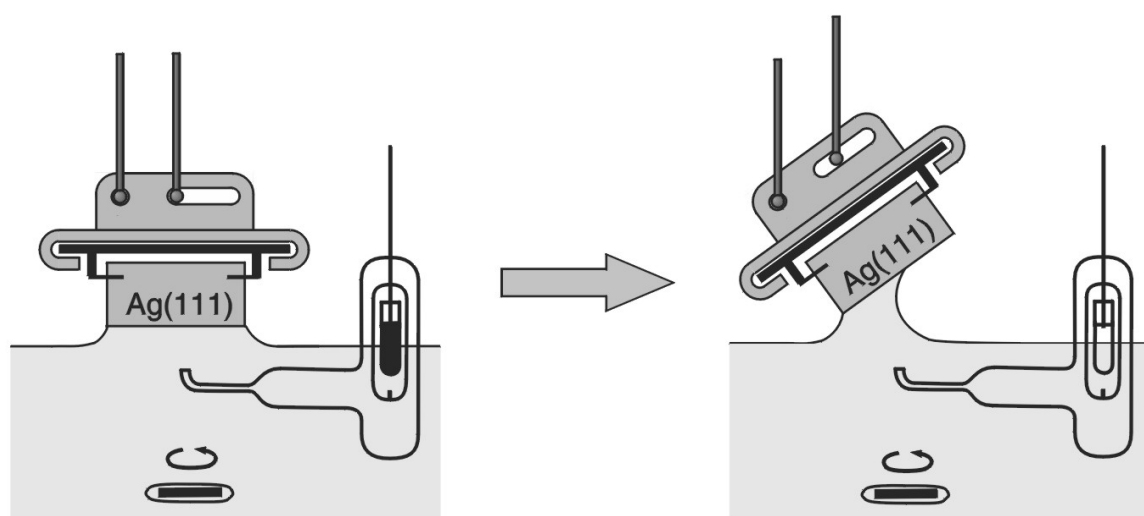


Abb. 10: Schematische Darstellung der Funktion des Elektrodenhalters aus polykristallinem Silber mit Kippmechanismus. Der Silbereinkristall ist über Schlitze auf ein Schiffchen, bestehend aus polykristallinem Silber, befestigt. Dieses Schiffchen kann in die Vorrichtung für die XPS oder in den Elektrodenhalter eingesetzt werden. Der Elektrodenhalter kann über die Zugstangen gekippt werden, wodurch der Elektrolyt kontrolliert von der Elektrode abgezogen werden kann.

Alle Elektrolyte wurden am Tag des Experimentes angesetzt. Die Stammlösung der Per-

chlorsäure wurde außerhalb der Glovebox angesetzt und mindestens eine Stunde lang mit Argon gespült.

Die Elektrode wurde unter Potential ($E = -1,0$ V) in den Elektrolyten getaucht. Dann wurden einige Strom-Spannungs-Kurven mit 50 mV/s zwischen $-1,0$ und $-0,2$ V gefahren gefolgt von 1-2 Zyklen mit $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Das CV wurde bei $-0,2$ V gestoppt und die $I(t)$ -Kurven bis zum Herausziehen der Elektrode aufgezeichnet.

Es gelang allerdings nicht, die Elektrode vollständig tropfenfrei herauszuziehen. Ein kleiner Tropfen bzw. ein hauchdünner Elektrolytfilm blieb an der Abrißkante hängen. Je reiner die Einkristalloberfläche war, d.h., je weniger sie durch Kohlenwasserstoffe während der elektrochemischen Versuche kontaminiert wurde, desto hydrophiler war die Elektrode. Diese Tropfen wurden mit Hilfe eines Papiertuches, das die Seite, aber nicht die Oberfläche des Einkristalls berührte, aufgesogen. Die Elektrode wurde dann schnell in die UHV-Kammer transferiert.^{77, 78} Die XPS-Analyse erfolgte im „small spot“-Modus auf dem Teil der Oberfläche, der während des Herausziehens aus dem Elektrolyten tropfenfrei geblieben war.

2.6.3 Chemikalien

Die Elektrolytlösungen wurden frisch angesetzt mit tridestilliertem Wasser bzw. Milli-Q-Reinstwasser, HClO_4 (70%, suprapur, Merck), H_2SO_4 (96%, suprapur, Merck) und H_2O_2 (30%, puriss. p.a., nicht stabilisiert, Fluka). Zur Reinigung der Glasgeräte wurden H_2SO_4 (95 – 97%, p.a., Merck) und HNO_3 (65%, p.a., Merck) verwendet.

3 Ag im Grundelektrolyt

In der Literatur finden sich meist nur Untersuchungen von Silberelektroden in neutralen wäßrigen Elektrolyten. Der Gegenstand der Untersuchungen in diesen neutralen Lösungen war die elektrolytische Doppelschicht im Potentialbereich um das Nullladungspotential, E_{pzc} , mit unterschiedlichen Anionen wie F^- , PF_6^- , ClO_4^- und BF_4^- .⁷⁹⁻⁸² Diese liegen bei $E_{\text{pzc}} = -1,38 \text{ V}$ für Ag(pc), $-1,1 \text{ V}$ für Ag(111), $-1,32 \text{ V}$ für Ag(100) und $-1,42 \text{ V}$ für Ag(110),⁸³ also weit negativ ($E_{\text{SMSE}} < -1,0 \text{ V}$) von dem Potentialbereich, der für die Untersuchungen in dieser Arbeit interessant ist. Dabei wird das Perchlorat-Anion als nicht spezifisch adsorbierend bzw. als sehr leicht spezifisch adsorbierend beschrieben.

Jovic et al.^{84, 85} stellten bei Kapazitätsuntersuchungen mit F^- , SO_4^{2-} und CH_3COO^- an Silber fest, daß diese nicht mit einem einfachen Schaltkreis, bestehend aus einem Lösungswiderstand R_s und einer Kapazität C_d , beschrieben werden können. Sie analysierten ihre Daten mit einem Ersatzschaltkreis, der parallel zur Doppelschichtkapazität noch einen Ladungstransfer-Widerstand R_{ct} und eine dazu in Serie geschaltete Adsorptionskapazität C_{ad} beinhaltet.

Nur sehr wenige Untersuchungen sind zur Adsorption an Silberelektroden bei Potentialen positiv von $-1,0 \text{ V}$ für Elektrolyten mit $\text{pH} < 7$ durchgeführt worden. Smolinski et al.⁸⁶ untersuchten die Adsorption von Sulfationen in Perchlorsäure. In ihren zykovoltammetrischen Messungen von Ag(111) in $0,1 \text{ M HClO}_4$ finden sie rein kapazitives Verhalten der Elektrode im Potentialbereich zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Silberauflösung für Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten bis zu $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Sulfatadsorption wurde mit In-situ-Radiometrie mit radioaktiven Nukliden des Schwefels-35 im Sulfat untersucht. Es wird von einer linearen Potentialabhängigkeit der Sulfatadsorption auf niedriginduzierten Einkristallen und polykristallinem Silber berichtet. Dabei wird eine Bedeckung von 23% (Ag(100)) bis 34% (Ag(111), Ag(110)) einer Monolage der maximal berechneten Sulfatbedeckung gefunden, was mit gegenseitiger Abstoßung der Anionen begründet wird. Marinkovic et al.⁸⁷ hingegen untersuchten die Sulfatadsorption in schwefelsaurer Lösung ($0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) mit In-situ-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (In-situ-FTIR). In Übereinstimmung mit Smolinski et

al.⁸⁶ wird eine linear ansteigende Potentialabhängigkeit einer adsorbierten Spezies gefunden, die aber in der Nähe des anodischen Umkehrpotentials bei $E_{\text{SMSE}} = -0,15 \text{ V}$ in ein Plateau mündet. Sie vermuten jedoch noch geringere Bedeckungen als Smolinski et al.⁸⁶ (unterhalb 20% einer Monolage). Marinkovic et al. finden eine Bande bei einer Wellenzahl von 1170 cm^{-1} und favorisieren dabei das Sulfat (SO_4^{2-}) gegenüber dem Hydrogensulfat (HSO_4^-) als mögliche adsorbierende Spezies. Dies steht im Gegensatz zu der Annahme von Shingaya et al.^{88, 89}, die das Hydrogensulfat (HSO_4^-) gegenüber dem Sulfat (SO_4^{2-}) als adsorbierende Spezies favorisieren. Ihre Untersuchungen erfolgten für M(111) (M = Pt, Rh, Au, Cu und Ag) mit Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS) in 0,5 M H_2SO_4 Lösung. Sie finden die Bande dabei bei 1150 cm^{-1} .

Die autokatalytische Reduktion des Wasserstoffperoxids erfolgt über eine adsorbierte Zwischenspezies. Die Reaktion ist nur zu beobachten, wenn als Leitelektrolyt Perchlorsäure verwendet wird. Werden die Untersuchungen der Reaktion des H_2O_2 hingegen in schwefelsaurer Lösung durchgeführt, so kann nur die normale Reduktion des Wasserstoffperoxids beobachtet werden. Dies kann vermutlich auf das unterschiedliche Verhalten des Sulfats gegenüber dem Perchlorat an Silberelektroden zurückgeführt werden.

Deshalb beschäftigt sich dieses Kapitel mit dem Verhalten der polykristallinen Silberelektrode in den Grundelektrolyten HClO_4 und H_2SO_4 . Die Unterschiede der beiden Grundelektrolyte sollen mit zykelvoltammetrischen Untersuchungen herausgearbeitet werden. Anschließend wird das Verhalten des Systems Ag/ HClO_4 in elektrochemischen Impedanzmessungen gezeigt.

3.1 Zyklovoltammetrische Untersuchungen an Ag-Elektroden

3.1.1 Ag in HClO₄

3.1.1.1 Polykristallines Silber

Abb. 11 zeigt typische Zyklovoltammogramme einer polykristallinen Silberelektrode (Ag(pc)) in 0,1 M Perchlorsäure. Das kathodische Umkehrpotential, $-1,0$ V, ist dabei durch die beginnende Wasserstoffentwicklung nach $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ begrenzt. Nach der Nernstschen Gleichung (Gl. (19) in Kapitel 2.2) wäre die H_2 Entwicklung bei diesem pH-Wert bei ca. $-0,71$ V zu erwarten. Die Überspannung beträgt also ca. $0,3$ V. Die reversible Silberauflösung ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$) mit einem Standardpotential von $E^0 = +0,15$ V vs. SMSE hingegen begrenzt das anodische Umkehrpotential und ist erkennbar durch den Anstieg des anodischen Stromes bei ca. $-0,1$ V. Die autokatalytische Reduktion des Wasserstoffperoxids mit einer Konzentration von $0,02$ M beginnt bei diesem pH-Wert bei ca. $-0,35$ V und hat ihr Strommaximum bei ca. $-0,1$ V. Der Potentialbereich, in dem die Silberelektrode im Grundelektrolyt untersucht wird, reicht also aus, um die Fragestellung über mögliche Adsorptionsphänomene im Grundelektrolyt im Bereich der autokatalytischen Reaktion zu klären.

Im Zyklovoltammogramm sind deutlich ein anodisches Strommaximum bei $-0,75$ V und ein dazu korrespondierendes kathodisches Strommaximum bei $-0,79$ V zu beobachten (Abb. 11). In den meisten Versuchen konnte auch noch ein zweites anodisches Strommaximum bei $-0,65$ V beobachtet werden. Dies ist aber nicht immer reproduzierbar.

Variiert man die Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s , so findet sich eine direkte Proportionalität der Strommaxima zu v_s ($I_p \propto v_s$). Dies ist in Abb. 12 für das kathodische und anodische Strommaximum dargestellt. Es zeigt sich dabei, daß dieses Verhalten unabhängig davon ist, ob die Elektrode vor dem Experiment lange bei $-1,0$ V polarisiert worden ist oder nicht. Lediglich die Ströme für die länger polarisierten Elektroden sind vom Betrag her größer. Während eine direkte Proportionalität zwischen den Strommaxima und der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit gefunden wird, ändert sich die Lage der

Strommaxima nicht. Ihre Position bleibt konstant, $E_p \neq f(v_s)$. Dies kann Abb. 13 entnommen werden. Die negative Polarisierung bei $-1,0$ V verändert die Position der Strommaxima nur unwesentlich. So wird zum Beispiel für das erste anodische Strommaximum eine positive Verschiebung um 25 mV beobachtet. Allerdings kehrt dieses Strommaximum nach einigen Zyklen wieder in seine ursprüngliche Lage zurück.

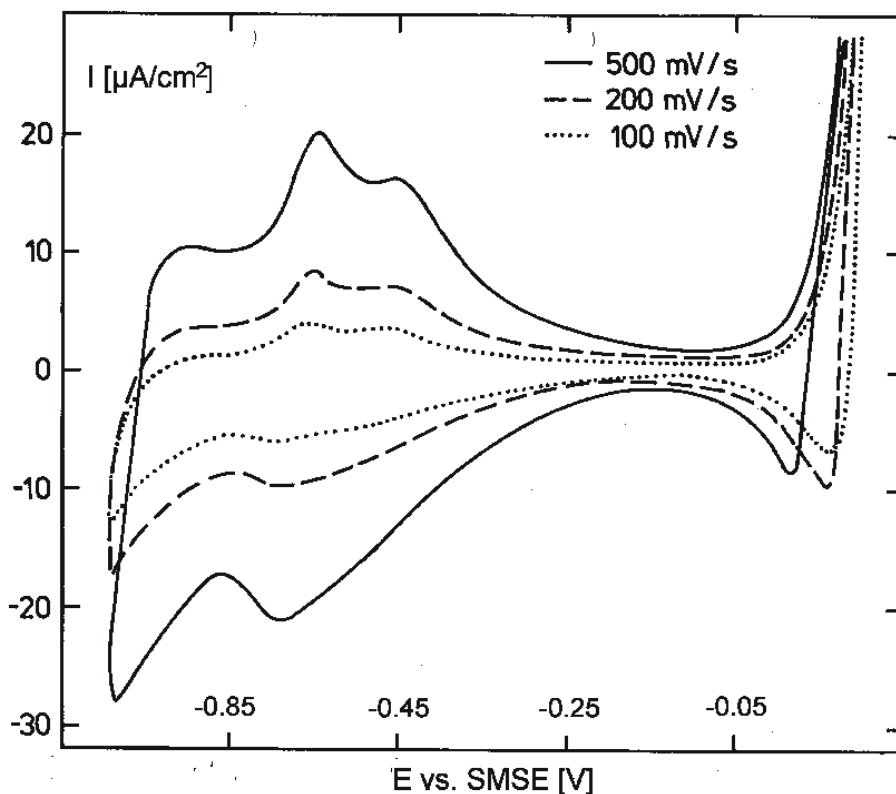


Abb. 11: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Silberelektrode in $0,1$ M HClO_4 mit verschiedenen Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten.

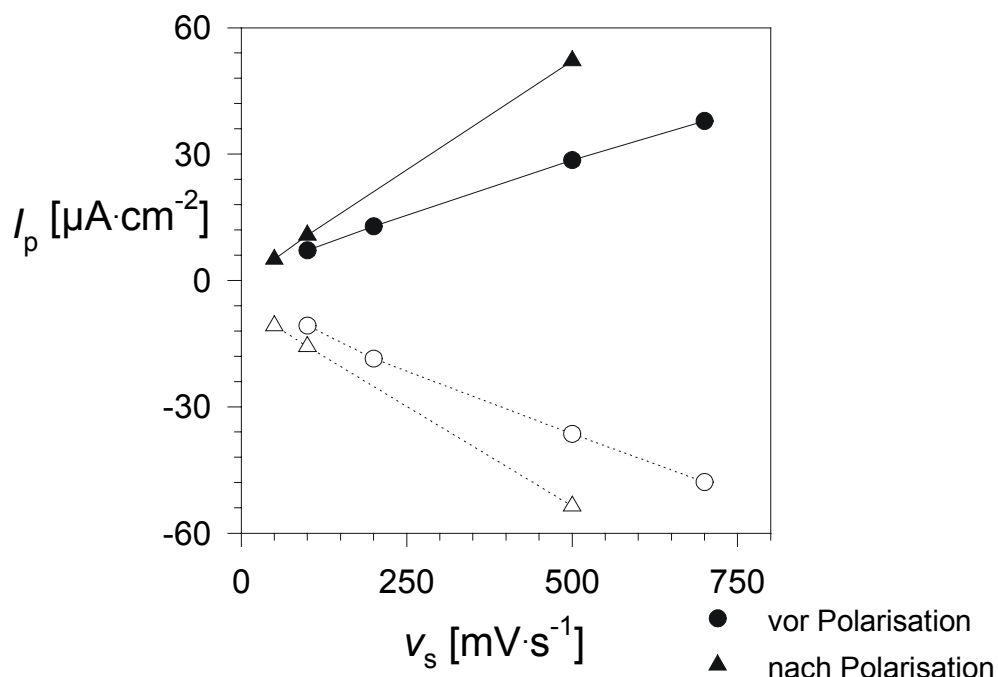


Abb. 12: Verhalten der Intensität der Strommaxima zur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s , vor und nach Polarisation bei $-1,0$ V für Ag(pc) in $0,1$ M HClO_4 .

Die bisherigen Ergebnisse, die direkte Proportionalität der Strommaxima und die Unabhängigkeit der Peakpotentiale von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit deuten darauf hin, daß diese Peaks entweder eine Beschaffenheit des Elektrodenmaterials sind oder aber eine reversible Adsorption stattfindet (s. Kapitel 2.2, Gl. (34) und (35)). Als mögliche Kandidaten für einen Adsorptionsprozeß steht das Proton oder das Perchlorat-Anion der Perchlorsäure zur Verfügung. Eine Änderung ihrer Konzentration müßte eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{ads}} (= k_{\text{ads}}^{\text{l}} \cdot c_A)$ in der Gl. (21) und somit eine Verschiebung des Peakpotentials bewirken. Daher wurde die Konzentration an Perchlorsäure variiert. Es wurden Untersuchungen in $1,0$, $0,01$ und $0,001$ M Perchlorsäure durchgeführt. In den Versuchen mit 1 M Perchlorsäure konnten keine Peaks beobachtet werden. Bei dieser erhöhten Protonenkonzentration beginnt die Wasserstoffentwicklung bereits bei positiveren Potentialen und fällt mit den erwarteten Strommaxima zusammen. Vielmehr wird die Charakteristik einer ideal polarisierbaren Elektrode erkennbar, die im kathodischen Potentialbereich durch die einsetzende H_2 -Entwicklung und im anodischen Potentialbereich durch die Auflösung bzw. Abscheidung des Silbers begrenzt ist. Wechselt man zu niedrigeren Konzentrationen, so kann man die Strommaxima wieder beobachten. Der

Abb. 14 ist zu entnehmen, daß die Strommaxima durch die Änderung der Elektrolytkonzentration nicht beeinflusst werden. Sie sind über den gemessenen pH-Bereich nahezu konstant. Für das zweite anodische Strommaximum findet sich kein eindeutiger Zusammenhang, da für einen pH-Wert verschiedene Ergebnisse gefunden wurden.

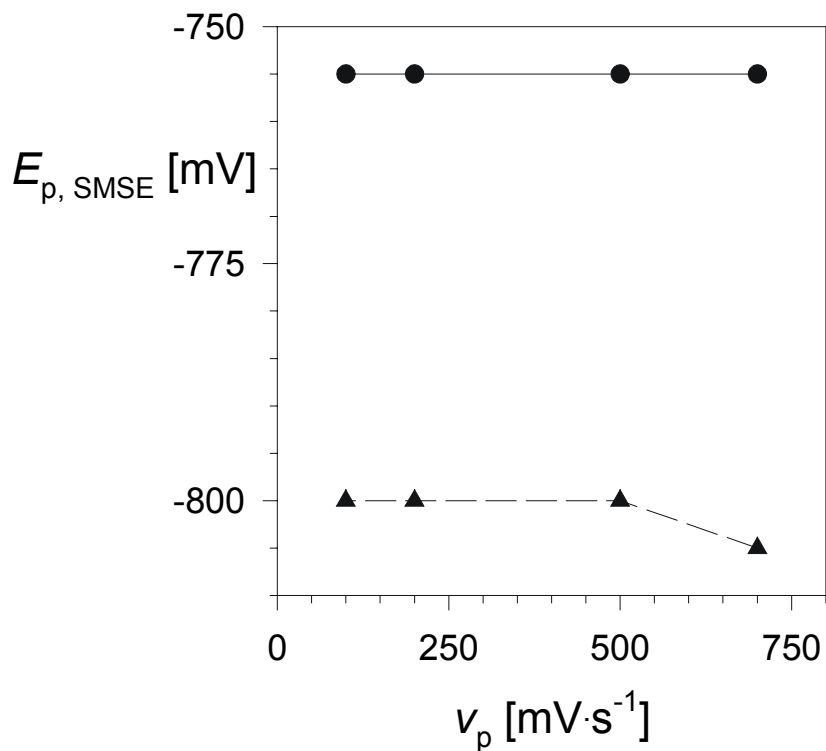


Abb. 13: Position der Strommaxima auf der Potentialskala in Abhängigkeit von v_s , Ag in 0,1 M HClO₄.

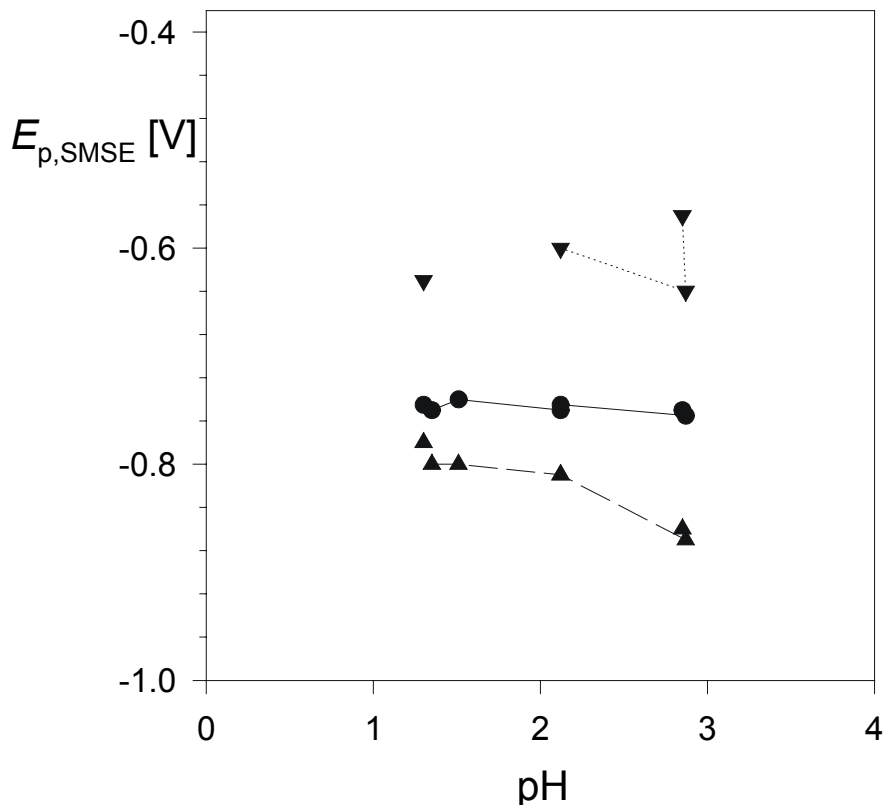


Abb. 14: Die Abhängigkeit der Strommaxima vom pH-Wert von Ag(pc) in Perchlorsäure.

3.1.1.2 Ag(111)

Im Rahmen der Ex-situ-XPS-Messungen (s. Kapitel 5) wurden Zyklovoltammogramme an Ag(111) in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Elektrodenpräparation erfolgte unter Ultrahochvakuum, so daß die Elektrode keinerlei Kontakt mit der Umgebungsluft hat und eine hohe Reinheit gewährleistet ist. Das anodische Umkehrpotential wurde bei $E_{SMSE} = -0,2$ V festgelegt, also negativ von der beginnenden Auflösung des Silbers, um so zu verhindern, daß die Einkristalloberfläche zerstört wird. Auch im Falle von Silbereinkristallen der Orientierung (111) werden die Strommaxima gefunden (s. Abb. 15). Sie sind allerdings erst deutlich erkennbar, wenn die Elektrode für eine gewisse Zeit bei $-1,0$ V polarisiert wurde. Die Strommaxima verhalten sich wie die Strommaxima des polykristallinen Materials. Die Ströme sind direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit

keit, während die Peakpotentiale als konstant angesehen werden können. Die leichte Verschiebung im Zyklovoltammogramm kann durch den IR -Abfall erklärt werden. In 0,001 M Lösung können mit Leichtigkeit Lösungswiderstände von bis zu 1000Ω auftreten, die bei Strömen im Mikro-Ampere-Bereich zu Verschiebungen von wenigen Millivolt führen. Für anodische Ströme wäre eine Verschiebung in Richtung zu positiven Potentialen zu erwarten, während bei kathodischen Strömen eine Verschiebung zu negativeren Potentialen zu erwarten ist. Genau dies ist in den gezeigten Zyklovoltammogrammen der Fall.

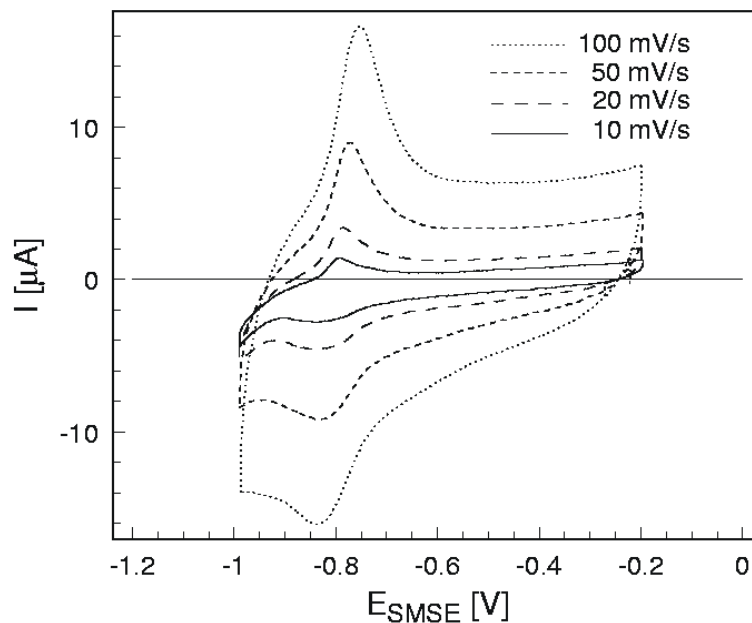


Abb. 15: Ag(111)-Elektrode in 10^{-3} M HClO_4 . Vor jeder Änderung der Geschwindigkeit des Potentialvorschubs wurde die Elektrode für 20 s bei $-1,0$ V polarisiert. Das Experiment wurde in einer Glovebox durchgeführt und die Elektrode mit UHV-Methoden gereinigt (s. Kapitel 5).

Indem man die Fläche unter den Strommaxima bestimmt, nach Gl. (97), erhält man als Information die umgesetzte Ladungsdichte Q .

$$Q = \int I dt = \int I dE \frac{dt}{dE} = \frac{1}{v_s} \int I dE \quad . \quad (97)$$

Vergleicht man diesen Wert mit der Ladungsmenge Q_M , die bei der Bedeckung einer Monolage Silber in einem Ein-Elektronen-Prozeß umgesetzt wird, so erhält man die relative Bedeckung θ (Gl. (98)) der Spezies, die in dem angenommenen Reaktionsschritt adsor-

biert.

$$\theta = \frac{Q}{Q_M} \quad . \quad (98)$$

Die Ladungsdichte Q_M entspricht einem Wert von $237 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die graphische Auswertung der Zyklovoltammogramme von Ag(pc) und Ag(111) in $0,1 \text{ M HClO}_4$ ergibt für die Ladung unterhalb des anodischen Peaks ca. $14 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; dies bedeutet eine ungefähre Bedeckung der obersten Silbermonolage von ca. 6%. Die Werte für die Ladung unterhalb des kathodischen Peaks liegen bei ca. $-7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (s. Abb. 16). Dies liegt daran, daß dieser Peak mit der kathodischen Wasserstoffentwicklung überlappt und die Analyse erschwert wird. Berechnet man den Quotienten der gesamten Ladung für den kathodischen und anodischen Teil (inklusive Doppelschichtladung), so erhält man eine hohe Reversibilität des Systems mit Werten von $Q_a/Q_k = 95\%$.

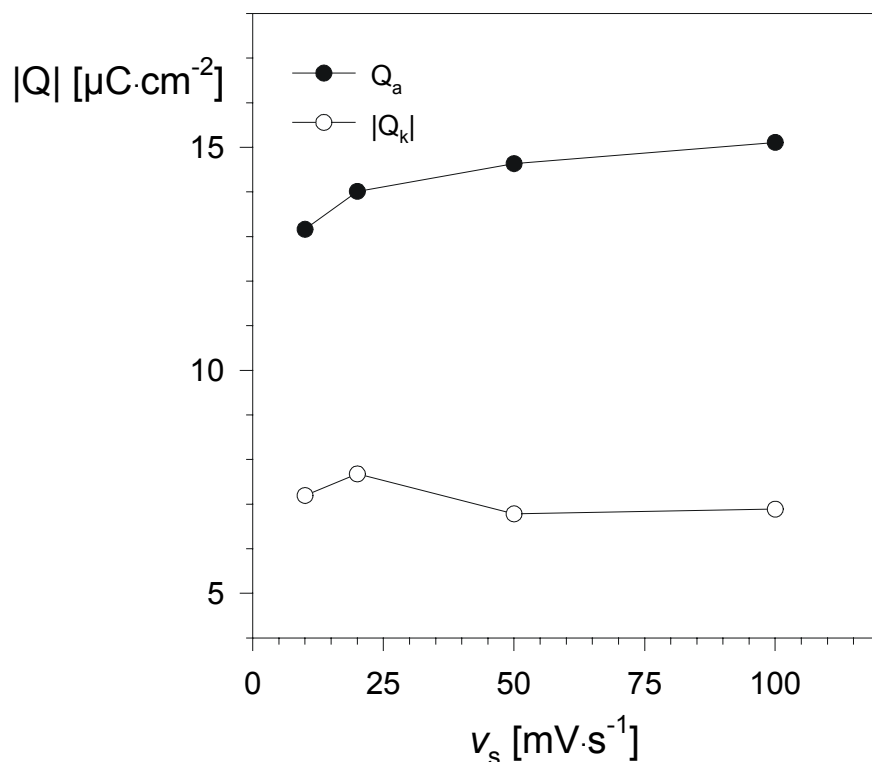


Abb. 16: Ladungsdichte Q in Abhängigkeit der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit. Ag(111) in $0,001 \text{ M HClO}_4$.

3.1.2 Ag in H₂SO₄

Ein typisches Zyklovoltammogramm einer Ag(pc)-Elektrode in 0,1 M H₂SO₄ ist in Abb. 17 dargestellt. Es wurde im Potentialbereich von -1,0 V bis -0,05 V vs. SMSE aufgezeichnet. Das kathodische und anodische Umkehrpotential ist ebenfalls wie in den Versuchen mit der Perchlorsäure durch die Wasserstoffentwicklung bzw. durch die anodische Auflösung von Silber begrenzt. Im Unterschied zu den Versuchen in Perchlorsäure beginnt die Wasserstoffentwicklung bereits bei positiveren Potentialen, $E \approx -0,75$ V, ähnlich wie in 1,0 M HClO₄.

In den CV ist deutlich ein anodisches Strommaximum bei -0,40 V und ein entsprechendes kathodisches Strommaximum bei -0,43 V vs. SMSE zu erkennen. Aus der Variation der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s ergibt sich eine direkte Proportionalität der Strommaxima zu v_s ($I_p \propto v_s$, Abb. 18), während die Position der Strommaxima auf der Potentialskala, E_p , unbeeinflusst bleibt ($E_p \neq f(v_s)$, Abb. 19).

Die Bestimmung der Ladung unter den Strommaxima ergibt nach graphischer Auswertung eine Belegung der Elektrodenoberfläche von bis zu 10% einer Monolage (bei einem Ein-Elektronen-Prozeß pro Silberatom).

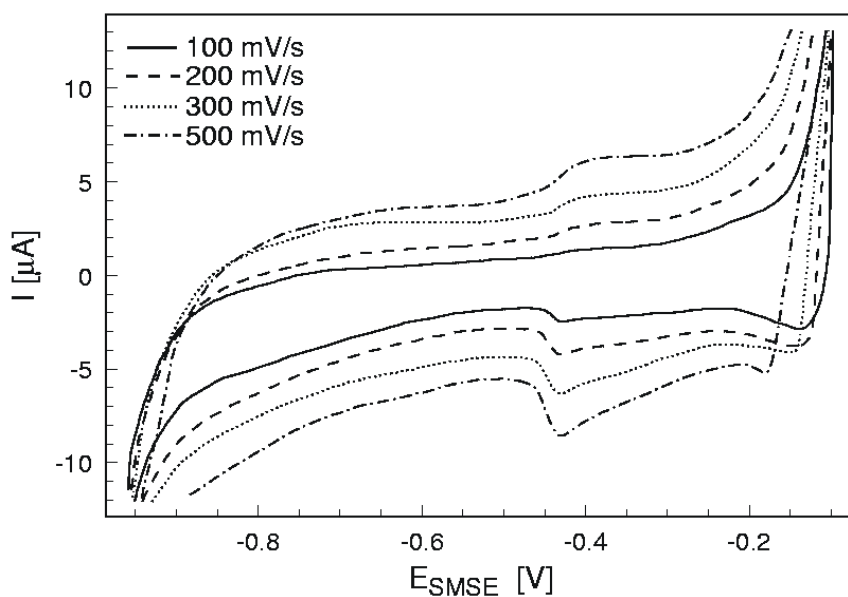


Abb. 17: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Silberelektrode in 0,1 M H₂SO₄.

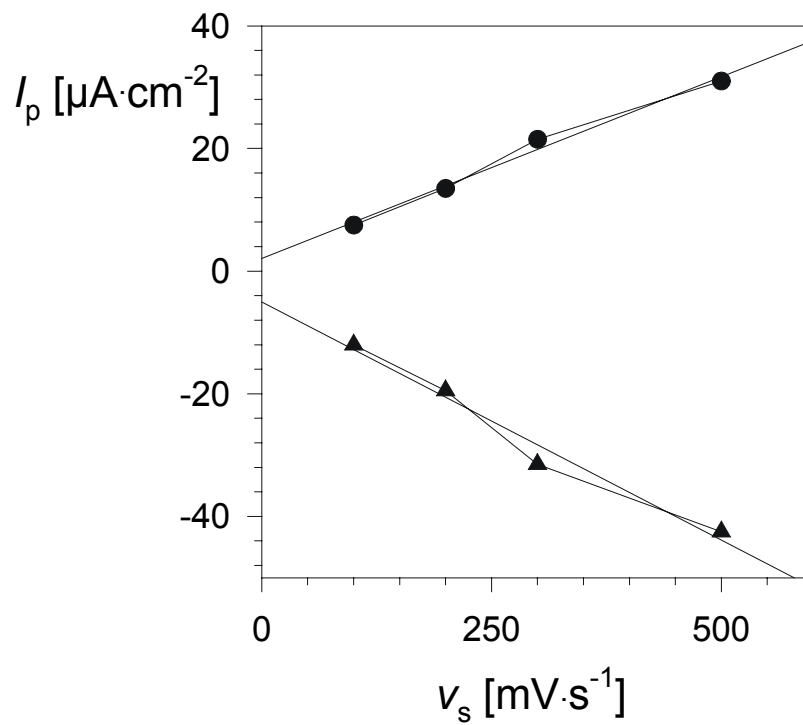


Abb. 18: Abhängigkeit der Strommaxima von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit, Ag(pc) in 0,1 M H₂SO₄.

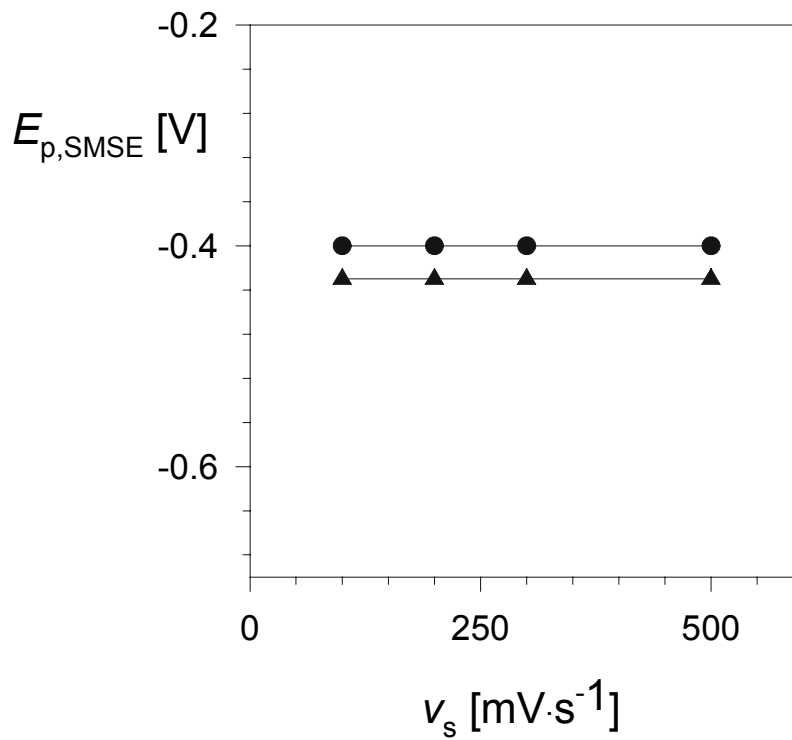


Abb. 19: Abhängigkeit der Peakposition der Strommaxima von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit, Ag(pc) in 0,1 M H₂SO₄.

3.2 EIS an Ag-Elektroden

3.2.1 Ag in HClO₄

Die Abb. 20 zeigt typische Impedanzspektren für eine Ag-Elektrode in 0,1 M HClO₄ in Abhängigkeit vom Potential. Der Potentialbereich erstreckte sich dabei wie bei den Zyklovoltammogrammen von $-1,0$ V bis $-0,1$ V. In Abb. 20a ist die Phasenverschiebung φ gegen die Frequenz in Hz aufgetragen. Betrachtet man die Frequenzabhängigkeit der Phasenverschiebung, so erkennt man, daß sie bei hohen Frequenzen unabhängig vom Potential bei 0° beginnt. Dies wird auch erwartet, da nur der Lösungswiderstand bei Frequenzen von 10 kHz die Impedanz bestimmen sollte. Mit niedriger werdenden Frequenzen nimmt die Phasenverschiebung ab. Hier sind allerdings drei verschiedene Bereiche in Abhängigkeit vom Potential zu unterscheiden. Zuerst ist da der Bereich bei hohen negativen Potentialen um $-1,0$ V. Die Phasenverschiebung erlangt hier im mittleren Frequenzbereich einen Wert annähernd von -90° , bevor sie mit weiter abnehmenden Frequenzen wieder ansteigt auf 0° . Im mittleren Potentialbereich ($-0,25$ V $\leq E_{SMSE} \leq -0,8$ V) bleibt die Phasenverschiebung hingegen annähernd konstant bei -90° bei niedrigen Frequenzen. Zuletzt muß noch die positive Potentialgrenze des Meßbereichs betrachtet werden. Hier beginnt die Phasenverschiebung ebenfalls bei 0° bei hohen Frequenzen und sinkt dann ab, aber unterschreitet nie einen Wert von ca. -50° . Bei den niedrigsten Frequenzen erreicht sie einen Wert von ca. -45° . In Abb. 20b sind der dazugehörige logarithmische Betrag gegen das Potential und die Frequenz aufgetragen. Auch hier erkennt man die drei Potentialbereiche. Im mittleren Bereich beginnt die Kurve bei Werten von ca. 1 (entspricht in etwa 10Ω) und steigt dann linear an auf ca. 4 (≈ 10 k Ω). An den beiden Potentialgrenzen steigt der logarithmische Betrag der Impedanz zuerst auch linear an, knickt dann aber zu einer waagerechten Geraden bei niedrigen Frequenzen ab.

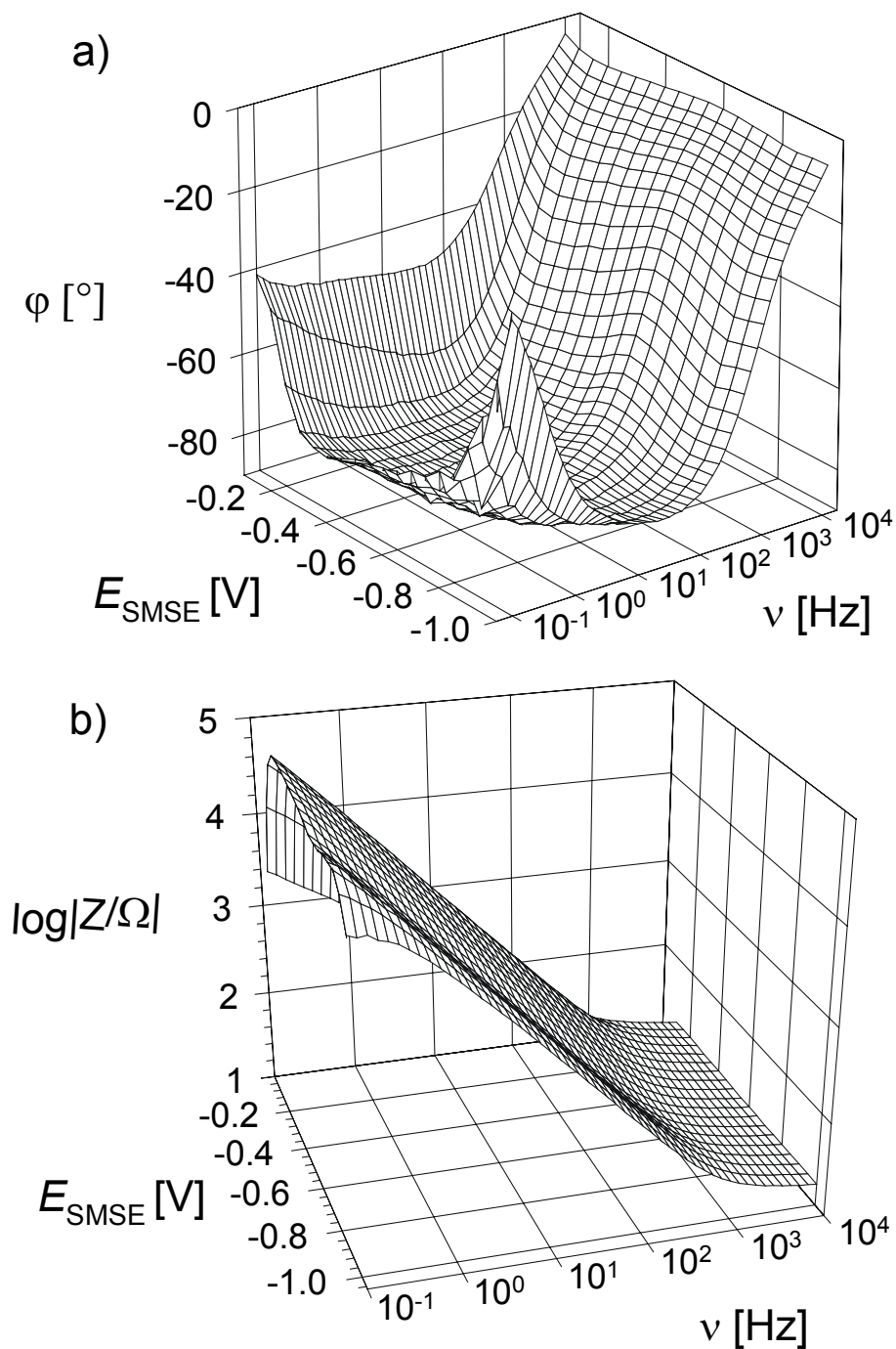


Abb. 20: 3-D-Bode-Plot in Abhängigkeit vom Potential einer Ag(pc)-Elektrode in 0,1 M HClO₄. Die Potentialschritte der Impedanzmessung betrug 50 mV.
a) Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz und des Potentials.
b) Logarithmus des Betrags der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz und dem Potential.

Das Impedanzverhalten der polykristallinen Silberelektrode in Perchlorsäure stimmt gut

mit den Daten aus den zyklischen Voltammogrammen überein. Aus den Zyklovoltammogrammen wissen wir, daß an der negativen Potentialgrenze Protonen zu Wasserstoff reduziert werden. Dies ist in der Impedanz ebenfalls zu erkennen. Das Phasenverhalten bei negativen Potentialen entspricht dem eines sogenannten $R_s(C_D R_{ct})$ -Ersatzschaltkreises. Parallel zur Doppelschichtkapazität C_D erfolgt ein Faradayscher Prozeß, der durch seinen Ladungstransfer-Widerstand R_{ct} gekennzeichnet ist. Diese Reaktion ist also durchtrittsbestimmt. Der Transport der Protonen ist hierbei aufgrund der hohen Konzentration nicht begrenzt. Daraus ergibt sich das Phasenverhalten, wie es oben für Potentiale um $-1,0$ V beschrieben wurde. An der positiven Potentialgrenze ist ein anderes Phasenverhalten zu erkennen. Hier findet die reversible Silberoxidation statt mit einem ungehemmten Ladungsdurchtritt. Der Abtransport der Silberionen ist gekennzeichnet durch die Diffusion; dies ist aus der Phasenverschiebung von -45° erkennbar. Das ist das Charakteristikum eines semi-infiniten Diffusionsprozesses für eine stationäre Elektrode, der im Ersatzschaltkreis durch eine Warburg-Impedanz dargestellt wird. Das Interesse liegt hier allerdings im mittleren Potentialbereich. In diesem Potentialbereich verhält sich die Elektrode rein kapazitiv. Dies entspricht einem RC -Ersatzschaltbild, bei dem neben dem Lösungswiderstand R_s nur noch die Umladung der Doppelschicht beobachtet wird. Aus diesem Grund wurden die Impedanzen mit dem Programm *Equivert 4.51* mit einem RC -Glied über den gesamten Potentialbereich gefittet. Das Resultat für einen solchen Fit ist in Abb. 21 zu sehen. Der Fit zeigt, daß in den Impedanzen ein Kapazitätsmaximum gefunden wird bei einem Potential von $E_{SMSE} = -0,7$ V. Dies stimmt mit dem Strommaximum aus den Zyklovoltammogrammen überein. Das Ansteigen der Kapazität (gefüllte Kreise in Abb. 21) an der kathodischen Grenze ist auf die parallel zur Doppelschichtaufladung ablaufende H_2 -Entwicklung zurückzuführen, während am anodischen Potentialende die Auflösung der Silberelektrode dafür verantwortlich ist. In beiden Bereichen ist das Fitten mit einem RC -Glied nicht mehr ausreichend. Der Wert für den Lösungswiderstand ist ebenfalls in dieser Graphik dargestellt; die Konstanz im Wert beweist die Güte dieser Analyse.

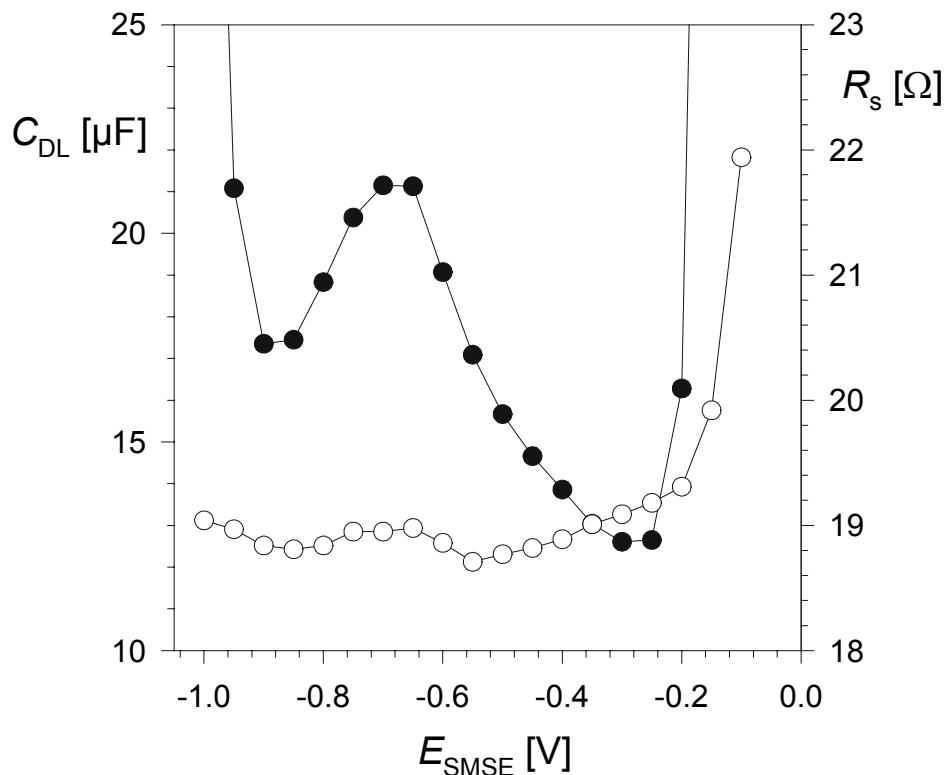


Abb. 21: RC-Analyse der Impedanz einer Ag(pc)-Elektrode in 0,1 M HClO₄. Die gefüllten Kreise zeigen das Verhalten der Doppelschichtkapazität C_D . Die Kreise stellen den Lösungswiderstand R_s da. Der Frequenzbereich lag zwischen 10 kHz und 0,1 Hz, $A = 0,28 \text{ cm}^2$.

3.3 Diskussion

Die Frage, die hier geklärt werden sollte, war: Sind Adsorptionsphänomene im Grundelektrolyten und speziell im Potentialbereich (zwischen $-0,4$ und $-0,1$ V) der autokatalytischen Reaktion von Wasserstoffperoxid zu beobachten? Und sind Unterschiede in den Grundelektrolyten zwischen Schwefelsäure und Perchlorsäure zu finden, die Erklärungen dazu liefern können, warum der autokatalytische Prozeß in Schwefelsäure nicht zu beobachten ist? Dazu wurde das Verhalten von Silberelektroden in Perchlorsäure mit zyklischer

Voltammetrie und EIS untersucht. Zum Vergleich wurden auch Zyklovoltammogramme von Silberelektroden in 0,1 M Schwefelsäure durchgeführt.

Die zykvoltammetrischen Messungen zeigen ein anodisches Strommaximum bei $-0,79$ V und ein dazu korrespondierendes kathodisches Maximum bei ca. $-0,8$ V (s. Abb. 11). Die Abhängigkeit dieser Maxima von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit entspricht dem einer reversiblen Adsorption. In diesem Grundelektrolyt sind jedoch nur Protonen und Perchlorationen zugegen. Eine Änderung ihrer Konzentration wirkt sich nicht auf die Position der Strommaxima aus (s. Abb. 14). Ebenfalls sind die berechneten Ladungsmengen (6% einer Monolage) sehr gering. Der Schluß, der daraus gezogen werden muß, ist, daß keine Adsorption von Protonen oder Perchlorat-Anionen stattfindet. Hingegen muß angenommen werden, daß es sich hierbei um eine Eigenschaft der Elektrode und ihrer Doppelschicht handelt. Auch die Impedanzen und deren Analyse unterstützen diese These. Aus den 3D-Plots des Bode-Diagramms (Abb. 20) geht hervor, daß die Elektrode sich rein kapazitiv verhält.

Der Potentialbereich, der besonders interessiert, liegt zwischen $-0,4$ und $-0,1$ V. In diesem Bereich wird die autokatalytische Reaktion des Wasserstoffperoxids beobachtet. In dem Modell wird von einer instabilen Zwischenspezies ausgegangen. Aus den Messungen in Perchlorsäure geht hervor, daß hier nur die Ladung der Doppelschicht erfolgt und in der Tat keinerlei Anzeichen für eine Adsorption zu erkennen ist. Hingegen finden sich Anzeichen für die Adsorption von Sulfat aus schwefelsaurer Lösung (s. Abb. 17). Dieses Strommaximum ist bei den CV von Marinkovic et al.⁸⁷ nicht zu erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß sie nur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten bis zu $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zeigen, während diese Strommaxima erst ab $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zu erkennen sind. Es kann mit den hier präsentierten Ergebnissen gezeigt werden, daß sich die Silberelektrode in Perchlorsäure und in Schwefelsäure anders verhält.

4 Ag/H₂O₂/HClO₄

In diesem Kapitel werden die zykelvoltammetrischen Untersuchungen von Wasserstoffperoxid in Perchlorsäure an Silberelektroden gezeigt. Impedanzmessungen können nur an stabilen Systemen erfolgen; daher werden hier CV gezeigt, in denen keine Stromoszillationen auftreten. Bisher wurde in der Literatur nur die autokatalytische Reduktion von H₂O₂ an polykristallinem Silber behandelt. Dies wird nun auf Ag(111)-Elektroden ausgedehnt.

Die Arbeit konzentriert sich auf den Bereich des negativ differentiellen Widerstandes, der das notwendige Kriterium für Stromoszillationen darstellt. Doch soll auch qualitativ gezeigt werden, daß dieses System unter galvanostatischen Bedingungen zu Potentialoszillationen neigt.

4.1 Zykelvoltammetrische Untersuchungen

4.1.1 Polykristallines Silber

Die folgenden drei Abbildungen zeigen CV von unterschiedlichen Konzentrationen Wasserstoffperoxid an Silberelektroden in 0,1 M Perchlorsäure in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit. Diese CV wurden zusammen mit den Impedanzen aufgenommen, die in Kapitel 6 beschrieben werden.

In Abb. 22a werden zyklische Strom-Spannungs-Kurven gezeigt, die in 0,02 M H₂O₂ und 0,1 M HClO₄ für drei verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten aufgenommen wurden. Die Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit betrug $v_s = 50 \text{ mV s}^{-1}$. In Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit sind zwei ausgeprägte Reduktionsbereiche zu erkennen. Zum einen bei Potentialen kleiner $-0,5 \text{ V}$, bei der die bereits aus der Literatur bekannte „normale“ Reduktion des Wasserstoffperoxids erfolgt.²⁶ Bei deutlich positiveren Potentialen im

Bereich von $-0,35$ V bis $-0,10$ V ist ein negativ differentieller Widerstand (NDR, engl.: negative differential resistance) zu erkennen, wie er bereits in den Ref. 33, 34, 37 und 44 erwähnt wurde. Unter gleichen experimentellen Bedingungen, aber mit einer wesentlich höheren Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm, können Stromoszillationen im Bereich des NDR beobachtet werden (s. Abb. 22b).

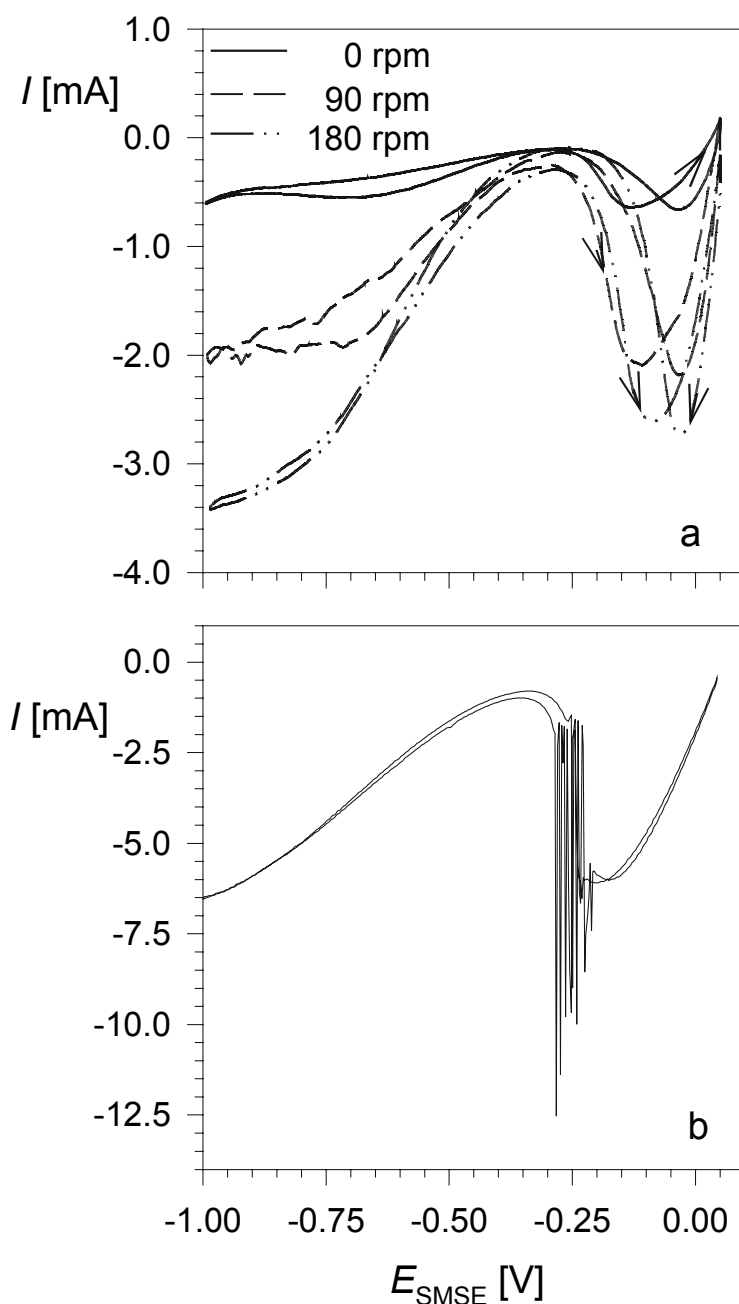


Abb. 22: Zykelvoltammogramme von 0,02 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, $v_s = 50$ mV s⁻¹.

Auch bei einer Konzentration von 0,01 M (Abb. 23) und 0,005 M H₂O₂ (Abb. 24) sind

diese beiden Reduktionsbereiche zu erkennen. Betrachtet man zum Beispiel für alle drei Konzentrationen die CV bei einer Rotation von 180 rpm, so erkennt man, daß der Reduktionsstrom für die normale als auch für die autokatalytische Reaktion mit abnehmender Konzentration abnimmt.

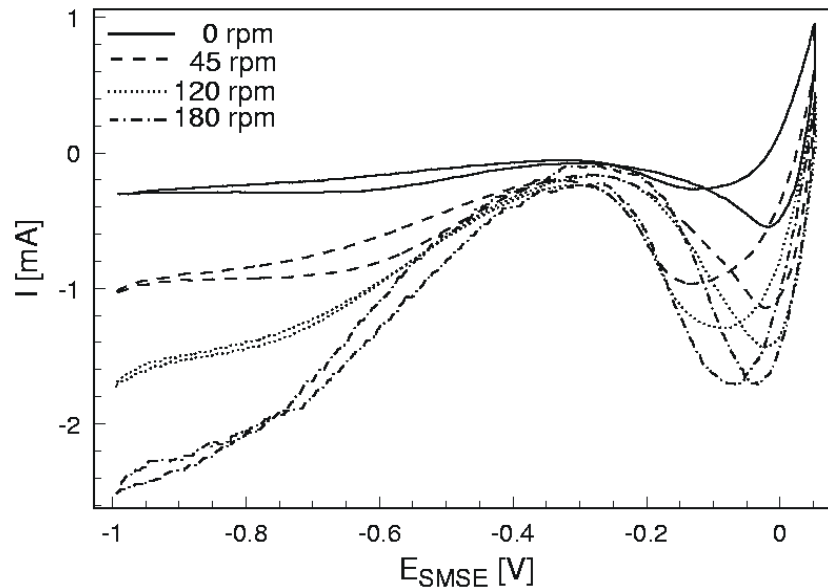


Abb. 23: Zyklovoltammogramme von 0,01 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, $\nu_s = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

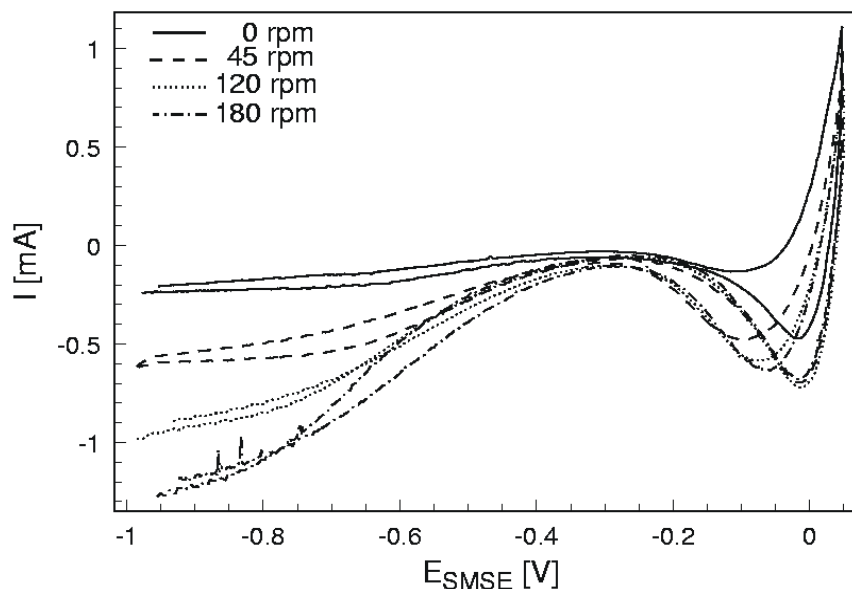


Abb. 24: Zyklovoltammogramme von 0,005 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, $\nu_s = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.1.2 Ag(111)

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die autokatalytische Reduktion von Wasserstoffperoxid nur an polykristallinem Silber untersucht. Einerseits wurden die Experimente mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMB) durchgeführt, deren Elektrode polykristallin ist. Andererseits beginnt die Auflösung der Silberelektrode im Bereich des autokatalytischen Potentialbereiches, was ein Aufrauen der Elektrode während des Experimentes verursacht. Daher mußte zuerst untersucht werden, ob die autokatalytische Reduktion auch an Ag(111) beobachtet werden kann. Dazu wurde das anodische Umkehrpotential im Zyklovoltammogramm negativ von der Silberauflösung gehalten, um eine Beschädigung des Einkristalls zu verhindern. Weiterhin wurden die Elektrolytkonzentrationen für die Ex-situ XPS-Messungen (s. Kapitel 5) erniedrigt, um beim Herausziehen der Elektrode unter Potentialkontrolle nur die elektrolytische Doppelschicht herauszuziehen und überschüssigen Elektrolyt zu vermeiden.

Nachdem im Kapitel 3.1.1.2, Abb. 15, gezeigt wurde, daß in dem gemessenen Potentialbereich keine Silberauflösung stattfindet und somit die (111)-Orientierung des Silbereinkristalls unbeschädigt bleibt, wurde im gleichen Potentialbereich die autokatalytische Reduktion von H₂O₂ untersucht. Aus der Abb. 25 ist ersichtlich, daß alle Eigenschaften, die bei polykristallinem Silber gemessen wurden, auch bei Ag(111) gefunden werden. Negativ von $E_{SMSE} = -0,5$ V ist die „normale“ Peroxidreduktion zu erkennen, während im anodischen Scan positiv von $E_{SMSE} \approx -0,3$ V die „aktivierte“ Reduktion von H₂O₂ beginnt. Zum ersten Mal kann die autokatalytische Reduktion von Wasserstoffperoxid an Einkristallen gezeigt werden. Des weiteren zeigt sich, daß die Silberauflösung keine Rolle im Verlauf der „aktivierten“ Reduktion von H₂O₂ darstellt, da diese erst bei positiveren Potentialen beginnt. Dies bestätigt die Argumentation von Eickes et al.³⁴, daß die „aktivierte“ Reduktion von H₂O₂ ein elektrochemischer Prozeß an der Elektrodenoberfläche ist und keine durch im Elektrolyt enthaltenen Ag⁺-Ionen verursachte chemische Katalyse. Daß die Silberauflösung ein zusätzlicher unabhängiger Stromträger ist, ist wichtig zur Erklärung der galvanostatischen Oszillationen an polykristallinem Silber (s. Kapitel 4.2). Der untersuchte Potentialbereich liegt zwischen $-1,0$ V und $-0,2$ V. Zusätzlich sind in diesem CV auch die Strommaxima bei $E_{SMSE} = -0,80$ bzw. $-0,85$ V zu erkennen, die für Ag(pc), Abb. 11, und Ag(111), Abb. 15, im Grundelektrolyt gefunden werden. Diese

Eigenschaft kann nur dann beobachtet werden, wenn die Elektrode zuvor negativ polarisiert wird.

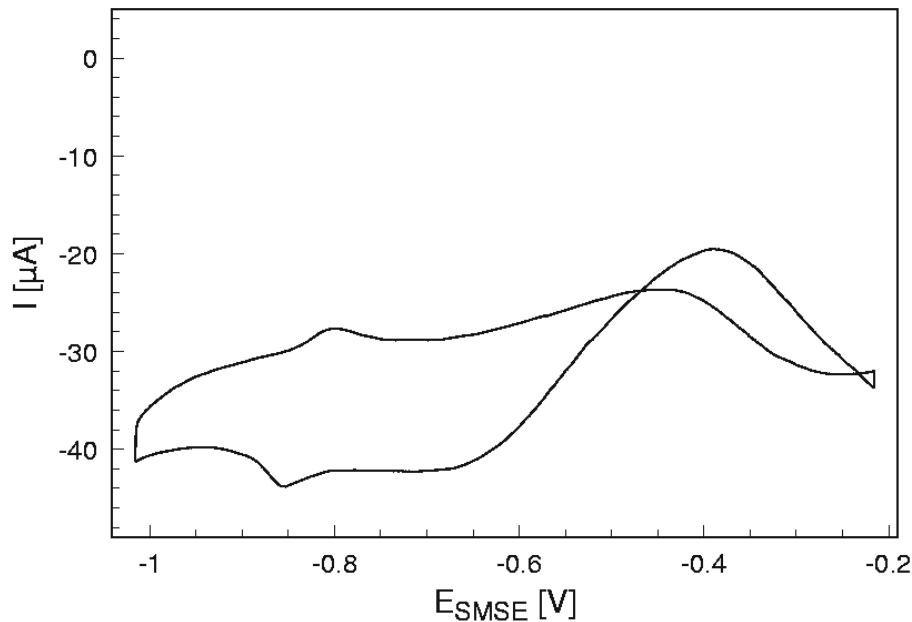


Abb. 25: Ag(111) in 0,001 HClO₄ und 0,001 M H₂O₂-Lösung. Die Oberfläche der Meniskuselektrode betrug ca. 1 cm². $v_s = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Infolge der Verbesserung der Reinigungsmethode und des Arbeitens unter einer Argon-Atmosphäre in einer Glovebox konnte die Aktivität bei potentiostatischer Kontrolle, $E_{\text{SMSE}} = -0,20 \text{ V}$, und ohne Rühren des Elektrolyten über 15 Minuten annähernd konstant gehalten und eine fast hundertprozentige Reproduzierbarkeit der CV erhalten werden. Dies ist in der $I(t)$ -Darstellung in Abb. 26b verdeutlicht. Wird das Potential anschließend wieder mit konstanter Geschwindigkeit variiert, so erhält man annähernd deckungsgleiche Zyklovoltammogramme (s. Abb. 26a gestrichelt).

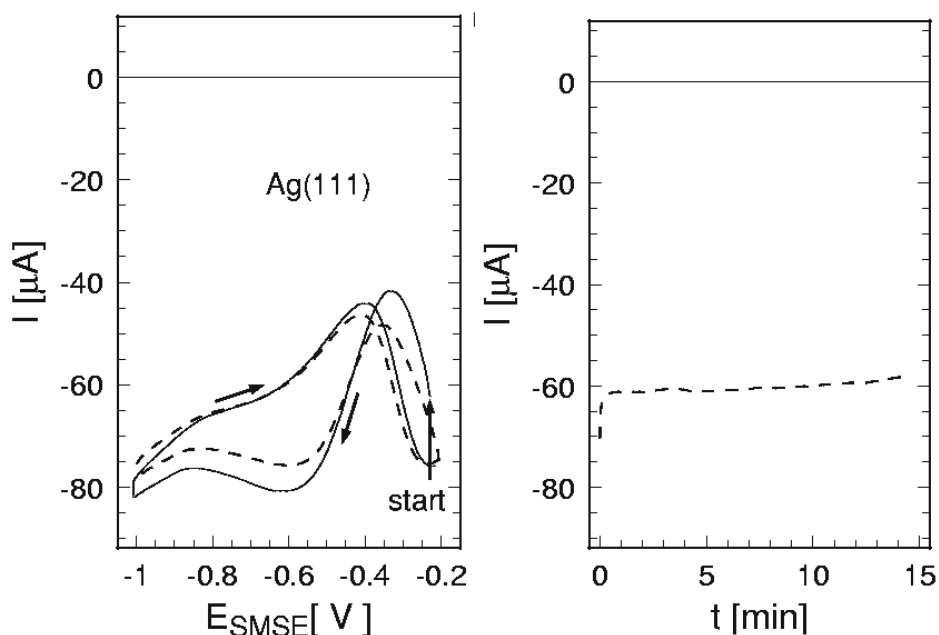


Abb. 26: a) Zyklovoltammogramm von 1 mM H₂O₂ an Ag(111) in 10 mM HClO₄ im ungerührten Elektrolyten. Die Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s betrug $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Das gestrichelte CV erfolgte nach der $I(t)$ -Messung. b) $I(t)$ -Messung bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,20 \text{ V}$.

Durch Rühren des Elektrolyten kann die Elektrode innerhalb kurzer Zeit deaktiviert werden, dies ist in der $I(t)$ -Aufzeichnung (Abb. 27a) dargestellt. Da auch der autokatalytische Prozeß von der Konzentration des H₂O₂ abhängig ist, ist der gemessene Reduktionsstrom größer als im CV ohne Rühren. Das anschließende CV wurde nach der Deaktivierung und in ruhender Lösung aufgenommen (s. Abb. 27b). Eindeutig ist hier zu erkennen, daß im ersten kathodischen Zyklus nur die „normale“ Wasserstoffperoxid-Reduktion erfolgt und erst im anodischen Scan, nachdem die Elektrode stark negativ polarisiert wurde, die autokatalytische Reduktion des H₂O₂ wieder erreicht wird. Außerdem ist das Strommaximum der „normalen“ H₂O₂-Reduktion nicht mehr so ausgeprägt, da durch den autokatalytischen Prozeß die H₂O₂-Konzentration an der Oberfläche verarmt.

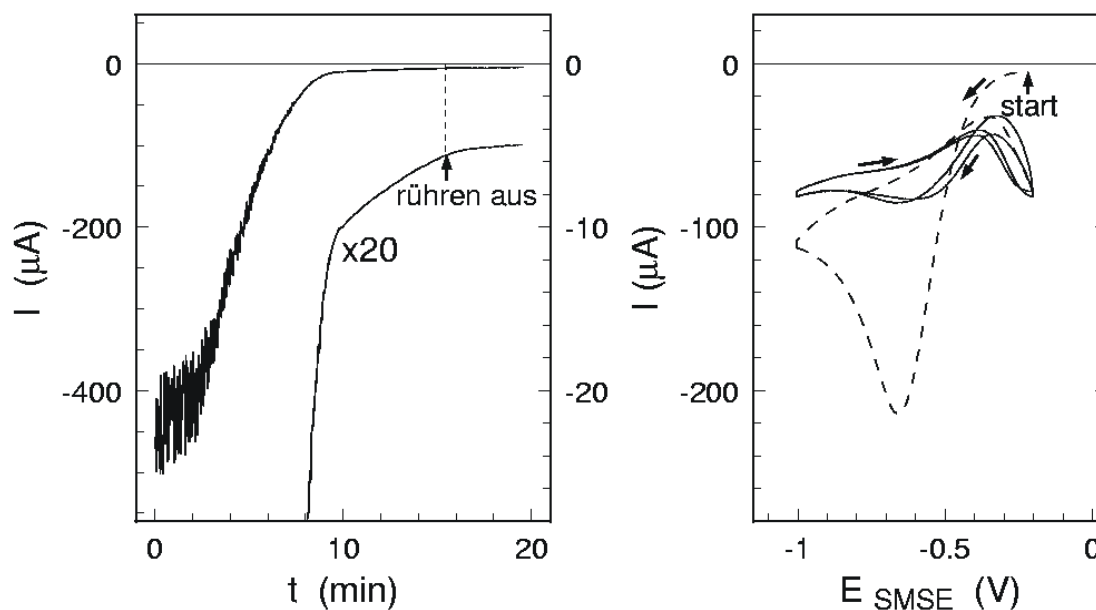


Abb. 27: Ag(111)-Elektrode in 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂. a) $I(t)$ -Kurve bei einem Potential von $-0,22$ V mit Rühren. b) CV bei $v_s = 20$ mV·s⁻¹, durchgezogene Linie vor der $I(t)$ -Aufzeichnung, gestricheltes CV danach.

4.2 Galvanostatische Experimente

Bevor eine galvanostatische Messung durchgeführt wurde, wurde zuerst ein CV gefahren, um die Aktivität der Elektrode zu überprüfen. Die Experimente unter galvanostatischen Meßbedingungen wurden mit hohen Konzentrationen an Wasserstoffperoxid durchgeführt. Dadurch sind wesentlich höhere Ströme zu beobachten. Die CV, die hier nicht gezeigt werden, zeigten bei diesen Konzentrationen stets Stromoszillationen im NDR-Bereich. In Abb. 28 werden Potential-Oszillationen unter streng galvanostatischen Bedingungen gezeigt. Die Amplitude dieser Oszillationen beträgt ca. 600 mV unabhängig vom eingestellten Strom. In weiteren Messungen ergab sich, daß alle drei Möglichkeiten der Verweilzeit für die kathodische und anodische Grenze ausgeschöpft werden. Sie konnten identisch sein, oder aber eine der beiden Grenzen wurde zeitlich favorisiert. Die äußeren Grenzen liegen dabei im Bereich der „normalen“ H₂O₂-Reduktion ($E_{SMSE} = -0,5$ V) und im Bereich der Silberauflösung ($E_{SMSE} = +0,1$ V). Trotzdem wird der negative Strom bei diesem Potential unterstützt. Es konnte auch Gasentwicklung an der Elektrodenoberfläche be-

obachtet werden, solange das System im anodischen Potentialbereich verweilt. Im Rahmen der hier durchgeführten Messungen konnten zwei Trends gefunden werden. Zum einen verringert sich die Periodendauer der Potential-Oszillationen mit höher eingestelltem Strom, und zum anderen konnte die Periodendauer erniedrigt werden mit höher werdender Rotationsgeschwindigkeit, s. Tabelle 2 und Tabelle 3.

Tabelle 2: Abhängigkeit der Periodendauer T vom Strom I

I [mA]	T [s]
-1,797	54
-3,597	42
-5,397	36

bei konstanter Argon-Einleitung

Tabelle 3: Abhängigkeit der Periodendauer T von der Rotationsgeschwindigkeit

f_{rot} [rpm]	T [s]
180	60
240	30
500	22
1000	12

bei $I = -5,120$ mA

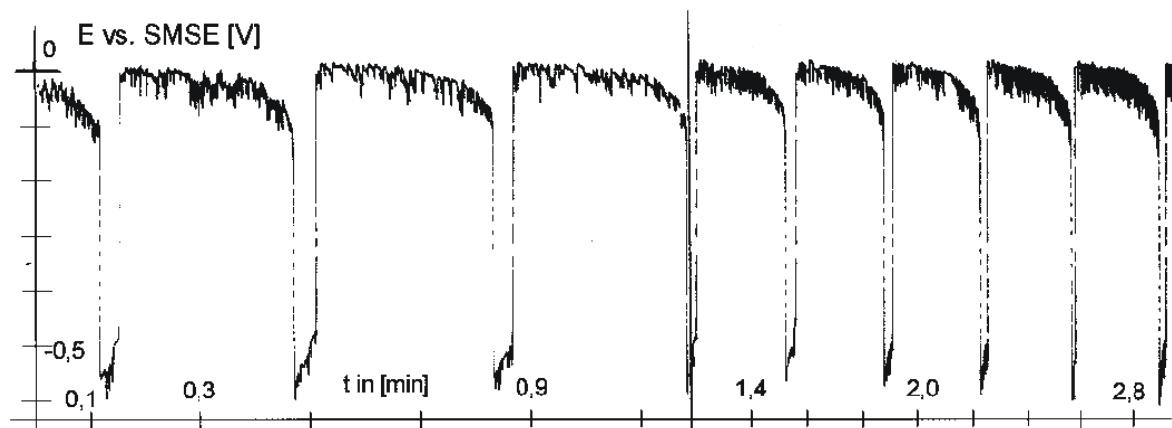


Abb. 28: Galvanostatische Oszillationen von Ag(pc)/0,2 M H₂O₂/0,1 M HClO₄; $I = -5,120$ mA; 500 rpm.

Es wurden auch Strom-Scans gemessen. Jedoch konnten aus technischen Gründen die Scans nicht bis zum negativen Stromende durchgeführt werden. Diese technischen Gründe sind in der sehr langen Periodendauer des Systems begründet. Um im Strom-Scan Potential-Oszillationen beobachtet zu können, mußten sehr niedrige Scan-Geschwindigkeiten ($\beta = 5 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$) verwendet werden, was den einzustellenden Meßwiderstand beeinflusst, der eine begrenzte Auflösung hat. Wurde der Meßwiderstand hoch eingestellt, konnte man das Ende des Oszillationsbereiches messen. Aber da die Scan-Geschwindigkeit dann zu hoch war, konnten die erwarteten Oszillationen nicht beobachtet werden. War die Scan-Geschwindigkeit langsam genug, so erreichte man die Stromgrenze, bevor die Oszillationen beendet waren. In Abb. 29 ist ein solcher Scan gezeigt. Die geradlinige Verschiebung zu negativeren Potentialen mit ansteigendem kathodischen Strom ist auf den IR -Abfall im Elektrolyten zurückzuführen.

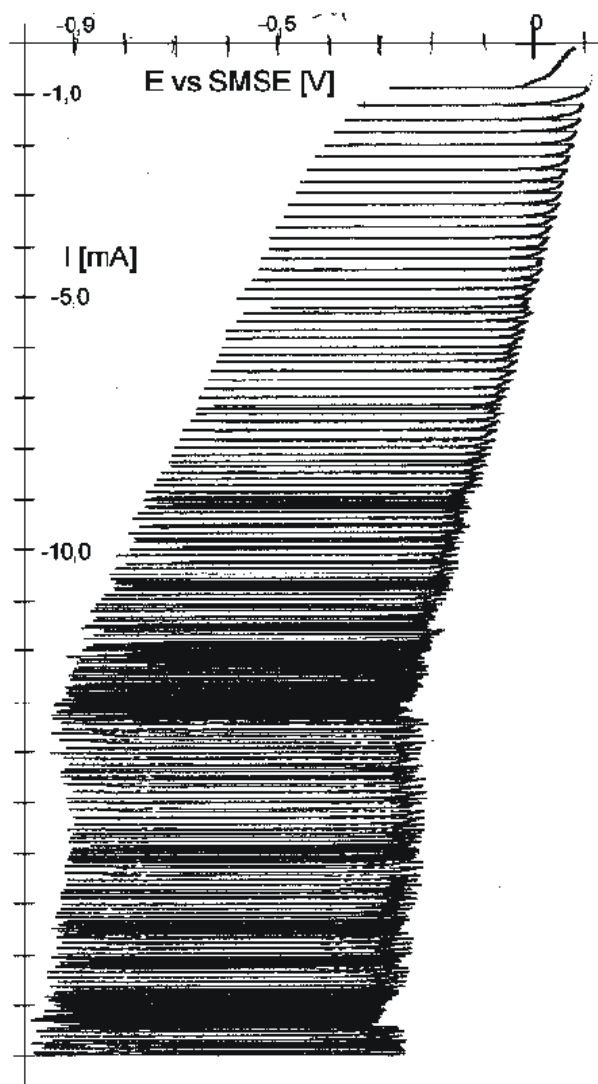


Abb. 29: Galvanostatischer Scan mit $\beta = 5 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{-1}$ für das System Ag(pc)/0,2 M H₂O₂/0,1 M HClO₄. Rühren erfolgte hier durch Argon-Einleitung.

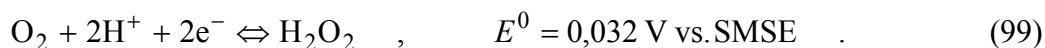
4.3 Diskussion

Die ersten drei Abbildungen in diesem Kapitel zeigen deutlich die Konzentrationsabhängigkeit der „normalen“ und der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid. Bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit nehmen die Ströme mit abnehmender Ausgangskonzentration c_b ab. Der gleiche Trend ist zu beobachten, wenn bei konstanter Ausgangskonzen-

tration die Rotationsgeschwindigkeit abnimmt.

Die Experimente mit Einkristallen beweisen, daß die autokatalytische Reaktion weder auf Aufrauen der Elektrodenoberfläche noch auf im Elektrolyt gelöste Silberionen zurückzuführen ist, da dies bei den hier verwendeten Potentialen nicht geschehen kann. Die Messungen der Stromtransienten sind wichtig für die Ex-situ-XPS-Messungen, in denen untersucht werden soll, warum und unter welchen Bedingungen die Elektroden aktiv sind bzw. deaktiviert werden. Dies wird im Kapitel 5 ausführlicher behandelt und geklärt.

Die galvanostatischen Messungen zeigen, daß dieses System nicht nur zu Strom-Oszillationen im potentiostatischen Verfahren neigt, sondern auch Potential-Oszillationen möglich sind. Dies ist aber nur möglich, wenn in einem System mit einem NDR noch ein zusätzlicher unabhängiger Stromträger auftritt.⁵⁵ Dieser stromliefernde Prozeß ist dem NDR überlagert, so daß eine ganz normale positive Steigung im CV zu erkennen ist. Ein solches System wird als HNDR (engl.: „hidden negative differential resistance“) bezeichnet. Dies bedeutet, daß der NDR nur für eine gewisse endliche Frequenz in einer Impedanzmessung zu erkennen ist, während für die Frequenz Null (wie im CV) ein normaler positiver Widerstand gemessen wird. Die hohen Periodendauern in den galvanostatischen Messungen bei diesen hohen Konzentrationen weisen jedoch darauf hin, daß dieser Prozeß erst bei sehr niedrigen Frequenzen in der Impedanz zu beobachten sein wird. Auf der Suche nach diesem unabhängigen Stromträger muß man sich die Potentialgrenzen der galvanostatischen Oszillationen anschauen. Der kathodische Strom wird von zwei Reduktionsprozessen getragen, zum einen von der normalen Peroxidreduktion bei Potentialen um $-0,5$ V und zum anderen bei positiven Potentialen von ca. $0,1$ V. In diesem Bereich findet die Silberoxidation statt, deren Standardpotential in dieser Potentialskala bei $0,15$ V liegt. Als unabhängiger Stromträger für den HNDR kommt die anodische Silberauflösung in Frage. Zusätzlich wird aber auch Gasblasenentwicklung beobachtet. Dies kann nur Sauerstoff sein, der infolge der Oxidation des Wasserstoffperoxids entsteht:



Da diese Reaktion reversibel ist, ist die Nernstsche Gleichung (Gl. (19)) gültig. Bei Konzentrationen von $0,2$ M H₂O₂, $0,1$ M HClO₄ und einem Partialdruck des Sauerstoffs von 1 bar findet diese Reaktion bei $-0,007$ V statt. Dies liegt eindeutig in dem beobachteten Bereich der Potential-Oszillationen. Es finden sich also zwei anodische Prozesse, und doch wird bei diesen Potentialen ein kathodischer Strom unterstützt. Dies

kann nur von der autokatalytischen Reduktion herrühren.

Warum erfolgen nun diese Potential-Oszillationen? Elektrochemisch betrachtet kann man dies folgendermaßen erklären. Die autokatalytische H₂O₂-Reaktion unterstützt den eingestellten Strom. Der daraus resultierende kathodische Strom ist sehr groß, denn er ist imstande, zwei anodische Ströme zu überkompensieren. Infolge dieser autokatalytischen Reduktion steigt die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit OH_{ad} an. Dadurch verringert sich die notwendige Anzahl an freien Adsorbatplätzen, und die autokatalytische Reduktionskraft erniedrigt sich. Die anodischen Ströme werden nicht mehr kompensiert, und es erfolgt ein Potentialsprung in den Bereich der „normalen“ Wasserstoffperoxid-Reduktion. Dort wird die Elektrodenoberfläche von dem Adsorbat befreit, und es findet erneut ein Potentialsprung, diesmal in den Bereich des NDR, statt. Dies wiederholt sich fortan.

Als zusätzlicher unabhängiger Stromträger kann hier nur die Silberauflösung betrachtet werden, denn die H₂O₂-Oxidation verursacht zusätzlich zur autokatalytischen Reduktion eine Verarmung an H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche und kann somit nicht als unabhängig betrachtet werden.

5 Ex-situ-XPS-Studie von Ag(111)/H₂O₂/HClO₄

Im Zuge der elektrochemischen Untersuchungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) und mit rotierenden Scheibenelektroden mußte festgestellt werden, daß die Aktivität der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid sowohl bei zyklometrischen als auch unter streng potentiostatischen Messungen mit der Zeit abnahm bzw. verschwand. Auch die Reproduzierbarkeit der Messungen war nur unbefriedigend. Die Aktivität konnte nur dadurch wiedererlangt werden, indem die Elektrode für mindestens 30 s bei einem Potential von $-1,0$ V polarisiert wurde. Dies warf die Frage auf, weshalb solche negativen Potentiale benötigt werden und warum die Deaktivierung eine Funktion der Zeit ist.

Diese Deaktivierung entsteht vermutlich durch eine Vergiftung der Elektrodenoberfläche, die entweder auf Verunreinigungen aus dem Elektrolyten oder auf die Bildung einer deaktivierenden Spezies während des autokatalytischen Prozesses hinweist.

Savinova et al.^{71, 74, 75, 90} berichteten von Einlagerungen von O-Spezies im „subsurface“-Bereich und im Festkörper von Silberelektroden, die aus alkalischem Elektrolyten herausgezogen und mit XPS untersucht wurden. Insbesondere die als OH_{bulk} identifizierte Spezies konnte nur durch starke negative Polarisation aus dem Festkörper entfernt werden. Selbst die üblichen Reinigungsmethoden im UHV konnten dies nicht bewerkstelligen. Daher wurde vermutet, daß sich im Verlauf der autokatalytischen Reduktion von H₂O₂ eine deaktivierende Spezies bildet, die erst durch starke negative Polarisierung wieder entfernt werden kann.

Daher wurde die oberflächensensitive Methode der Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. ESCA) zur chemischen Analyse der Oberfläche gewählt, um Aufschlüsse über die chemische Natur der deaktivierenden Spezies zu gewinnen. Insbesondere ist diese Aufklärung auch in Hinblick auf die Impedanzmessungen und deren Analyse wichtig. Erfolgt die Deaktivierung durch eine nicht zum Prozeß gehörende Verunreinigung, so wird der Frequenzbereich der Messung stark eingeschränkt, in welchem der autokatalytische Prozeß untersucht werden kann, wobei es zum Verlust von Informationen über die Kinetik kommen kann. Auf der anderen Seite würde die Kenntnis über eine deaktivierende Spezies,

gebildet während der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid, die Analyse der Impedanzdaten vereinfachen.

Die Methoden der XPS-Technik und der Elektrochemie ergänzen sich. Durch die Potentialkontrolle in den elektrochemischen Messungen steht der XPS-Technik ein großes Energiefenster zur Untersuchung für thermisch instabile Verbindungen und Spezies zur Verfügung, während für die Elektrochemie der Zugang zur chemischen Analyse von Submonolagen-Adsorbaten und „Einlagerungen“ in den obersten Schichten des Festkörpers (bis ca. 30 Å) ermöglicht wird. So berichteten zum Beispiel Zemlyanov et al.⁷⁵ von Ex-situ-XPS-Messungen an herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus alkalischem Elektrolyten, daß Spezies wie OH_{ad} und OH_{bulk} (im Festkörper eingelagertes OH) gefunden werden.

Der kritischste Moment bei der Kombination dieser beiden Methoden ist das Herausziehen der Elektrode unter Potentialkontrolle und der Transfer der Probe in die UHV-Kammer. Die Frage taucht auf, inwieweit die Daten aus den XPS-Messungen mit denen der Elektrochemie zu korrelieren sind. Einige Autoren konnten zeigen, daß mit dem Herausziehen der Elektrode unter Potentialkontrolle die elektrolytische Doppelschicht erhalten bleibt. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die im UHV gemessene Austrittsarbeit Φ mit dem Potential beim Herausziehen der Elektrode im Verhältnis 1:1 korreliert, wie es zu erwarten ist, da beide faktisch die gleiche Größe darstellen, nämlich das elektrochemische Potential der Elektronen im Metall.^{77, 78, 91}

5.1 Ergebnisse

Die Aufnahmen der Daten, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, entstanden in Zusammenarbeit mit der Abt. Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft und werden ausschließlich für diese Arbeit verwendet.

5.1.1 Strategie der elektrochemischen Experimentführung

Die elektrochemischen Messungen an Ag(111) mit Wasserstoffperoxid in Perchlorsäure (Kapitel 4.1.2), legen die Strategie zur Oberflächenanalyse der Elektrode mit Ex-situ-XPS fest. Drei verschiedene Versuchsdurchführungen wurden in der Elektrochemie ausgewählt. Die Messungen an Ag(111) wurden in 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂ durchgeführt. Alle CV wurden mit einer Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit von $v_s = 20$ mV/s gemessen und bei einem Potential von $E_{SMSE} = -0,20$ V gestoppt. Des weiteren wurde

- a) der Elektrolyt nicht gerührt und die Elektrode nach 5 Minuten unter Potentialkontrolle herausgezogen;
- b) der Elektrolyt gerührt und die Elektrode nach 5 Minuten unter Potentialkontrolle herausgezogen;
- c) der Elektrolyt gerührt und die Elektrode sofort (nach 0 Minuten) unter Potentialkontrolle herausgezogen.

Im weiteren Verlauf werden diese Versuchsreihen nun durch die Buchstaben a, b und c gekennzeichnet. In den Versuchsreihen a und c wurde die Elektrode im aktiven Zustand herausgezogen, während die Elektrode in der Versuchsreihe b deaktiviert war.

5.1.2 XPS-Untersuchungen

In Abb. 30 ist das Übersichtsspektrum einer Ag(111)-Elektrode, nachdem sie unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen wurde, dargestellt. Die Übersichtsspektren wurden aufgrund des möglichen Zerfalls des Perchlorat-Anions unter Einfluß der Röntgenstrahlung am Ende des Experimentes durchgeführt. Die Vergrößerungen zeigen die für die Experimente relevanten Regionen, O 1s, Ag 3d, C 1s, Cl 2p und S 2p. Die Bereiche C 1s und S 2p wurden gemessen, um die Sauberkeit der Elektrode zu überprüfen.

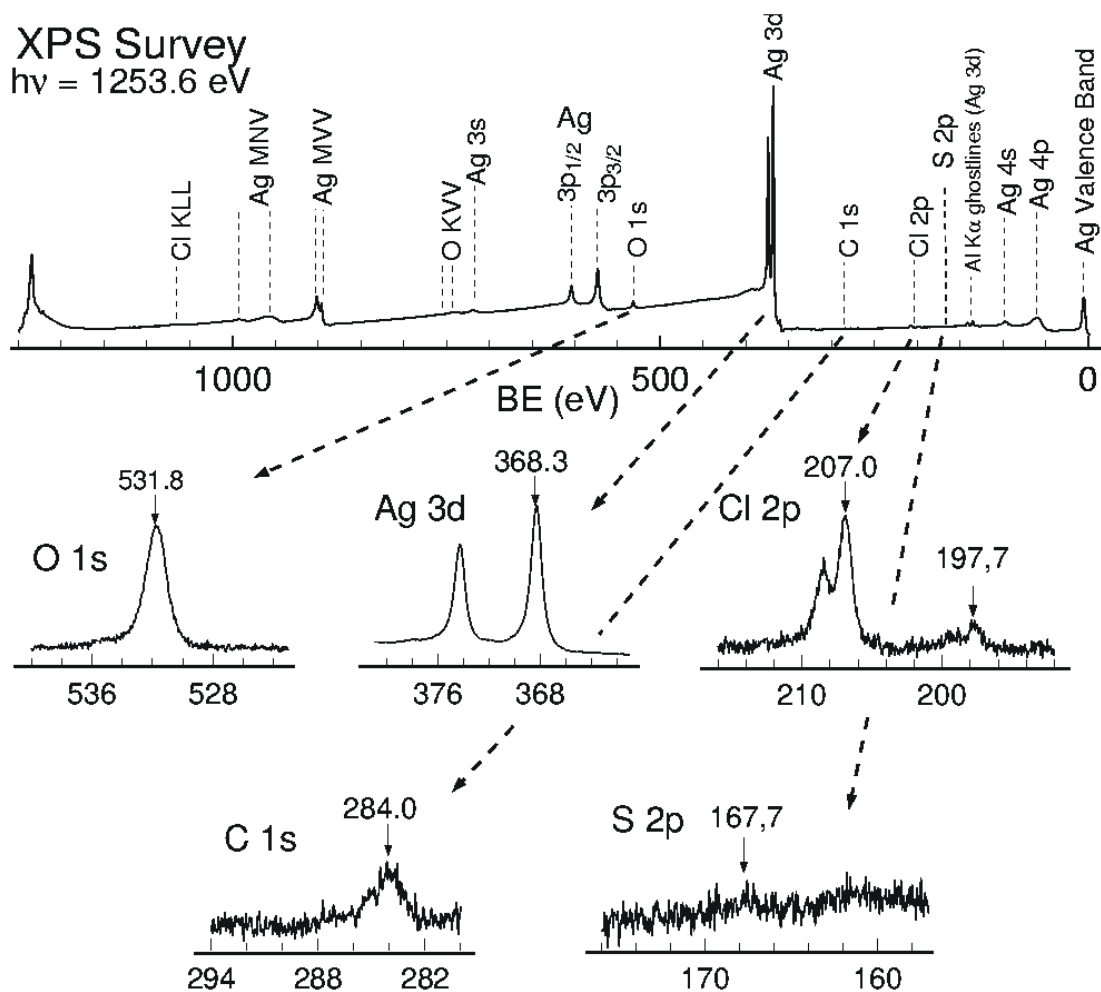


Abb. 30: XPS-Übersichtsspektrum und Vergrößerungen der Regionen von O 1s, Ag 3d, C 1s, Cl 2p und S 2p.

Aus den elektrochemischen Experimenten und Simulationsrechnungen geht hervor, daß eine adsorbierte Spezies autokatalytisch aktiv ist. Dabei wird eine sauerstoffhaltige Spezies, OH_{ad} , angenommen. Es wurde vermutet, daß dabei OH_{ad} in den Festkörper als OH_{sub} und oder oder OH_{bulk} eindringt und diese Spezies die autokatalytische Reaktion verhindert. Der O 1s-Region im XPS wurde daher besondere Aufmerksamkeit geschenkt. In Abb. 31 sind für die Versuchsreihen typische O 1s-XP-Spektren dargestellt. In den Versuchsreihen a und c wurden die Elektroden in ihrem aktivierten Zustand unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen, während in der Versuchsreihe b die Elektrode deaktiviert war.

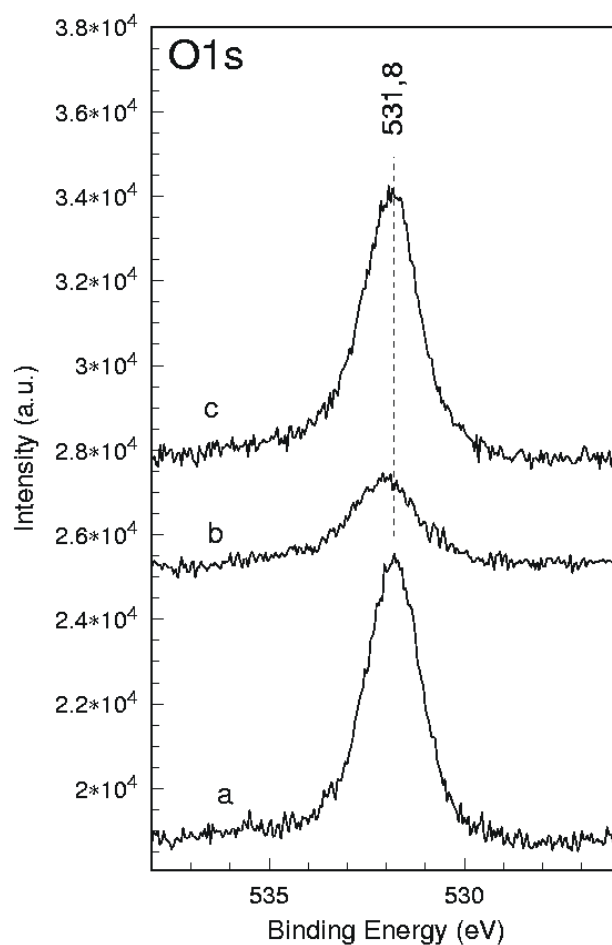


Abb. 31: O 1s-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂. Dabei kennzeichnen a und c die Elektroden, die im aktiven Zustand herausgezogen wurden, während b eine Elektrode im inaktiven Zustand darstellt.

Mit der Elektrode wird auch die elektrolytische Doppelschicht herausgezogen. In dieser Doppelschicht befinden sich Perchlorat-Anionen, ClO₄⁻. Es war zu erwarten, daß diese Anionen das O 1s-XP-Spektrum dominieren. Zudem ist aufgrund des sauren Elektrolyten keine weitere stabile Sauerstoffspezies zu erwarten. In allen drei Versuchsreihen ist ein ausgeprägter Peak bei einer Bindungsenergie von $E_B = 531,8$ eV zu finden, unabhängig von der Durchführung des elektrochemischen Experimentes. Dieser Peak wird dem Sauerstoff des Perchlorats zugeordnet.

Entsprechend ist auch ein Signal in der Cl 2p-Region zu erwarten. Dabei wurde die gesamte Cl 2p-Region gemessen, um eventuelle Chloridmengen aus dem Elektrolyten bzw.

aus der Zersetzung des Perchlorats durch die Einwirkung der Röntgenstrahlung festzustellen. Die Cl 2p-Regionen, geordnet nach der Durchführung des elektrochemischen Experimentes sind in Abb. 32 gezeigt. Unabhängig von der elektrochemischen Durchführung der Experimente ist das Duplett des Perchlorats bei einer Bindungsenergie von $E_B = 207,0$ eV und die des Chlorids bei $E_B = 197,7$ eV zu finden. Eine Korrelation zu aktivem (Versuchsreihe a und c) und deaktiviertem Zustand (Versuchsreihe b) ist bei Betrachtung der Flächen der Peaks zu erkennen. Im aktiven Zustand ist das Verhältnis ClO_4^- zu Cl^- größer Eins, während im deaktivierten Zustand der Chloridpeak dominierend ist.

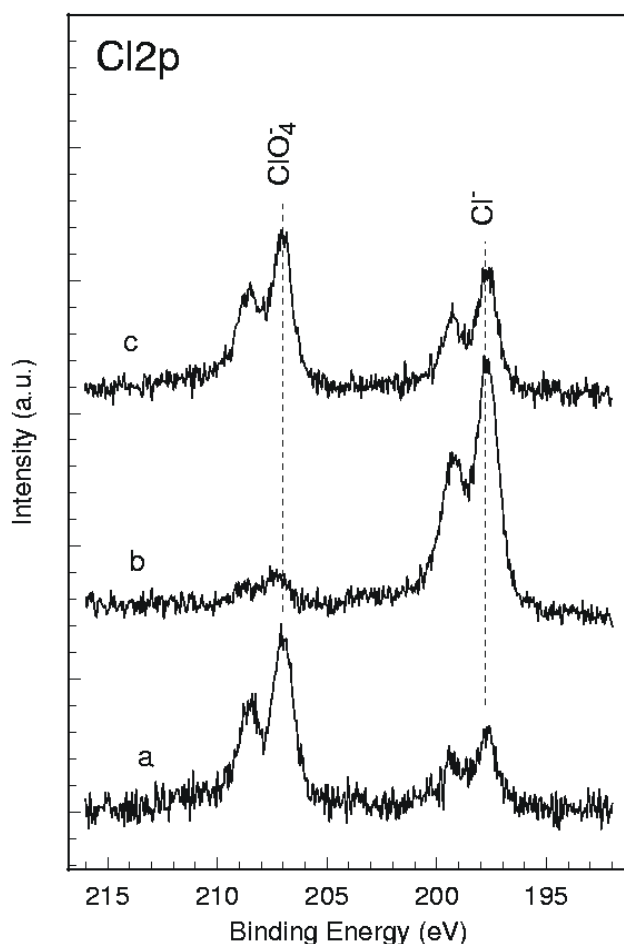


Abb. 32: Cl 2p-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂. Das Duplett bei einer Bindungsenergie von 207,0 eV entspricht dem Cl 2p-Signal von ClO_4^- , während das Signal von Chlorid bei 197,7 eV zu finden ist.

In Abb. 33 sind die entsprechenden C 1s-Spektren aufgeführt. Trotz der rigorosen Reini-

reinigungsmethode konnten kohlenstoffhaltige Spezies nicht ganz vermieden werden, und daher wurde die Verunreinigung der Elektrode durch Kohlenstoffspezies stets mit überprüft. Aufgrund der Breite des Peaks können mindestens zwei Spezies unterschieden werden. Der Hauptanteil ist dabei einfachen Kohlenwasserstoffen zuzuordnen ($E_B = 284,0$ eV). Die Schultern bei höheren Bindungsenergien deuten auf sauerstoffhaltige Kohlenstoffspezies hin.

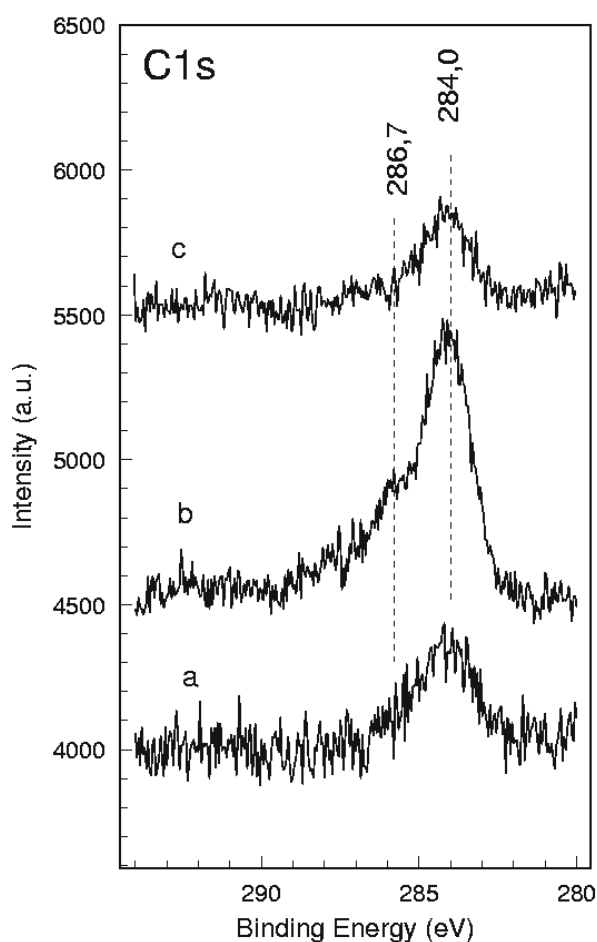


Abb. 33: C 1s-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂.

In den ersten Experimenten zeigte sich, daß Sulfat aus der Referenzelektrode (Hg/Hg₂SO₄/gesättigte K₂SO₄) oder durch die Reinigungsmethode der elektrochemischen Glasgeräte eingeschleppt wurde und auf der stark positiven Silberelektrode ($E - E_{pzc} = +0,9$ V) spezifisch adsorbierte. Die Referenzelektrode wurde gewechselt, doch wurde weiterhin zur Kontrolle die S 2p-Region gemessen. Keine bzw. geringfügigste Mengen an Sulfat, an der

Grenze der Nachweisbarkeit, konnten gemessen werden. Die gefundene Bindungsenergie des Sulfats lag dabei bei $E_B = 167,7$ eV. In Abb. 34 sind die S 2p-Spektren der Versuche, deren O 1s-, Cl 2p-, und C 1s-Spektren bereits gezeigt wurden, dargestellt. Bei diesen Versuchen konnte kein Sulfat nachgewiesen werden.

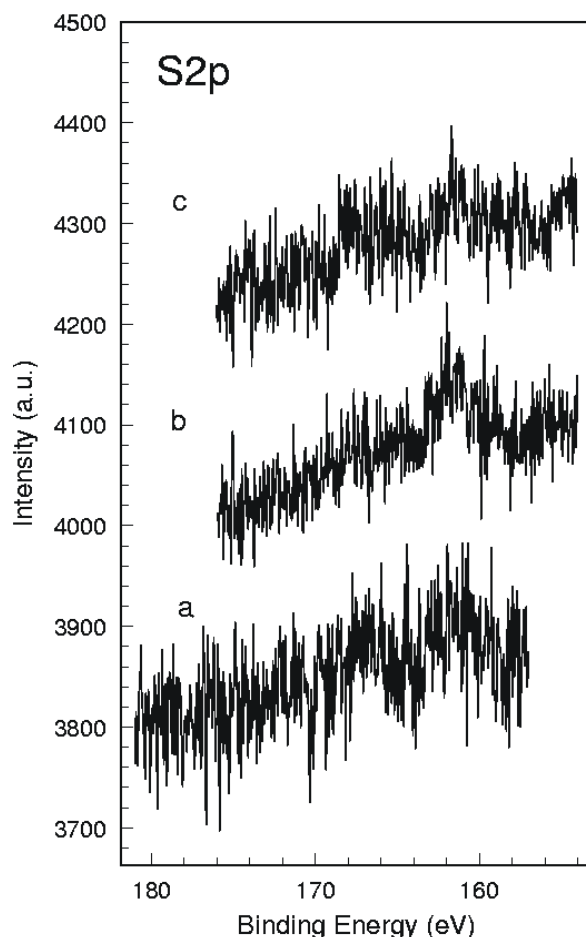


Abb. 34: S 2p-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂.

Die genauere Betrachtung und Analyse mittels Gauß-Lorentz-Funktionen der O 1s-Spektren zeigt, daß diese sehr komplex sind. Es werden mindestens vier verschiedene Peaks benötigt, um die Spektren zufriedenstellend anzupassen. Trägt man die Bedeckung des Perchlorats, die aus dem Cl 2p-Spektrum berechnet wurde, $\theta(\text{ClO}_4, \text{Cl } 2p)$ gegen die Bedeckung der vier gefitteten O 1s-Spezies auf, so ergibt sich nur für die Spezies bei einer Bindungsenergie von 531,8 eV ein Verhältnis von ungefähr 1:4, wie es die Stöchiometrie

von Cl zu O im Perchlorat verlangt (s. Abb. 35). Mit Hilfe der Auswertung der Cl 2p-Spektren können die Integrale für den O 1s-Peak des Perchlorats bestimmt und in die Analyse eingesetzt werden. Dies bedeutet, daß die Halbwertsbreite, Intensität und Position des Peaks festgelegt werden. Dies reicht aber nicht aus, um die Spektren korrekt wiederzugeben. Es stellt sich vielmehr heraus, daß unter dem Perchloratsignal im O 1s-Spektrum noch eine weitere Spezies zu finden ist. In Abb. 36 ist für jede Gruppe der elektrochemischen Experimentführung ein Beispiel des Fits gezeigt. In gestrichelter Linie ist das festgesetzte Integral des Perchloratsignals gezeigt. Mit gleicher Halbwertsbreite, Peakposition und identischem Gauß-Lorentz-Verhältnis ist ein Peak mit variabler Intensität eingesetzt, so daß die Differenz zwischen Perchlorat und dem Gesamtpeak unter $E_B = 531,8$ eV sofort ersichtlich wird. Für den Fit werden also vier Peaks verwendet. Vom Peak bei $E_B = 531,8$ eV kann dann bereits der Anteil des Perchloratsignals abgezogen werden.

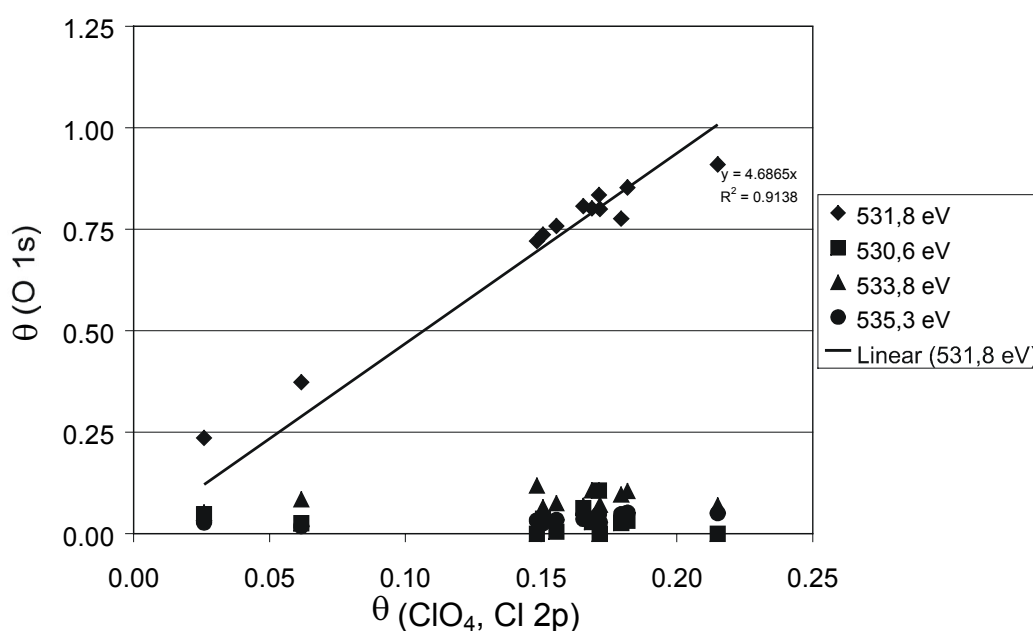


Abb. 35: Auftragung der Bedeckung des Perchlorats $\theta(\text{ClO}_4, \text{Cl } 2p)$, bestimmt aus dem Cl 2p-Signal, gegen die Bedeckungen der gefitteten O 1s-Spezies.

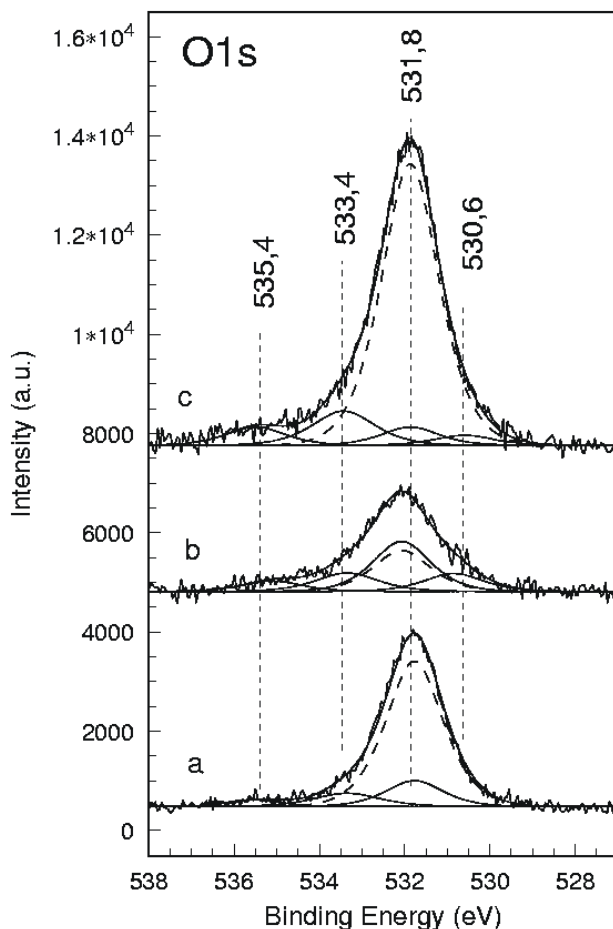


Abb. 36: Fit der O 1s-Spektren. Die gestrichelte Linie deutet den Peak an, der aus den Cl 2p-Spektren des Perchlorats für das O 1s-Signal des ClO_4^- berechnet wurde.

Bei wenigen Experimenten wurde eine geringe Menge an Sulfat im S 2p-Signal gemessen. Zur Identifizierung des Sauerstoffes des Sulfats können einige Voruntersuchungen, bei denen der Sulfatgehalt deutlich höher lag, aufgrund der in diesen Versuchen verwendeten SMSE, herangezogen werden. In Abb. 37 ist die Bedeckung, die aus dem S 2p-Signal berechnet wurde, gegen die Bedeckung der einzelnen O-Spezies, ausgenommen Perchlorat, aufgetragen. Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß eine Korrelation nur zwischen der Bedeckung des S 2p-Peaks und der Bedeckung des O 1s-Peaks bei der Bindungsenergie 530,6 eV besteht. Die Korrelation S 2p zu O 1s ist 1:4,5 und stimmt sehr gut überein mit dem erwarteten Verhältnis von Schwefel zu Sauerstoff von 1:4. Daher kann dem Sauerstoff des Sulfats die Bindungsenergie von 530,6 eV zugeordnet werden. Das Verhältnis

von 1:4,5 deutet aber auf eine weitere Spezies bei dieser Bindungsenergie hin. Die Bindungsenergie des Sulfats im S 2p- und O 1s-Spektrum ist deutlich geringer, als sie für bekannte Sulfatsalze angegeben sind. Allerdings stimmt die Differenz der Bindungsenergien des S 2p- und O 1s-Signals mit der Literatur überein. Die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien kann mit der unterschiedlichen chemischen Umgebung des Sulfats begründet werden. Im Falle der Salze ist das Sulfat von Metallionen koordiniert, während in diesen Experimenten das Sulfat auf der Oberfläche des positiv aufgeladenen Silbers adsorbiert ist.

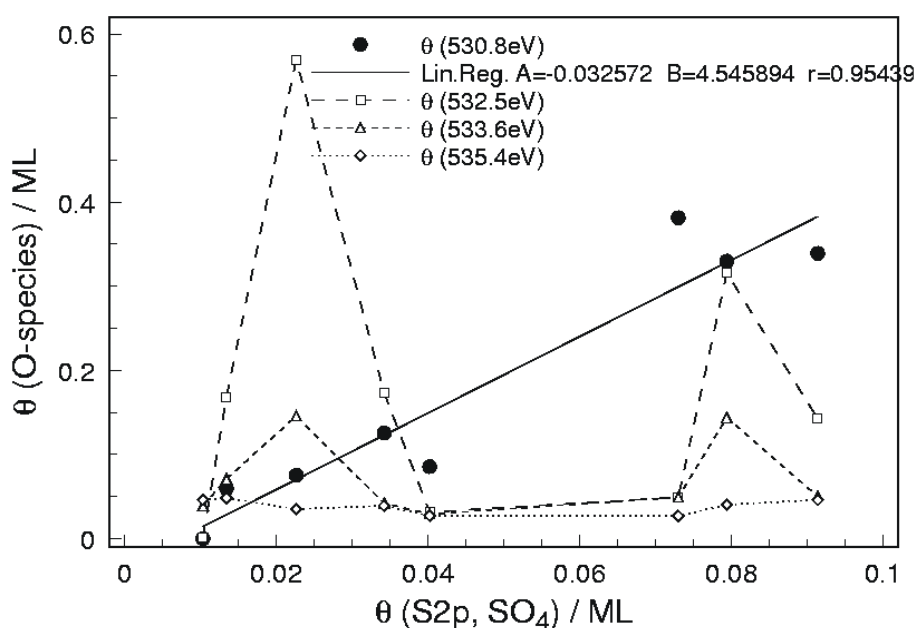


Abb. 37: Auftragung der berechneten Bedeckung θ für Sulfat aus dem zugehörigen S 2p-Signal gegen die Bedeckungen der aus dem Fit gewonnenen O 1s-Signale (ausgenommen das O 1s-Signal des Perchlorats).

Die Zuordnung und Identifizierung der anderen Sauerstoffspezies ist hingegen wesentlich schwieriger, denn trotz enormem Reinigungsaufwand und Arbeiten unter Argon-Atmosphäre in einer Glovebox sind geringe Mengen an kohlenstoffhaltigen Spezies nicht vollständig zu vermeiden. Diese erschweren die Analyse der O 1s-Spektren, da sie Carbonyl- bzw. alkoholischen Kohlenstoff enthalten. Deshalb wurden auch die C 1s-Spektren einer genaueren Analyse unterzogen. Ein typischer Fit eines C 1s-Spektrums ist in Abb. 38 dargestellt.

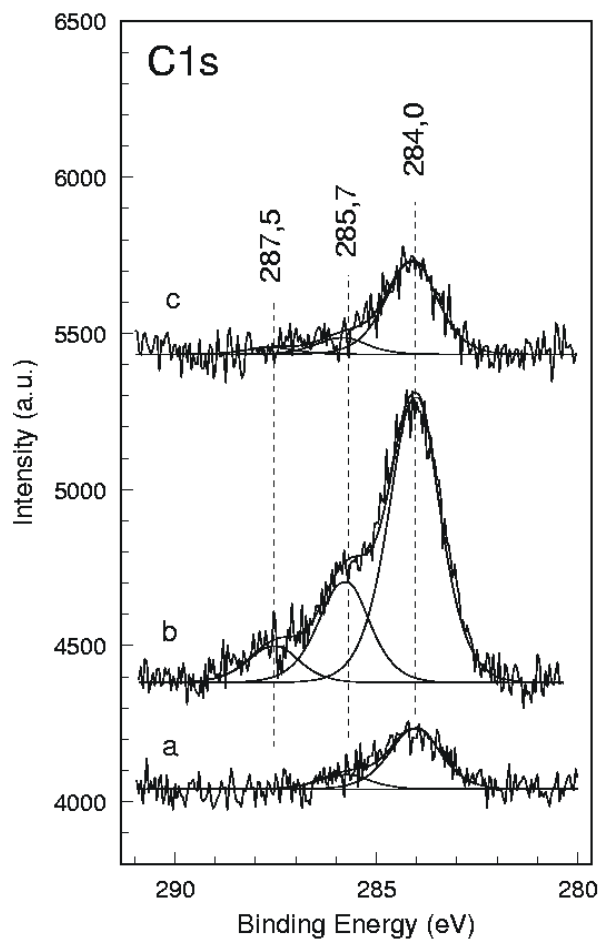


Abb. 38: Peakanalyse der C 1s-Spektren.

Die C 1s-Spektren lassen sich sehr gut mit drei Peaks anpassen. Die Literatur ist sich mit der Zuordnung der einzelnen Kohlenstoffspezies im C 1s-Spektrum sehr einig. Den Bindungsenergien von 284,0 eV, 285,7 eV und 287,5 eV kann daher einfachen Kohlenwasserstoffen, alkoholischen bzw. Carbonylkohlenstoff zugeordnet werden. Die Bindungsenergien sind allerdings um ca. 1,5 eV niedriger als die in der Literatur beschriebenen. Jedoch ist die Zuordnung der O-haltigen Kohlenstoffspezies im O 1s-Spektrum in der Literatur kontrovers, so daß eine eindeutige Zuordnung zur Zeit nicht möglich ist. Dies erschwert auch die Zuordnung der anderen O 1s-Spezies. Aus der Tabelle 4 kann man nur mögliche Kandidaten benennen.

Tabelle 4: O 1s-Peaks aus der Literatur

Spezies	E_B O 1s (eV)	Probe	Beschreibung	Literatur
O_{ads}	528,1–528,3	Ag(110)	nukleophiler oder ionischer atomarer Sauerstoff; adsorbiert auf der Oberfläche	92
	528,2	Ag(111)		93
	528,3	Ag ₂ CO ₃	chemisorbiert	94
	528,4	Ag-Folie		95, 96
Ag ₂ O	528,8	Ag ₂ O	Oxid	97, 98
	528,9	Ag-Folie		99
	529,6	Ag(110)		100
	529,5	Ag(pc)		101-103
$O_{ads}^{\delta-}$	529,5	Ag ₂ O	Ag ₂ O ähnliches Oberflächenoxid	71, 75, 90
O_{α}	529 ± 0,4	Ag-Folie	elektrophiler oder kovalenter Sauerstoff; adsorbiert auf der Oberfläche	104
	530,4	Ag(111)		105, 106
	530,5	Ag-Folie		95, 107
O_{γ}	529,0	Ag(111)	ungewöhnliche zweidimensionale Phase von Ag ₂ O, eingelagert in den Silberschichten	105, 106
$O_{2,ads}$	529,3	Ag(110)	molekular adsorbierter Sauerstoff	92
	≈ 532	Ag-Folie		104
	532,0–532,5	Ag(110)		108
CO _{3,ads}	529,9	Ag(110)	adsorbiert auf der Oberfläche	92
	529,9	Ag(111)		92
	530,0	Ag-Folie		109
	530,5	Ag-Folie		107
Ag ₂ CO ₃	530,2	Ag ₂ CO ₃	Carbonat	94
O_{β}	530,0	Ag(110)	im Festkörper gelöst	108
	530,3	Ag(111)		105, 106
	530,7	Ag(111)		71, 75, 90
	≈531,0	Ag ₂ O		97, 98
Na ₂ SO ₄	531,2	Na ₂ SO ₄	Sulfat	110
–C=O	531,4	Carbonylgruppen		111
OH _{ads}	531,6	Ag(111)	adsorbiert auf der Oberfläche	71, 75, 90
	531,7	Ag(110)		108
	≈531	Ag(pc)		101–103
ClO ₄	533,0	Ag(pc)		101
OH _{bulk}	532,8	Ag(111)	im Festkörper gelöst (eingelagert)	71, 75, 90
H ₂ O	533,0	Ag(pc)	adsorbiert auf der Oberfläche	101–103, 112
	533,5	Ag(110)		108
–C–OH	533,0			111
COO [–]	534,4			111

Es soll hier nur auf den Restpeak bei $E_B = 531,7$ eV eingegangen werden. Darunter wird sich wahrscheinlich OH_{ad} verbergen. Bei 533,4 eV könnte es sich eventuell um Wasser

handeln, das auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist. Allerdings ist dies in der Literatur strittig. Es handelt sich dabei auf jeden Fall nicht um die Hydrathülle von Perchlorat, denn Stuve et al.¹¹³ zeigten in sogenannten Non-situ-Experimenten, in denen die Doppelschicht im UHV durch Adsorption von Elektrolytspezies (Lösungsmittel, Ionen und neutrale Spezies) simuliert wird, die Desorption des Hydratwassers von ClO₄⁻ bei 180° K.

In Tabelle 5 sind die experimentell gefundenen Spezies zusammengefaßt und, wenn möglich, Bindungsenergien zugeordnet.

Tabelle 5: Experimentell bestimmte Bindungsenergien (BE) und Zuordnung

BE (eV)	O 1s	Cl 2p	BE (eV)	S 2p	BE (eV)	C 1s	BE (eV)
530,6 ± 0,2*	SO ₄ ²⁻ _{,ads}			SO ₄ ²⁻ _{,ads}	167,7	C-OH	285,7 ± 0,1
531,7 ± 0,1	ClO ₄ ⁻ _{,ads}	ClO ₄ ⁻ _{,ads}	207,0 ± 0,1			C=O	287,5 ± 0,1
531,7 ± 0,1	OH _{ad}						
533,4 ± 0,1							
535,4 ± 0,2							
		Cl ⁻	197,6 ± 0,1				

* Standardabweichung

Bereits aus den elektrochemischen Experimenten war bekannt, daß eine reine Silberoberfläche, beispielsweise erzeugt durch elektrochemische Abscheidung von Ag⁺-Ionen aus der Lösung, besonders aktiv ist und daß spezifisch adsorbierende Anionen wie Cl⁻ und SO₄²⁻ die Oberfläche der Silberelektrode vergiften und die autokatalytische Reduktion von H₂O₂ verhindern. Dies wird bestätigt bei der Auswertung der Bedeckungen an Cl⁻ (θ_{Cl}) und C (θ_C). In Abb. 39 und Abb. 40 sind die Bedeckungen an Kohlenstoff und an Chlorid in

Monolagen (ML) graphisch aufgetragen gegen die elektrochemische Versuchsdurchführung.

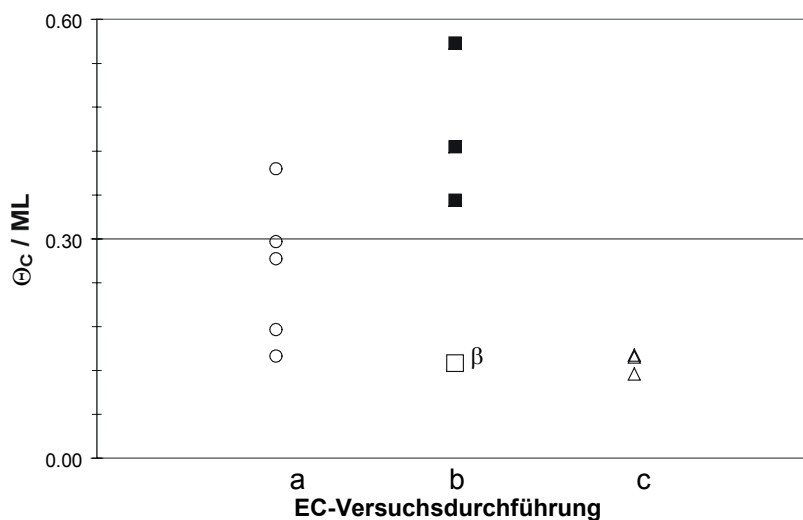


Abb. 39: Auftragung der Bedeckung an Kohlenstoff gegen die elektrochemischen Versuchsreihen.

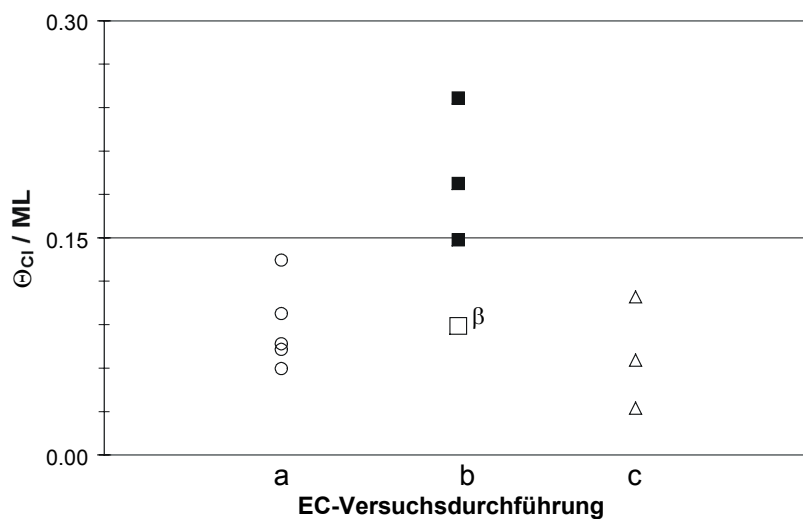


Abb. 40: Auftragung der Bedeckung an Chlorid gegen die elektrochemischen Versuchsreihen.

In der Versuchsreihe b war die Elektrode deaktiviert bei dem Herausziehen aus dem Elektrolyten, dies spiegelt sich in den Abbildungen wider. Die Werte der Bedeckungen an Chlorid und Kohlenstoff dieser Versuchsreihe sind besonders hoch. Es findet sich eine

erhöhte Bedeckung an Verunreinigungen der Elektrode. Im Falle der Versuchsreihen a und c, deren Elektroden im aktiven Zustand herausgenommen worden waren, findet sich hingegen nur eine geringe Bedeckung an Verunreinigung. Die Aufmerksamkeit soll hier auf den mit β in Abb. 39 und Abb. 40 gekennzeichneten Versuch gelenkt werden. Obwohl die Elektrode durch die Versuchsführung im deaktivierten Zustand hätte herausgezogen werden müssen, war dies nicht der Fall. Der Strom fiel während der Messung nicht ab, sondern blieb konstant und damit die Elektrode durchgehend aktiv. Dies ist nicht durch die Elektrochemie allein zu erklären. Den Grund kann man aber eindeutig den XPS-Daten entnehmen. Während des Versuches blieb die Bedeckung an Kohlenstoff und Chlorid sehr gering; es trat keine Vergiftung der Elektrodenoberfläche ein.

Aufgrund der Komplexität des O 1s-Spektrums konnten die einzelnen O-Spezies nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Dennoch ist es interessant zu erfahren, ob die Verunreinigung durch Kohlenstoff und Chlorid sich auf die O-Spezies auswirken, denn nach dem angenommenen Modell wirkt adsorbiertes OH autokatalytisch. Die Frage ist also, ob auch ein Unterschied im Sauerstoffspektrum zwischen aktiver und deaktivierter Elektrode zu erkennen ist. Als Referenz eignet sich daher die Gegenüberstellung der Bedeckung an Restsauerstoff gegenüber der Bedeckung an Chlorid. Der Restsauerstoff berechnet sich dabei nach folgender Gl. (100):

$$\theta_{O_{rest,1}} = \theta_{O_{1s,ges}} - 4\theta_{ClO_4^-, Cl_{2p}} - 4\theta_{SO_4^{2-}, S_{2p}} - \theta_{285,7} - \theta_{287,5} \quad (100)$$

Trägt man nun die Bedeckung an Restsauerstoff, θ_{rest} , gegen die Bedeckung an Chlorid, θ_{Cl} auf, so ergibt sich das in Abb. 41 dargestellte Bild.

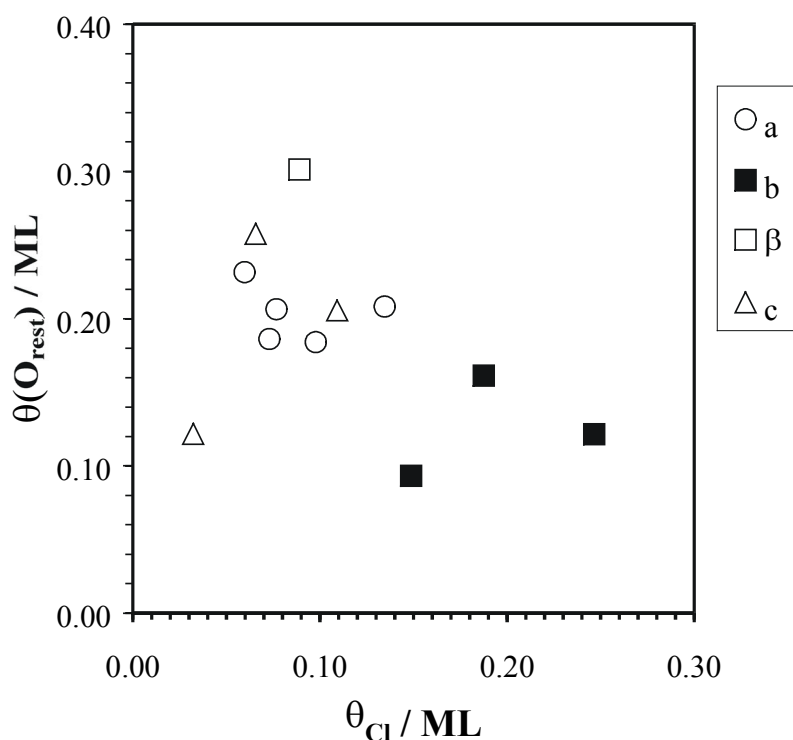


Abb. 41: Restsauerstoff als Funktion der Bedeckung an Chlorid.

Die ausgefüllten Symbole im Diagramm stellen dabei die deaktivierten Versuche dar, während im Falle der nicht ausgefüllten Symbole die Elektrode im aktiven Zustand herausgezogen wurde. Zu erkennen ist, daß oberhalb einer Chloridbedeckung von $\theta_{Cl} \geq 0,15 \text{ ML}$ die Elektrode deaktiviert war und der Restsauerstoffgehalt gering ist im Vergleich zu den aktiven Versuchsreihen. Die im aktiven Zustand herausgezogenen Elektroden zeigen einen höheren Anteil an Restsauerstoff und eine geringe Verunreinigung an Chlorid. Dieser Zusammenhang, geringe Chloridmengen und höherer Restsauerstoff, ist besonders deutlich bei dem mit b)* gekennzeichneten Versuch. Nach der Versuchsdurchführung wäre zu erwarten gewesen, daß die Elektrode in ihrem deaktivierten Zustand herausgenommen wurde. Dies war aber nicht der Fall. Der Grund wurde im XPS gefunden. Die Elektrode weist eine geringe Bedeckung an Chlorid auf und einen hohen Restsauerstoffgehalt.

Tabelle 6: Zusammenfassende Tabelle der elektrochemischen Versuche und der XPS-Daten

Elektrochemie			Ex-situ-XPS					
Exp.	Versuch	Aktivität		$\theta(O_{rest,1})$ / ML	$\theta(O_{rest,2})$ / ML	$\theta(ClO_4^-)$ / ML	$\theta(Cl^-)$ / ML	$\theta(C)$ / ML
a	5 min ohne Rühren	ja	Mittelwert	0,20	0,15	0,16	0,09	0,26
			Stdab	0,02	0,02	0,01	0,03	0,1
b	5 min mit Rühren	nein	Mittelwert	0,13	0,07	0,08	0,19	0,45
			Stdab	0,03	0,05	0,06	0,05	0,11
c, β	0 min mit Rühren	ja	Mittelwert	0,22	0,15	0,19	0,07	0,13
			Stdab	0,08	0,06	0,06	0,03	0,01

Die Daten der Versuchsreihen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Elektrode im Versuch β wurde noch im aktiven Zustand herausgezogen; daher wurde sie in der Auswertung der Versuchsreihe c zugeordnet, denn in beiden Versuchsreihen wurde der Elektrolyt gerührt. Aufgeführt sind die einzelnen Versuche, die Mittelwerte und ihre Standardabweichung, die Versuchsdurchführung, der Zustand der Elektrode beim Herausziehen und die Bedeckungen in ML an Kohlenstoff, Chlorid, Perchlorat im Cl 2p-Spektrum und zwei unterschiedlich berechnete Restsauerstoffgehalte. Dabei ist $O_{rest,1}$ der nach der Gl. (100) berechnete Wert. Und mit $O_{rest,2}$ werden zusätzlich der Gesamtpeak unter 530,6 eV und der Peak bei 535,4 eV abgezogen (Gl. (101)), denn diese Peaks sind vermutlich Carbonate aus der Glovebox bzw. shake ups, verursacht durch die Doppelbindung im Perchlorat.

$$\theta_{O_{rest,2}} = \theta_{O_{1s, ges}} - 4\theta_{ClO_4^-, Cl_{2p}} - \theta_{530,6} - \theta_{535,4} - \theta_{285,7} - \theta_{287,5} \quad (101)$$

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, daß im Falle einer aktiven Elektrode die Bedeckungen an Chlorid und Kohlenstoff niedrig sind im Vergleich zur deaktivierten

Elektrode. Des Weiteren aber sind der Bedeckungsgrad an Perchlorat und Restsauerstoff höher im Falle der aktiven Elektrode. Der erhöhte Bedeckungsanteil an Restsauerstoff im aktiven Fall ist auch noch zu erkennen, wenn man davon ausgeht, daß die Spezies bei 530,6 eV bzw. 535,4 eV keinen Anteil daran haben und nicht in der Elektrochemie gebildet wurden. Selbst wenn also die Annahmen für den Restsauerstoff restriktiver angesetzt werden, bleibt ein Unterschied zwischen aktiver und deaktivierter Elektrode erkennbar. Die Spezies, die dafür in Frage kommen, sind dabei OH_{ad} bei $E_B = 531,8$ eV und eine weitere bisher nicht identifizierbare Spezies bei $E_B = 533,4$ eV. Beide Peaks können nicht durch die O-haltigen organischen Verbindungen vollständig erklärt werden. Dafür ist ihr Anteil zu gering, um beide vollständig eliminieren zu können.

5.2 Diskussion

Die elektrokatalytische Reduktion von 1 mM H₂O₂ an Ag(111) in 10 mM HClO₄ zeigt das gleiche Verhalten wie an polykristallinem Silber. Die „normale“ Reduktion von H₂O₂ erfolgt bei Potentialen kleiner -0,5 V, während die autokatalytische Reduktion von H₂O₂ positiv -0,35 V erfolgt. Infolge der rigorosen Reinigungsmaßnahmen und des Arbeitens in der Glovebox kann die autokatalytische Reduktion in den Strom-Spannungs-Kurven immer beobachtet werden. Daher ist der Begriff „inaktiv“ nicht mehr korrekt. Die Deaktivierung der autokatalytischen Reaktion erfolgt nach 15 Minuten, wenn die Messungen bei konstantem Potential im ungerührten Elektrolyt durchgeführt werden. Wird der Elektrolyt gerührt, so erfolgt die vollständige Deaktivierung bereits nach ca. 5 Minuten. Die Deaktivierung ist reversibel und kann durch negative Polarisierung der Elektrode wieder rückgängig gemacht werden. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der Daten aus den Ex-situ-XPS-Messungen erklärt werden.

Es war vermutet worden, daß möglicherweise eine deaktivierende O-Spezies im Zuge der autokatalytischen Reduktion gebildet wird. Dann wäre zu erwarten gewesen, daß die Elektrode im deaktivierten Zustand einen Überschuß an O-Spezies im O 1s-Spektrum zeigen würde im Vergleich zum aktiven Zustand. Genau das Gegenteil ist der Fall, die aktiven Elektroden weisen einen größeren Anteil an Sauerstoffspezies vor, wie der Tabelle 6 zu

entnehmen ist. Daraus kann geschlossen werden, daß keine weiteren deaktivierenden Spezies durch die Reaktion des H₂O₂ gebildet werden. Vielmehr scheint dies die Annahme einer O-haltigen autokatalytisch aktiven Spezies zu bestätigen. Bedauerlicherweise kann nicht geklärt werden, um welche Spezies es sich handelt, da die Zuordnung der O-haltigen Kohlenstoff-Spezies nicht eindeutig möglich ist. Aber es kann angenommen werden, daß unter dem Perchloratsignal im O 1s-Spektrum OH_{ad} verborgen ist. Doch kann die Konzentration für den aktiven bzw. deaktivierten Zustand nicht ermittelt werden.

Bekannt war, daß die autokatalytische Reduktion des H₂O₂ durch Zugabe von spezifisch adsorbierenden Anionen wie Sulfat und Chlorid verhindert wird und besonders ausgeprägt ist bei frisch abgeschiedenem Silber aus dem Elektrolyten. Die Ergebnisse der Ex-situ-XPS-Untersuchungen stimmen damit überein, daß eine saubere Elektrodenoberfläche für die autokatalytische Reaktion nötig ist. Verantwortlich für eine Deaktivierung der Autokatalyse sind organische Moleküle sowie geringe Mengen Chlorid. Die organischen Moleküle kommen dabei von der Grenzfläche Elektrolyt/Gasphase. Die Meniskuselektrode ist deshalb sehr empfindlich auf diese Art der Verunreinigung, die durch Rühren des Elektrolyten verstärkt wird. Es zeigte sich in den Experimenten, daß die Kohlenstoffspezies auf ein vernünftiges Maß reduziert werden können, wenn die Experimentierdauer auf ein Mindestmaß beschränkt wird. Übrig bleibt dann als deaktivierende Spezies das Chlorid, das aus der Perchlorsäure stammen muß.

Hecht et al.¹¹² untersuchten die Doppelschicht von polykristallinem Silber in sauren Chloridlösungen mit XPS. Sie berechneten die maximal zu erwartende Oberflächenkonzentration an Chlorid, mit $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$, zu $\Gamma_{\text{calc,Cl}^-} = 1,46 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$, und fanden experimentell $\Gamma_{\text{exp,Cl}^-} = 1,4 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei einem Potential von ca. $-0,25 \text{ V}$, also eine nahezu hundertprozentige Bedeckung an Chlorid. Vergleicht man nun die in diesen Experimenten gefundenen Chloridmengen, so ist schon eine Bedeckung von $\Gamma_{\text{exp,Cl}^-} = 0,46 \pm 0,13 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ausreichend, um die Elektrode zu deaktivieren. Dies entspricht $31,8 \pm 9,0 \%$ der maximal möglichen Bedeckung ($20,3 \pm 5,6 \%$ bezogen auf eine Monolage Silber). Die Aktivität blieb hingegen bei $\Gamma_{\text{exp,Cl}^-} = 0,18 \pm 0,08 \text{ nmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ erhalten, also bei $12,0 \pm 5,0 \%$ der maximal möglichen Bedeckung ($7,7 \pm 3,4 \%$ einer Monolage Silber). Dies zeigt die große Empfindlichkeit der autokatalytischen Reduktion von H₂O₂ auf Verunreinigungen durch Chlorid und erklärt auch, warum eine durch Chlorid deaktivierte Elektrode durch negative Polarisierung wieder autokatalytisch aktiv wird. Denn bei nega-

tiven Potentialen wird die Elektrode durch Desorption von Chlorid gereinigt.

6 EIS-Studie der autokatalytischen H₂O₂-Reduktion an Ag

6.1 Kinetische Analyse der Elektrodenimpedanz des Systems Ag/H₂O₂/HClO₄

Nachdem die Grundlagen in Kapitel 2.4.2 für die kinetische Analyse der Impedanz erläutert worden sind, kann nun die Impedanz für die autokatalytische Reduktion des Wasserstoffperoxids an Silber berechnet werden.

Flätgen et al.³⁴ entwickelten aus den Gl. (5), (6) und (7) (Kapitel 1.2) die folgenden Ausdrücke für die zeitliche Änderung des relativen Bedeckungsgrades θ und des Reduktionsstroms I von H₂O₂:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 A c (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} - k_2 A \theta e^{-\alpha_2 f E} + k_a A c \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E}, \quad (102)$$

$$I = -2 A^2 Q_M c \left(k_1 (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} + k_a \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E} \right) \quad (103)$$

mit A = Elektrodenoberfläche, $f = F \cdot R^{-1} \cdot T^{-1} = 38,92 \text{ V}^{-1}$, $Q_M = 1 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$, $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ($\equiv 0,02 \text{ mol l}^{-1}$) H₂O₂, k_1 , k_a ($\text{cm s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), k_2 ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) = Geschwindigkeitskonstanten und bzw. α_1 , α_2 und α_a Ladungstransfer-Koeffizienten, wobei der Index 1 auf die „normale“ Reduktion, der Index a auf die autokatalytische Reduktion und der Index 2 auf die Reduktion von OH_{ad} hinweisen.

Die zeitliche Änderung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche erfolgt durch Reduktion und Diffusion aus dem Elektrolyten:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \frac{I}{F A} + 2 D \frac{c_b - c}{\delta^2} \quad (104)$$

Nun können die einzelnen partiellen Ableitungen für die Impedanz mit Hilfe der Gl. (102) und (103) berechnet werden, daraus ergibt sich:

$$m_a = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c} = A \left(-\alpha_1 f k_1 c (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} + \alpha_2 f k_2 \theta e^{-\alpha_2 f E} - \alpha_a f k_a c \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E} \right), \quad (105)$$

$$m_b = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c} = A \left(-k_1 c e^{-\alpha_1 f E} - k_2 e^{-\alpha_2 f E} + k_a c (1-2\theta) e^{-\alpha_a f E} \right), \quad (106)$$

$$m_c = \left(\frac{\partial \dot{\theta}}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta} = A \left(k_1 (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} + k_a \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E} \right), \quad (107)$$

$$m_d = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{ss, \theta, c} = -2 A^2 Q_M c \left(-\alpha_1 f k_1 (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} - \alpha_a f k_a \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E} \right), \quad (108)$$

$$m_e = \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{ss, E, c} = 2 A^2 Q_M c \left(k_1 e^{-\alpha_1 f E} - k_a (1-2\theta) e^{-\alpha_a f E} \right), \quad (109)$$

$$m_f = \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_{ss, E, \theta} = -2 A^2 Q_M \left(k_1 (1-\theta) e^{-\alpha_1 f E} + k_a \theta (1-\theta) e^{-\alpha_a f E} \right). \quad (110)$$

Aus den Gl. (102), (103) und (104) kann nun der stationäre Zustand des relativen Bedeckungsgrades θ in Abhängigkeit vom Potential bestimmt werden. Daraus ergibt sich eine kubische Funktion (Gl. (111)) mit drei reellen Lösungen, von denen zwei keinen physikalischen Sinn haben, da die eine zu negativen Werten der Bedeckung θ und die andere zu Werten der Bedeckung θ größer Eins führen. Der relative Bedeckungsgrad ist aber für $0 \leq \theta \leq 1$ definiert.

$$\begin{aligned} \theta^3 &+ \left[\frac{k_1}{k_a} e^{(\alpha_a - \alpha_1) f E} - 1 - \frac{c_b D F}{2 A Q_M \delta k_2} e^{\alpha_2 f E} \right] \theta^2 \\ &+ \left[\left(1 - \frac{k_1}{k_a} e^{(\alpha_a - \alpha_1) f E} \right) \frac{c_b D F}{2 A Q_M \delta k_2} e^{\alpha_2 f E} - \frac{k_1}{k_a} e^{(\alpha_a - \alpha_1) f E} - \frac{D F}{2 A Q_M \delta k_2} e^{\alpha_2 f E} \right] \theta \\ &+ \frac{c_b D F k_1}{2 A Q_M \delta k_2 k_a} e^{(\alpha_2 - \alpha_1 + \alpha_a) f E} = 0 \quad (111) \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der einzelnen partiellen Ableitungen, der stationären Lösung für den Be-

deckungsgrad und der stationären Konzentration c_{ss} an der Elektrodenoberfläche erhält man den gewünschten Ausdruck der Faradayschen Impedanz Z_F nach Gl. (80) für die normale und die autokatalytische Reduktion von Wasserstoffperoxid. Die Gesamtimpedanz Z berechnet sich dann nach Gl. (82).

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Abb. 42 zeigt das Impedanzspektrum einer polykristallinen Silberelektrode in der oben angegebenen Lösung bei einem Potential von $-0,20$ V und einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. Der Vergleich mit den zyklischen Strom-Spannungs-Kurven der Abb. 22 zeigt, daß dieses Meßpotential im Bereich des NDR liegt. Im oberen Teil der Abb. 42 wird ein Bode-Plot dargestellt, während im unteren Teil eine Nyquist-Repräsentation gezeigt wird. Im letzteren Falle ist bei hohen Frequenzen zu erkennen, daß die Impedanz die positive Realachse erreicht. Dieser Wert entspricht dem Lösungswiderstand R_s . Mit abnehmender Frequenz bildet sich in der negativen Z'' -Region ein Halbkreis aus. Dieser Halbkreis schneidet dann die negative Realachse, wobei die Phasenverschiebung (s. Bode-Plot) einen Sprung von -180° nach $+180^\circ$ vollzieht. Mit weiter abnehmender Frequenz deutet sich die Ausbildung eines zweiten Halbkreises an, der die negative Realachse bei einem größeren negativen Wert schneidet.

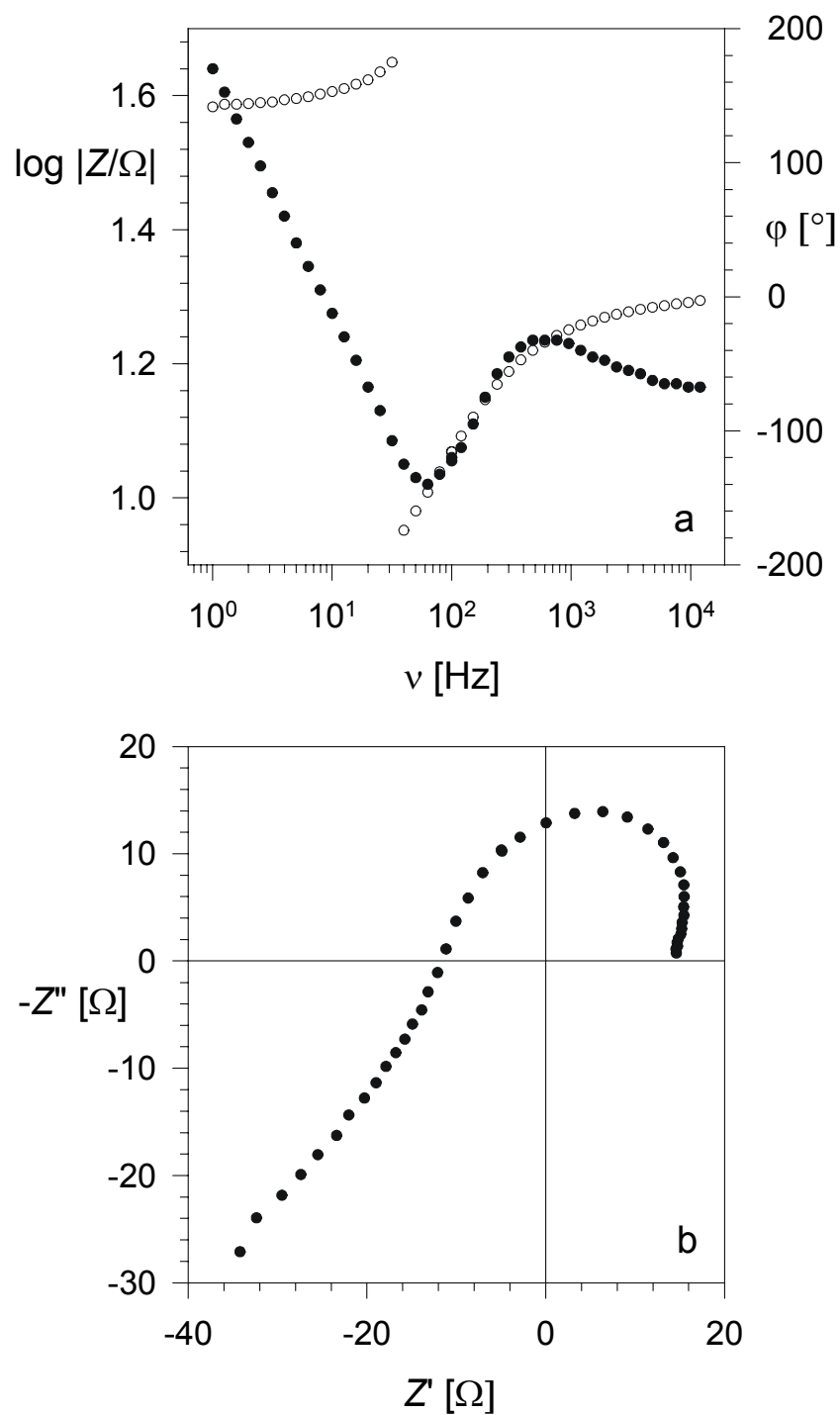


Abb. 42: Impedanzspektrum von Ag(pc)/0,02 M H₂O₂/0,1 M HClO₄ bei $E_{SMSE} = -0,20$ V und einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm; a) Bode-Plot, volle Kreise zeigen den Betrag der Impedanz Z an, während die leeren Kreise die Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz zeigen; b) Nyquist-Plot (Zahlen geben die Frequenz ν an).

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Impedanzen von den einzelnen Parametern in der

Nyquist-Repräsentation dargestellt. Abb. 43 präsentiert ein Diagramm für verschiedene Potentiale im Bereich des NDR für eine Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. Der erste Halbkreis nimmt bei positiver werdenden Potentialen von $-0,30$ zu $-0,20$ V ab und ebenso der Schnittpunkt mit der negativen Realachse. Für noch positivere Potentiale nehmen der Halbkreis und der Schnittpunkt mit der negativen Realachse wieder zu. Die Impedanz durchläuft also ein Minimum in ihrer Potentialabhängigkeit.

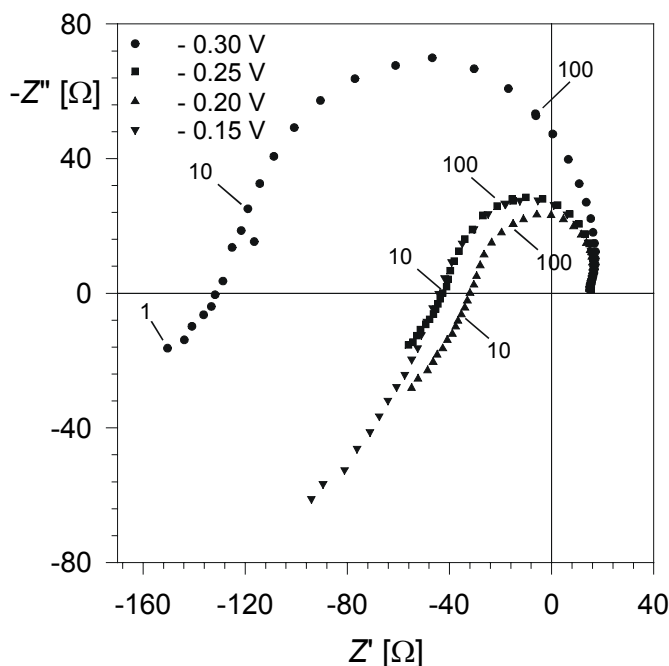


Abb. 43: Impedanz für verschiedene Potentiale im Bereich der autokatalytischen Reduktion von $0,02$ M H₂O₂ in $0,1$ M HClO₄ an Ag(pc) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.)

In Abb. 44 werden die Impedanzen bei einem Potential von $-0,20$ V für drei verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten dargestellt. Der Schnittpunkt mit der negativen Realachse nähert sich dem Ursprung mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit, während der Schnittpunkt mit der positiven Realachse konstant bleibt. Dies ist auch zu erwarten, da der Schnittpunkt mit der positiven Realachse den Elektrolytwiderstand zwischen Haber-Luggin-Kapillare und Arbeitselektrode wiedergibt. Die gleichen Phänomene, dargestellt in Abb. 45, sind auch zu beobachten für eine $0,01$ M H₂O₂- und $0,1$ M HClO₄-Lösung bei einem Potential von $-0,15$ V.

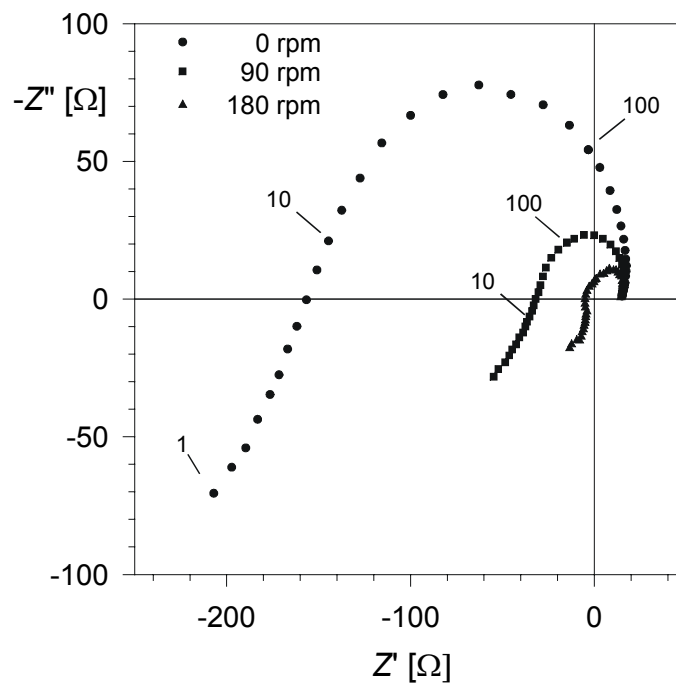


Abb. 44: Vergleich der Impedanzen des Systems Ag(pc)/0,02 M H₂O₂/0,1 M HClO₄ für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten bei einem Potential von $E_{SMSE} = -0,20$ V. (Zahlen geben die Frequenz ν an.)

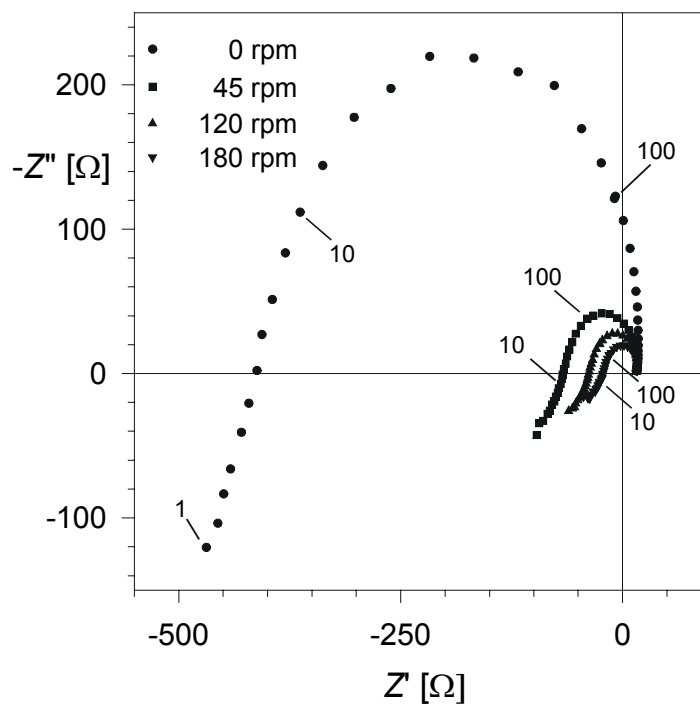


Abb. 45: Abhängigkeit der Impedanz von der Rotationsgeschwindigkeit für $c_b = 0,01$ M H₂O₂ bei einem Potential von $E_{SMSE} = -0,15$ V. (Zahlen geben die Frequenz ν an.)

Wird die Ausgangskonzentration c_b variiert, so erhält man für gleiche Rotationsgeschwindigkeit und Potential folgende Abhängigkeit. Mit zunehmender Konzentration c_b wandert der Schnittpunkt mit der negativen Realachse zum Ursprung, während auch hier der Schnittpunkt mit der positiven Realachse sich konstant verhält (s. Abb. 46). Im Falle der höchsten Ausgangskonzentration $c_b = 0,02$ M schneidet die Impedanz fast den Ursprung.

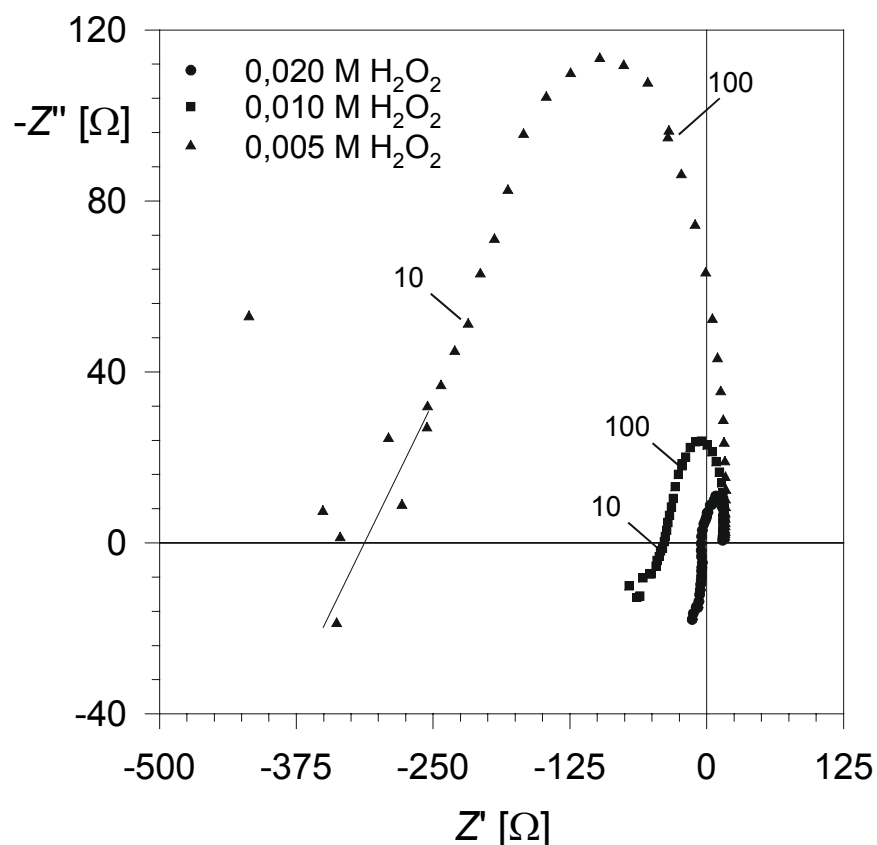


Abb. 46: Konzentrationsabhängigkeit der Impedanz der autokatalytischen Reduktion von 0,02 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc). (Zahlen geben die Frequenz ν an.) Alle Impedanzen wurden bei einem Potential von $E_{SMSE} = -0,20$ V und einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 rpm aufgenommen. (Die Streuung einiger Meßpunkte der Impedanz im niedrig frequenten Bereich stammt von einer geringen Variation in der Rotationsgeschwindigkeit.)

6.2.2 Ergebnisse der Simulation

Nun werden die Ergebnisse der Simulation der stationären Strom-Spannungs-Kurven und der Impedanzspektren für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, Ausgangskonzentrationen an H₂O₂ und Potentiale im Bereich des NDR gezeigt. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ und der stationären Konzentration an H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche, c_{ss} , gezeigt. Diese sind durch Experimente nicht zugänglich.

Für die Simulationen wurden folgende Daten verwendet:

- Konstanten: Diffusionskoeffizient von H₂O₂ $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $f = F \cdot R^{-1} \cdot T^{-1} = 38,92 \text{ V}^{-1}$, kinematische Viskosität des Wassers $\nu = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
- Gemessene Eigenschaften des Systems: Differentielle Doppelschichtkapazität von polykristallinem Silber $C_d = 4 \cdot 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$, Elektrolytwiderstand zwischen Elektrodenoberfläche und Haber-Luggin-Kapillare $R_s = 17 \Omega$, Oberfläche der Elektrode $A = 0,28 \text{ cm}^2$, $c_b = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$, wenn nicht anderweitig erwähnt,
- kinetische Konstanten, aus Ref. 34: Ladungsdichte einer Monolage von OH⁻ $Q_M = 1 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$, $k_1 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $k_2 = 30 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_a = 1 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\alpha_1 = 0,25$, $\alpha_2 = 0,5$, $\alpha_a = 0,4$.

In Abb. 47a sind die simulierten stationären Strom-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit dargestellt. Die dazu gehörigen Oberflächenbedeckungsgrade von OH_{ad} und die stationären Konzentrationen von H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche, c_{ss} , in Abhängigkeit vom Potential, sind in Abb. 47 bzw. der Abb. 47c gezeigt. Die Simulationen geben die normale Wasserstoffperoxid-Reduktion bei negativen Potentialen, $E_{SMSE} < -0,60 \text{ V}$, korrekt wieder. Bei positiveren Potentialen, $E_{SMSE} > -0,50 \text{ V}$, steigt der kathodische Reduktionsstrom mit steigendem Potential (NDR) an. Dies ist der Bereich der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid. Die Oberflächenbedeckung steigt ebenfalls in diesem Bereich an. Abb. 48 zeigt einen Ausschnitt aus der Abb. 47b, und zwar wurde der Potentialbereich mit dem beginnenden NDR vergrößert. Es ist deutlich zu erkennen, daß die autokatalytische Reaktion schon bei geringen Bedeckungen einsetzt.

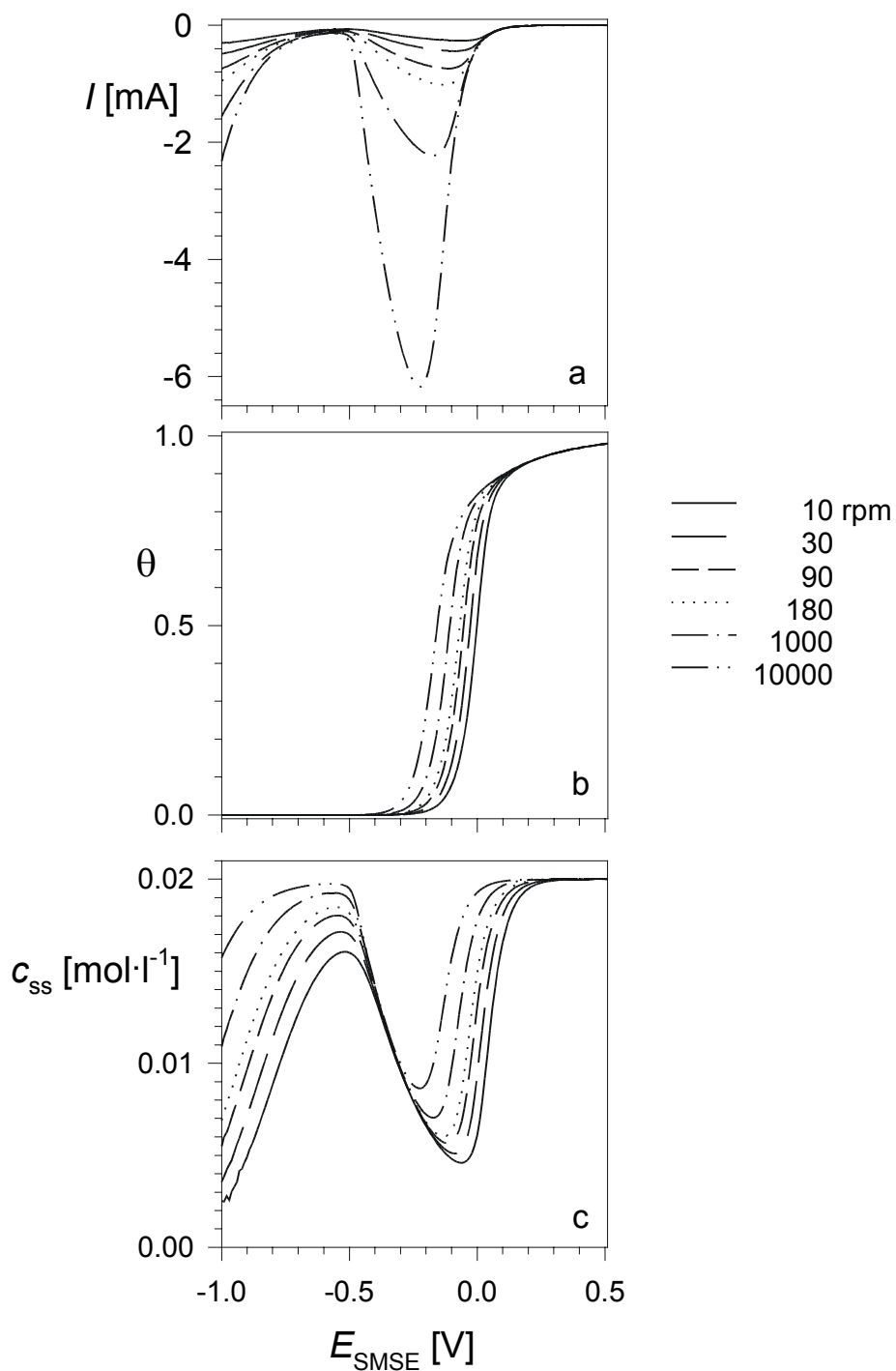


Abb. 47: Simulation des stationären Zustandes mit den im Text angegebenen Parametern für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten. a) Stationäre Strom-Spannungs-Kurve (der IR -Abfall wurde hier nicht berücksichtigt, also $R_s = 0$); b) relative Oberflächenbedeckung θ , c) stationäre Konzentration c_{ss} an der Elektrodenoberfläche.

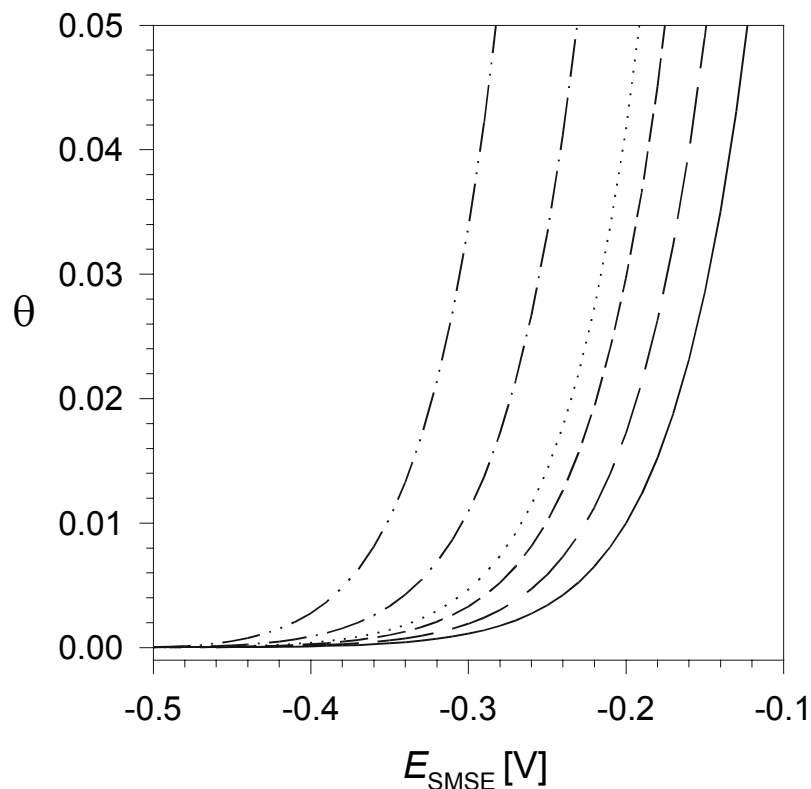


Abb. 48: Vergrößerung der Abb. 47b im Potentialbereich, wo der NDR beginnt.

Die stationären Ströme der normalen und der autokatalytischen Reaktion steigen mit steigender Rotationsgeschwindigkeit, während das Strommaximum der autokatalytischen Reaktion und der Anstieg des Oberflächenbedeckungsgrades sich zu negativeren Potentialen verschieben.

Von großem Interesse ist die Konzentration c_{ss} von H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche. Diese Größe ist nicht meßbar und kann daher nur durch die Simulationsrechnung bestimmt werden. Die Kenntnis über sie ist wichtig für das Verstehen der Impedanzspektren, da die Bedeckung θ und der Strom I von der Konzentration c_{ss} abhängig sind. Aus der Abb. 47c geht hervor, daß bei einem Potential um -0,10 V die Konzentration c_{ss} mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit ansteigt. Dies führt zu einem höheren Bedeckungsgrad θ und somit auch zu einem höheren Reduktionsstrom I in diesem Bereich. Für den Bereich der normalen Reduktion findet man, wie erwartet, mit steigenden Rotationsgeschwindigkeiten steigende Konzentrationen c_{ss} von Wasserstoffperoxid an der Elektrodenoberfläche.

Mit den Kenntnissen über die stationären Strom-Spannungs-Kurven, den Bedeckungsgraden θ und der Konzentration c_{ss} von H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche können nun die

Impedanzspektren berechnet werden. Sie sind in Abb. 49 als Nyquist-Plots für ein Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,48 \text{ V}$ dargestellt. Für alle Rotationsgeschwindigkeiten sind eindeutig zwei Halbkreise zu erkennen. Der erste Halbkreis bei hohen Wechselspannungsfrequenzen startet bei positiven Real- und negativen Imaginärwerten. Die Extrapolation für $\nu \rightarrow \infty$ führt zum Lösungswiderstand R_s . Mit abnehmender Frequenz schneidet der Halbkreis die negative Realachse im Punkt R_H mit der endlichen Frequenz ν_H . Dann folgt ein zweiter Halbkreis, der sich im positiven Bereich der Imaginärachse ausbildet und die negative Realachse bei einem größeren negativen Wert R_{sn} mit der Frequenz $\nu_{\text{sn}} = 0$ schneidet. Der Einfluß der Rotationsgeschwindigkeit auf die Impedanz ist in Abb. 49 leicht zu erkennen. Beide Halbkreise nehmen ab mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Das Augenmerk sei hier besonders auf den Schnittpunkt R_H gelenkt. Dieser nähert sich mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit dem Ursprung des Koordinatensystems und überlappt mit diesem bei sehr hohen Rotationen (10000 rpm, eingefügtes Bild der Abb. 49) mit einer endlichen Frequenz $\nu = \nu_H \neq 0$.

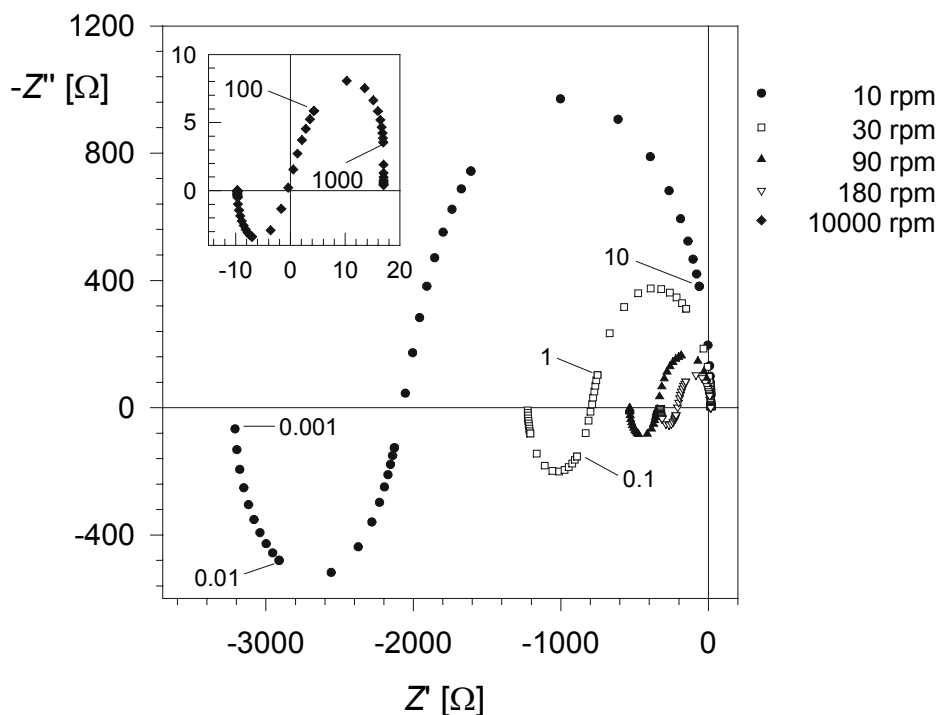


Abb. 49: Die Gesamtimpedanz (Gl. (80)) in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,48 \text{ V}$. (Zahlen geben die Frequenz ν an.)

In Abb. 50 sind die Impedanzen für drei verschiedene Ausgangskonzentrationen c_b an H₂O₂ bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit und gleichem Potential gezeigt. Bei den beiden höheren Konzentrationen sind beide Halbkreise erkennbar, die mit zunehmender Konzentration abnehmen. Dies führt zu einer Verkleinerung des Betrages des Schnittpunktes R_H und der Anregungsfrequenz ν_H . Bei einer H₂O₂-Konzentration von 0,005 M und einem Potential von $-0,30$ V tritt keine autokatalytische Reduktion mehr auf. Konsequenterweise zeigt das Impedanzspektrum ein „normales“ Verhalten mit einem Halbkreis mit positiven Realwerten und negativen Imaginärwerten, wie es im eingefügten Bild der Abb. 50 dargestellt wird.

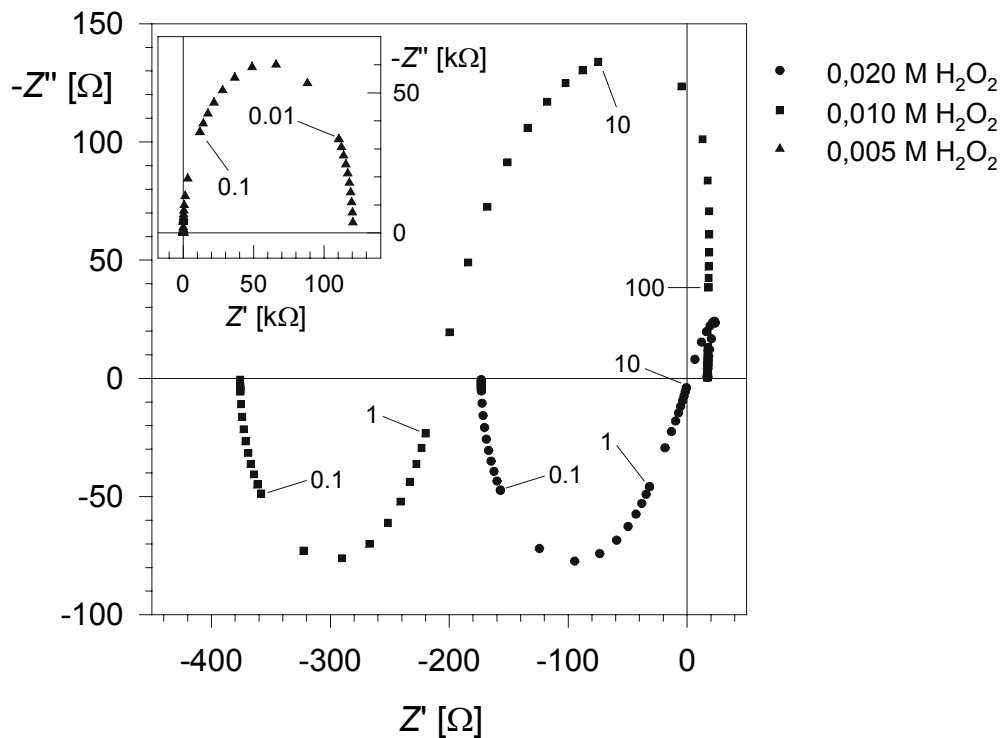


Abb. 50: Abhängigkeit der Impedanz von der Konzentration c_b bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 rpm bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,20$ V.

Betrachtet man die Impedanzen bei drei verschiedenen Potentialen im Bereich des NDR (s.

auch Abb. 47), aber bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit und Ausgangskonzentration c_b , so erhält man die Abb. 51. Der Schnittpunkt R_H verschiebt sich von negativen zu positiven Werten mit zunehmendem Potential. Für eine größere Anzahl von Potentialen wurde der Schnittpunkt R_H als Funktion des Potentials in Abb. 52 aufgetragen.

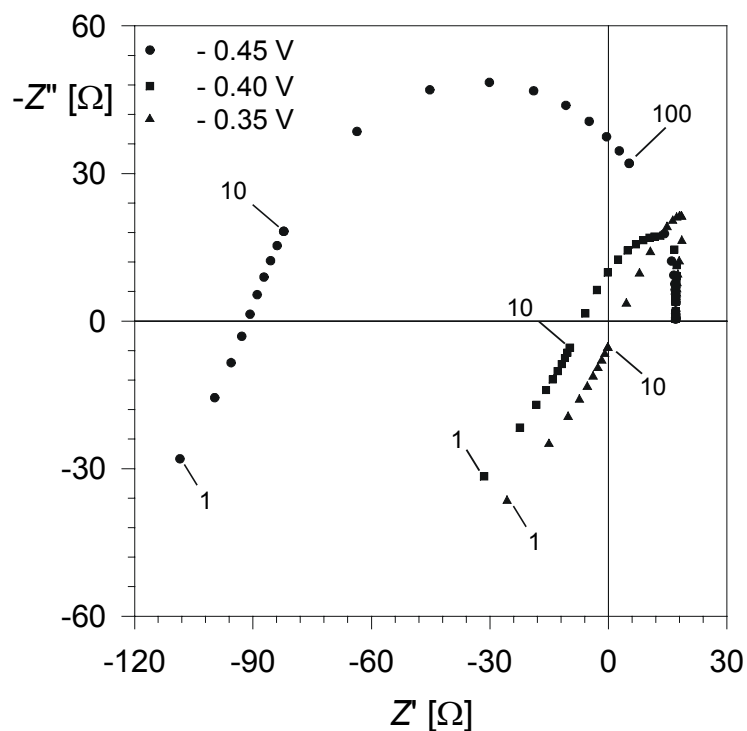


Abb. 51: Die berechnete Potentialabhängigkeit der autokatalytischen Reduktion von H₂O₂ an Silber bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.)

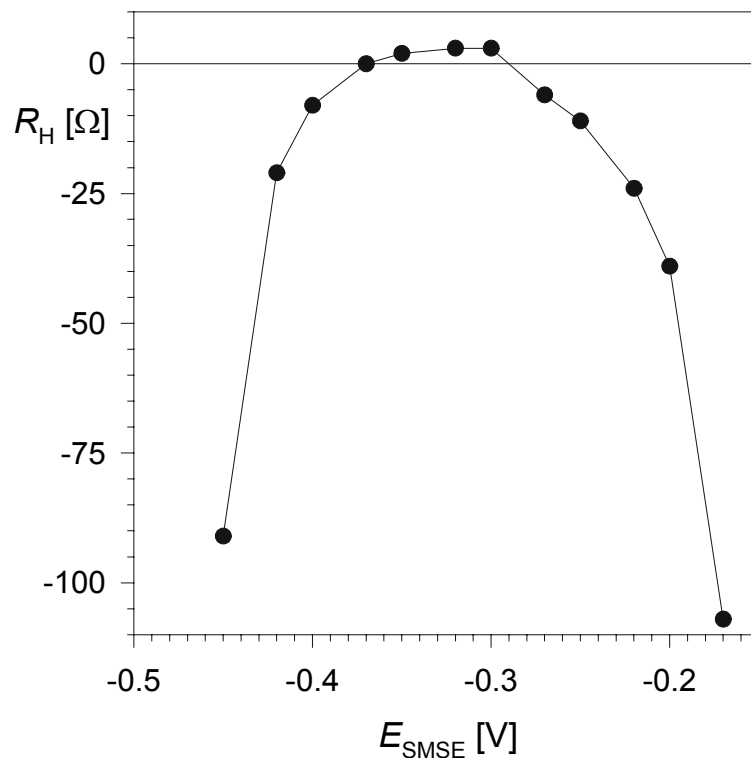


Abb. 52: Der Schnittpunkt R_H mit der negativen Realachse als Funktion des Potentials bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm.

Zusätzliche Informationen können erhalten werden, wenn die Impedanzen nicht nur im Nyquist-Plot, sondern auch im Bode-Plot dargestellt werden (s. Abb. 53). Hier hat man eine direkte Auftragung des Frequenzganges und kann die Phasenverschiebung φ beobachten. Bei hohen Frequenzen beginnt die Phasenverschiebung bei 0° , was das Verhalten eines reinen ohmschen Widerstandes, den Elektrolytwiderstand R_s , widerspiegelt. Geht man zu niedrigeren Anregungsfrequenzen über, so sinkt die Phasenverschiebung φ kontinuierlich auf einen Wert von -180° ab. Ein solches Verhalten ist bekannt für die Gegenwart eines negativ differentiellen Widerstandes. Aus der Nyquist-Präsentation der Impedanz in Abb. 53b geht hervor, daß der Imaginärteil Z'' sein Vorzeichen von Minus nach Plus wechselt bei den Frequenzen von $\nu = 20$ zu 10 Hz. Im Bode-Plot ist dies durch einen Phasensprung von -180° zu $+180^\circ$ gekennzeichnet.

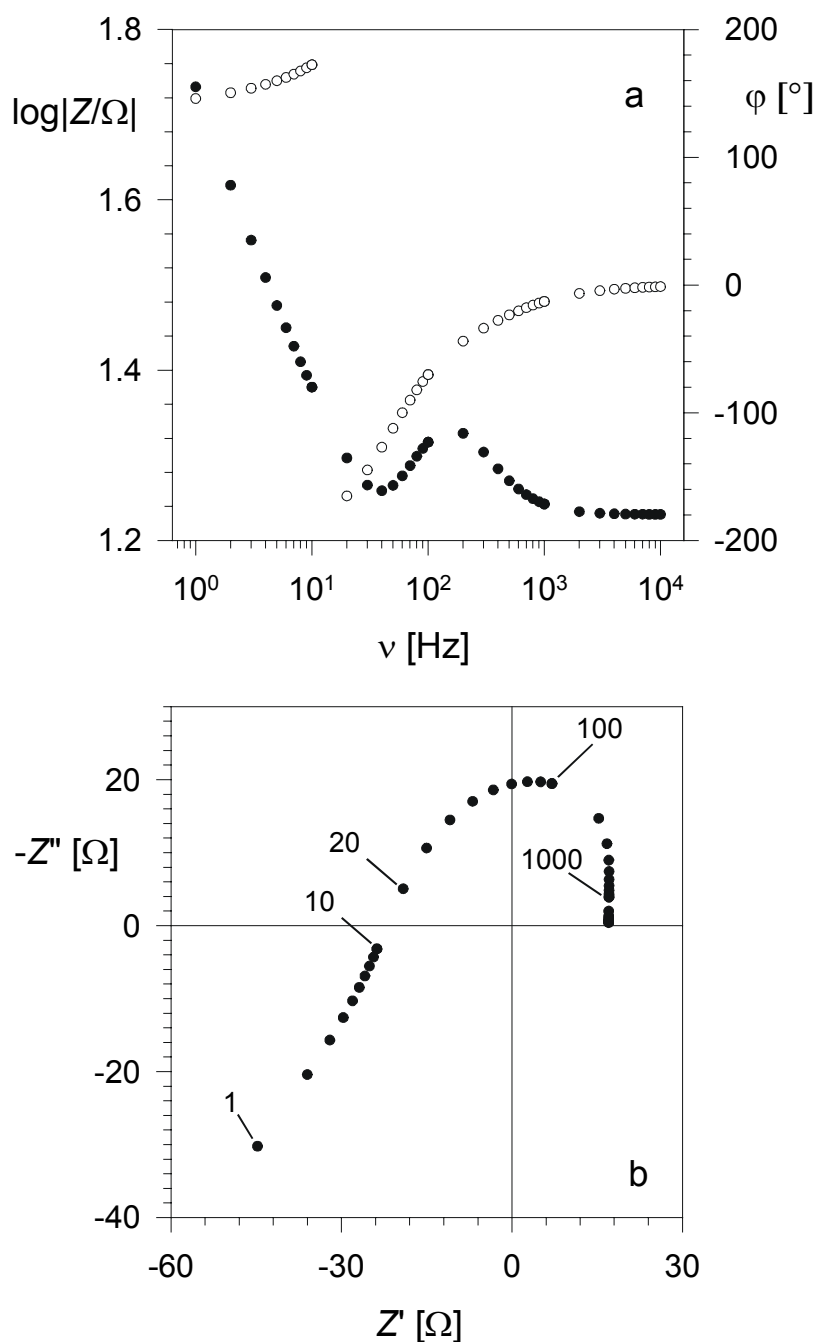


Abb. 53: Bode-Plot (a) und Nyquist-Plot (b) der simulierten Impedanz für das System Ag(pc)/0,02 M H₂O₂/0,1 M HClO₄ bei $E_{SMSE} = -0,20$ V bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) Die vollen Kreise im Bode-Plot zeigen den Betrag der Impedanz Z an, während die leeren Kreise die Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz zeigen.

6.3 Diskussion

Der Vergleich von Abb. 42 und Abb. 53 beweist, daß das hier verwendete kinetische Modell fähig ist, auch Details der beobachteten Impedanzspektren zu reproduzieren. Die Merkmale der gemessenen Impedanzspektren, also das Maximum in $\log|Z/\Omega|$ im mittleren Frequenzbereich und der Phasensprung von -180° zu $+180^\circ$ bei der Frequenz ν_H werden perfekt wiedergegeben.

Vergleicht man die experimentellen und die simulierten Zyklovoltammogramme (s. Abb. 22 und Abb. 47a), so erkennt man wiederum, daß die Hauptcharakteristiken der experimentellen Daten sehr gut reproduziert werden können. Allerdings beginnt die autokatalytische Reaktion, erkennbar durch den Beginn des NDR, in der Simulation bei negativeren Potentialen als im Experiment. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von Flätgen et al.³⁴ berichtet, die die gleichen Parameter verwendeten. Es kann sehr leicht gezeigt werden, daß das Potential, bei dem die autokatalytische Reaktion einsetzt, stark abhängig ist vom Wert des Ladungstransfer-Koeffizienten α_a . In Abb. 54 werden simulierte Strom-Spannungskurven für drei verschiedene Werte von α_a gezeigt. Bei einer Änderung von $\alpha_a = 0,3$ auf $0,4$ verschiebt sich der Beginn der autokatalytischen Reaktion um annähernd 200 mV zu positiveren Potentialen. Eine Verbesserung der Qualität der quantitativen Vorhersagen ist zu erwarten, wenn man einen kompletten Fit der kinetischen Parameter aus dem Modell mit den experimentellen Daten durchführt. Dies war aber nicht das Ziel dieser Arbeit.

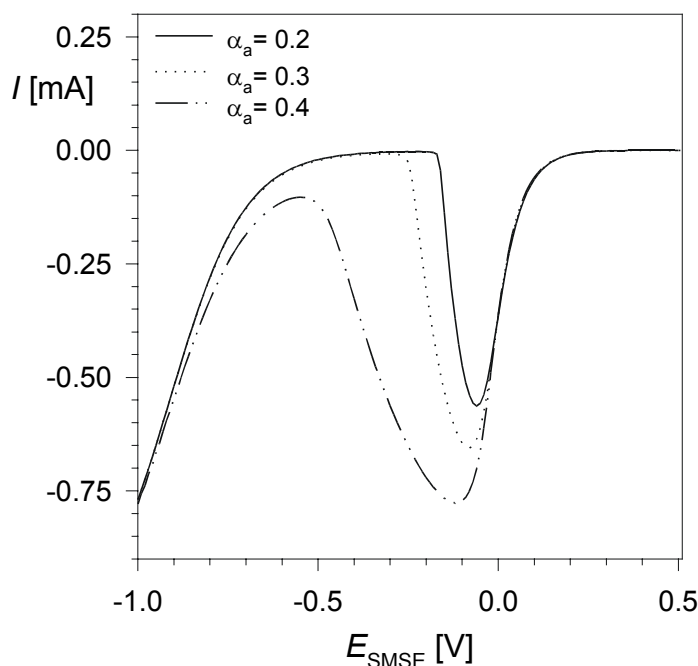


Abb. 54: Einfluß der Änderung des Transferkoeffizienten α_a in der Simulation der autokatalytischen Reaktion auf die stationäre Strom-Spannungs-Kurve.

Die Ergebnisse der Simulation tragen zusätzlich zum Verständnis der grundlegenden Eigenschaften der autokatalytischen Reaktion bei. Flätgen et al.³⁴ nahmen an, daß OH_{ad} einen aktiven Oberflächenplatz für die Reduktion von Wasserstoffperoxid bereitstellt. Betrachtet man die Abb. 47a, so erkennt man, daß die autokatalytische Reaktion beginnend bei Potentialen von -0,40 V wirksam wird. Bei diesen Potentialen ist der relative Bedeckungsgrad des Katalysators nur wenige Prozent groß, wie aus der Abb. 48 zu erkennen ist. Bei einem Bedeckungsgrad von ca. 50% nimmt der kathodische Reduktionsstrom stark ab mit steigendem Potential. Eine direkte experimentelle In-situ-Beobachtung des Katalysators erfordert also eine enorm sensible analytische Technik.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß in dem hier verwendeten kinetischen Modell die mögliche Silberauflösung bei genügend hohen positiven Potentialen nicht berücksichtigt wurde. Dennoch erlaubt das Modell die Vorhersage des Übergangs vom stationären zum oszillatorischen und letztendlich auch zum bistabilem Verhalten mit Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit. Dies ist ein weiterer Hinweis für die korrekte Zuordnung des dynamischen Verhaltens des Systems zu der Chemie der H₂O₂-Reduktion. Die simultane Silberoxidation beeinflusst natürlich die Zyklovoltammogramme, ist aber nicht verant-

wortlich für die beobachteten potentiostatischen Instabilitäten.

De Levie¹¹⁴ zeigte, daß Systeme mit einem negativ differentiellen Widerstand destabilisiert werden können, indem man einen gleich großen oder größeren externen Widerstand als den Schnittpunkt R_H in das System einführt. Die Impedanz behält dabei ihre Merkmale, wird aber zu positiveren Realwerten verschoben. In einer Bifurkationsanalyse konnte Koper⁵⁸ zeigen, daß man die Impedanzdaten zur Unterscheidung von einer Hopf- und Sattelknoten-Bifurkation heranziehen kann. Eine Hopf-Bifurkation führt zu Oszillationen im Zyklovoltammogramm im Bereich des NDR, während eine Sattelknoten-Bifurkation zu einem bistabilem Verhalten führt. Er zeigte, daß eine Hopf-Bifurkation auftritt, wenn $Z(\nu)$ Null wird für eine endliche Wechselfrequenz $\nu = \nu_H \neq 0$, während im Falle der Sattelknoten-Bifurkation $Z(\nu) = 0$ für $\nu = \nu_{sn} = 0$ gilt.

Frühere Studien^{33, 34} haben gezeigt, daß das Ag/H₂O₂-System in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit drei unterschiedliche Verhaltenstypen aufweist:

- a) stabiles stationäres Verhalten bei geringen Rotationsgeschwindigkeiten,
- b) potentiostatische Oszillationen im Bereich des NDR bei mittleren Geschwindigkeiten und
- c) Bistabilität bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten.

In Abb. 22 sind Beispiele für die ersten beiden Fälle gezeigt. Im letzteren Fall kann eine Hysterese im Zyklovoltammogramm beobachtet werden.

In Abb. 44 und Abb. 45 kann man eindeutig erkennen, daß sich der Schnittpunkt R_H der Impedanz mit der negativen Realachse mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit zum Ursprung hin verschiebt. Für eine Konzentration von H₂O₂ von 0,02 M und einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 rpm schneidet die Impedanz die Realachse annähernd im Ursprung (s. Abb. 46). Die Bedingung einer Hopf-Bifurkation ist also beinahe erfüllt. Es sollte erwähnt werden, daß über diesen Punkt hinaus keine experimentellen Impedanzdaten mehr zu erhalten sind, da die notwendige Bedingung des stationären Zustandes nicht mehr erfüllt ist.

Die Simulation in Abb. 49 ergibt das gleiche Ergebnis. Der Schnittpunkt R_H verschiebt sich zum Ursprung ($Z(\nu) = 0$) mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit. Für eine Rotationsgeschwindigkeit von 10000 rpm ist die Bedingung für eine Hopf-Bifurkation bereits erfüllt. Daraus kann man Oszillationen im Zyklovoltammogramm mit einer Frequenz er-

warten, die identisch zur Anregungsfrequenz ν_H ist. Ein solches Impedanzspektrum ist nur berechenbar, aber experimentell nicht zugänglich. Bei noch höheren Rotationsgeschwindigkeiten wird die Bedingung der Sattelknoten-Bifurkation erfüllt. Dies ist hier aber nicht dargestellt.

Aus Abb. 49 kann leicht der Effekt eines zusätzlichen externen Widerstandes auf die Stabilität des Systems abgeleitet werden. Nimmt man zum Beispiel die Simulation für 180 rpm (offene Dreiecke), so erkennt man, daß der Widerstand R_H einen Betrag von 200 Ω hat. Würde man nun einen entsprechenden externen Widerstand in das System einführen, so würde das gesamte Impedanzspektrum um diesen Betrag nach rechts verschoben (R_H nähme den Wert Null an) und das System destabilisiert werden. Diesen Effekt kann man experimentell auch dadurch erhalten, indem man die Haber-Luggin-Kapillare von der Elektrodenoberfläche entfernt. Auf diesem Wege fällt es leicht, ein System zu destabilisieren und in Oszillation zu versetzen.

Die simulierten Impedanzspektren der Abb. 50 und Abb. 51 erlauben die Vorhersage, daß Stromoszillationen in Zyklovoltammogrammen entstehen, wenn entweder die Ausgangskonzentration an Wasserstoffperoxid oder das Potential erhöht wird. Diese Vorhersagen sind in der Lit.^{34, 44} experimentell gezeigt worden.

7 Zusammenfassung

Die wesentlichen Fragen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, waren, ob der angenommene autokatalytische Mechanismus der Wasserstoffperoxid-Reduktion nach Flätgen et al.³⁴ Bestand hat und warum der autokatalytische Prozeß nur über einen gewissen Zeitraum beobachtet werden kann. Die Annahme war, daß sich im Laufe der Reduktion von Wasserstoffperoxid eine instabile Zwischenspezies, das Adsorbat OH_{ad} , bildet. Vermutet wurde, daß dieses Adsorbat in die „subsurface“-Region oder in den Festkörper der Elektrode eindringt. Weiterhin wurde dann gefolgert, daß diese Einlagerungen die Ursache für die Deaktivierung der Elektrode darstellten.

Um diese Fragen zu klären, wurde im Kapitel 3 das Verhalten der Silberelektrode im Grundelektrolyt untersucht. Mit zykovoltammetrischen Messungen und Impedanzmessungen konnte festgestellt werden, daß im Bereich $E_{\text{SMSE}} < -0,5 \text{ V}$ keinerlei Adsorption in Perchlorsäure stattfindet und die Elektrode ideal polarisierbar ist. Das bedeutet, daß das Verhalten der Elektrode im Elektrolyten mit einer Doppelschichtkapazität C_{DL} und einem in Serie geschalteten Lösungswiderstand R_s beschrieben werden kann. Dies ist wichtig für die Impedanzsimulation der Reduktion von Wasserstoffperoxid, bei der angenommen wird, daß eine Aufladung der Doppelschicht erfolgt und dazu parallel die Faradaysche Reaktion abläuft.

Es konnte zudem mit zykovoltammetrischen Messungen heraus gearbeitet werden, daß sich die Silberelektrode in schwefelsaurer Lösung anders verhält als in Perchlorsäure, wodurch auch verstanden werden kann, weshalb die autokatalytische Reduktion nicht in schwefelsaurer Lösung zu beobachten ist. Denn im Bereich von $E_{\text{SMSE}} < -0,5 \text{ V}$ wird ein Strommaximum gefunden, das auf Sulfatadsorption hindeutet. Diese Adsorption vergiftet die Elektrode und verhindert, daß im Verlaufe der Reduktion von Wasserstoffperoxid eine OH_{ad} -Spezies geformt werden kann. Diese ist aber essentiell für den autokatalytischen Prozeß.

Kapitel 4 zeigte nun, welche Rahmenbedingungen eingehalten werden müssen, damit Impedanzspektren aufgenommen werden können. Diese können nur unter stationären Bedingungen, aber nicht unter oszillatorischen Bedingungen durchgeführt werden. Die

zyklovoltammetrischen Untersuchungen mit Rotationsgeschwindigkeiten bis zu 180 rpm in Lösungen mit 0,02 M H_2O_2 und 0,1 M HClO_4 erfüllen diese Bedingungen, so daß Impedanzmessungen noch durchführbar sind. Darüber hinaus beginnt das System zu oszillieren. Hier wird auch gezeigt, daß die autokatalytische Wasserstoffperoxid-Reduktion an Ag(111) erfolgt. Dies wurde bisher noch nie in der Literatur beschrieben. Auch kann mit den Untersuchungen an Einkristallen deutlich werden, daß Silberionen nicht notwendig sind, um die H_2O_2 -Zersetzung chemisch zu katalysieren. Denn das anodische Umkehrpotential der Zyklovoltammogramme liegt weit negativ von der Silberauflösung ($E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,15 \text{ V vs. SMSE}$). Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß dieses System auch zu Potential-Oszillationen unter galvanostatischen Bedingungen neigt. Allerdings treten die Potential-Oszillationen meist erst bei hohen Peroxidkonzentrationen ($c_b = 0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$) auf. An sich wäre die Impedanzspektroskopie die ideale Methode, diesen Oszillatortyp zu untersuchen, jedoch ergaben sich zwei nicht lösbare Probleme. Zum einen wurden die Potential-Oszillationen unter Bedingungen gefunden, bei denen Zyklovoltammogramme sofort zu Stromoszillationen neigen. Das System ist unter diesen Bedingungen also nicht stabil und somit der Impedanzmessung nicht zugänglich. Zum anderen erhöht sich die Periodendauer der Oszillationen, die schon bei $c_b = 0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$ leicht 100 s überschreitet (je nach Rotationsgeschwindigkeit), wenn die Ausgangskonzentration an H_2O_2 erniedrigt wird. Dies bedeutet für die Impedanzmessung eine Wechselspannungsfrequenz von 0,01 Hz und niedriger. Es stellte sich aber heraus, daß das System nur bis zu Frequenzen von 1 Hz als stabil angesehen werden kann (Kapitel 4 und 5) und somit das untere Limit der Messungen darstellt (Kapitel 6). Daher konzentrierte sich diese Arbeit auch nur auf den Bereich des sichtbaren NDR.

Die Oberflächenanalyse von Ag(111)-Elektroden mittels Ex-situ-XPS in Kapitel 5, die unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen worden sind, ergab, daß keine zusätzlichen O-Spezies im Verlaufe der Reduktion von H_2O_2 gebildet werden und in den „subsurface“ oder Festkörperbereich eindringen. Es werden also keine O-Spezies gefunden, die für die Deaktivierung der Elektrode verantwortlich gemacht werden können. Vielmehr findet man, daß eine geringe Bedeckung an Cl^- ausreicht, um die Elektrode zu vergiften. Dabei entsteht das Chlorid nicht aufgrund von elektrochemischer Zersetzung des Perchlorat-Anions an der Elektrodenoberfläche. Geringste Mengen an Chlorid befinden sich bereits durch chemische Zersetzung in der Lösung und werden durch die Rotation des Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche transportiert, wo sie adsorbieren. Weiterhin kann

nicht einwandfrei eine OH_{ad} -Spezies auf den aktiven Elektroden identifiziert werden. Dies kann daran liegen, daß zum einen geringste Sauerstoff-haltige Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Elektrode gefunden werden, deren O-Spezies bei einer ähnlichen Bindungsenergie wie OH_{ad} im O 1s-Spektrum gefunden wird. Zum anderen könnte die Bedeckung von OH_{ad} unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Aus den Simulationen des Kapitels 6 geht hervor, daß schon Bedeckungen von 2% bis 3% einer Monolage ausreichen, um einen großen Anstieg im Reduktionsstrom des autokatalytischen Prozesses zu verursachen. Andererseits ist die vergebliche Mühe des Auffindens einer OH_{ad} -Spezies nicht verwunderlich, sondern zu erwarten, da es sich bei der OH_{ad} -Spezies um eine instabile Zwischenstufe handelt.

In Kapitel 6 konnte die Bestätigung für die Richtigkeit des angenommen Modells der autokatalytischen Wasserstoffperoxid-Reduktion, in dem eine OH_{ad} -Spezies involviert ist, erbracht werden. Dies gelang mit Hilfe der Impedanzmessungen und der Simulation, die auf dem Ansatz der kinetischen Impedanzanalyse und den postulierten Reaktionsmechanismen basieren. Die Simulationen und Experimente stimmen bis in kleinste Details überein. Die Empfindlichkeit der Simulation auf kleine Änderungen der Parameter zeigt, daß diese den experimentellen Daten angepaßt werden kann.

Der Mechanismus, der zur Deaktivierung des autokatalytischen Prozesses führt, die Vergiftung der Elektrodenoberfläche durch spezifisch adsorbierende Anionen wie Chlorid und Sulfat, konnte geklärt werden. Der postulierte Reaktionsmechanismus der autokatalytischen Reduktion von Wasserstoffperoxid, Hauptanliegen der Untersuchungen dieser Arbeit, wurde durch Messung und Simulation der Impedanz des Systems bestätigt.

8 Literatur

- ¹ Herein, D., Nagy, A., Schubert, H., Weinberg, G., Kitzelmann, E., Schlögl, R. *Z. Phys. Chem.* 1996, *197*, 67.
- ² Boronin, A. I., Koscheev, S. V., Zhidomirov, G. M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998, *96*, 43.
- ³ Jenniskens, H. G., Dorlandt, P. W. F., Kadodwala, M. F., Kleyn, A. W. *Surf. Sci.* 1996, *357-358*, 624.
- ⁴ Butler, D. A., Raukema, A., Kleyn, A. W. *Surf. Sci.* 1996, *357-358*, 619.
- ⁵ Raukema, A., Butler, D. A., Box, F. M. A., Kleyn, A. W. *Surf. Sci.* 1996, *347*, 151.
- ⁶ Chen, S. L., Wu, B. L., Cha, C. S. *J. Electroanal. Chem.* 1997, *420*, 111.
- ⁷ Iwasaki, N., Sasaki, Y., Nishina, Y. *Surf. Sci.* 1988, *198*, 524.
- ⁸ Waser, R., Weil, K. G., Wiese, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984, *88*, 1177.
- ⁹ Brezina, M., Koryta, J., Musilova, M. *Collect. Czech. Chem. Comm.* 1968, *33*, 3397.
- ¹⁰ Savinova, E., Wasle, S., Doblhofer, K. *Electrochim. Acta* 1998, *44*, 1341.
- ¹¹ Merkulova, N. D., Zhutaeva, G. V., Shumilova, N. A., Bagotzky, V. G. *Electrochim. Acta* 1973, *18*, 169.
- ¹² Gossner, K., Bischof, H. *Z. Phys. Chem. N.F.* 1972, *78*, 277.
- ¹³ Haber, F., Grinberg, S. *Z. anorg. allg. Chem.* 1898, *18*, 37.
- ¹⁴ Littauer, E. L., Tsai, K. C. *J. Electrochem. Soc.* 1979, *126*, 1929.
- ¹⁵ Iwakura, C., Matsuda, Y., Tamura, H. *Electrochim. Acta* 1971, *16*, 471.
- ¹⁶ Müller, L. *Z. Phys. Chem.* 1970, *245*, 104.
- ¹⁷ Hurlen, T., Sandler, Y. L., Pantier, E. A. *Electrochim. Acta* 1966, *11*, 1463.
- ¹⁸ Bianchi, G., Caprioglio, G., Mazza, F., Mussini, T. *Electrochim. Acta* 1961, *4*, 232.
- ¹⁹ Brezina, M., Koryta, J., Phuong, P.-T. L. *J. Electroanal. Chem.* 1972, *40*, 107.
- ²⁰ Kicheev, A. G., Sheblovinskii, V. M. *Electrokhimiya* 1983, *19*, 1071.
- ²¹ Sheblovinskii, V. M., Kicheev, A. G. *Electrokhimiya* 1980, *16*, 1653.

- ²² Sheblovinskii, V. M., Kicheev, A. G., Yanchuk, B. N. *Elektrokhimiya* 1979, *15*, 1279.
- ²³ Honda, M., Koderu, T., Kita, H. *Electrochim. Acta* 1983, *28*, 727.
- ²⁴ Bockris, J. O'M., Srinivasan, S. J. *Electroanal. Chem.* 1966, *11*, 350.
- ²⁵ Gerischer, R., Gerischer, H. *Z. Phys. Chem. N.F.* 1956, *6*, 178.
- ²⁶ Brandt, S. E. J. *Electroanal. Chem.* 1983, *150*, 97.
- ²⁷ Alcaide, F., Brillas, E., Cabot, P. L. J. *Electrochem. Soc.* 1998, *145*, 3444.
- ²⁸ Panik, F. J. *Power Sources* 1998, *71*, 36.
- ²⁹ Divisek, J., Oetjen, H.-F., Peinecke, V., Schmidt, V. M., Stimming, U. *Electrochim. Acta* 1998, *43*, 3811.
- ³⁰ Paganin, V. A., Oliveira, C. L. F., Ticianelli, E. A., Springer, T. E., Gonzalez, E. R. *Electrochim. Acta* 1998, *43*, 3761.
- ³¹ Ren, X. M., Zelenay, P., Thomas, S., Davey, J., Gottesfeld, S. J. *Power Sources* 2000, *86*, 111.
- ³² Wasmus, S., Küver, A. J. *Electroanal. Chem.* 1999, *461*, 14.
- ³³ Honda, M., Koderu, T., Kita, H. *Electrochim. Acta* 1986, *31*, 377.
- ³⁴ Flätgen, G., Wasle, S., Lübke, M., Eickes, C., Radhakrishnan, G., Doblhofer, K., Ertl, G. *Electrochim. Acta* 1999, *44*, 4499.
- ³⁵ Mukoyama, Y., Nakanishi, S., Konishi, H., Nakato, Y. J. *Electroanal. Chem.* 1999, *473*, 156.
- ³⁶ Matsuda, T., Hommura, H., Mukoyama, Y., Yae, S. J. *Electrochem. Soc.* 1997, *145*, 1988.
- ³⁷ Doblhofer, K., Wasle, S., Lübke, M., Eickes, C. in: *Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese. Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung. GDCh-Monographie, Bd. 14.* J. Russo, G. Sandstede, R. Staab (Hrsg.). Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 1999, 40-46.
- ³⁸ Krischer, K. in *Modern Aspects in Electrochemistry.* J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds.). Plenum Press, New York, 1998, 32.
- ³⁹ Koper, M. T. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, *92*, 1369.

- ⁴⁰ Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* 1996, *409*, 175.
- ⁴¹ Koper, M. T. M., Hachkar, M., Beden, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, *92*, 3975.
- ⁴² Wolf, W., Lübke, M., Koper, M. T. M., Krischer, K., Eiswirth, M., Ertl, G. *J. Electroanal. Chem.* 1995, *399*, 185.
- ⁴³ Koper, M. T. M., Sluyters, J. H. J. *J. Electroanal. Chem.* 1994, *371*, 149.
- ⁴⁴ Eickes, C., Rosenmund, J., Wasle, S., Doblhofer, K., Wang, K., Weil, K. G. *Electrochim. Acta* 2000, *45*, 3623.
- ⁴⁵ Matsuda, H., Ayabe, Y. *Elektrochem.* 1955, *59*, 494.
- ⁴⁶ Nicholson, R. S., Shain, I. *Anal. Chem.* 1964, *36*, 706.
- ⁴⁷ Hamann, C. H., Vielstich, W. *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- ⁴⁸ Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980.
- ⁴⁹ Srinivasan, S., Gileadi, E. *Electrochim. Acta* 1966, *11*, 321.
- ⁵⁰ Angerstein-Kozłowska, H., Klinger, J., Conway, B. E. *J. Electroanal. Chem.* 1977, *75*, 45.
- ⁵¹ Angerstein-Kozłowska, H., Klinger, J., Conway, B. E. *J. Electroanal. Chem.* 1977, *75*, 61.
- ⁵² Angerstein-Kozłowska, H., Conway, B. E. *J. Electroanal. Chem.* 1979, *95*, 1.
- ⁵³ Conway, B. E., Angerstein-Kozłowska, H., Dhar, H. P. *Electrochim. Acta* 1974, *19*, 455.
- ⁵⁴ Levich, W. G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall, New York, 1962.
- ⁵⁵ Strasser, P., Eiswirth, M., Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* 1999, *478*, 50.
- ⁵⁶ Strasser, P., Lübke, M., Eickes, C., Eiswirth, M. *J. Electroanal. Chem.* 1999, *462*, 19.
- ⁵⁷ Strasser, P. *Kinetic Oscillations and Spatiotemporal Self-Organization in Electrocatalytic Reactions*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.
- ⁵⁸ Koper, M. T. M. in *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCII. I. Prigogine, S. A. Rice (Eds.). John Wiley & Sons, Inc, New York, 1996.
- ⁵⁹ Gabrielli, C. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response*

Analysis. Solartron Instrumentation Group, Farnborough, 1980.

- ⁶⁰ Sluyters-Rehbach, M. *Pure & Appl. Chem.* 1994, *66*, 1831.
- ⁶¹ Cao, C.-N. *Electrochim. Acta* 1990, *35*, 837.
- ⁶² Cao, C.-N. *Electrochim. Acta* 1990, *35*, 831.
- ⁶³ Bai, L., Harrington, D. A., Conway, B. E. *Electrochim. Acta* 1987, *32*, 1713.
- ⁶⁴ Epelboin, I., Gabrielli, C., Keddam, M., Takenouti, H. *Electrochim. Acta* 1975, *20*, 913.
- ⁶⁵ Gabrielli, C., Keddam, M. J. *Electroanal. Chem.* 1973, *45*, 267.
- ⁶⁶ Armstrong, R. D., Firman, R. E. J. *Electroanal. Chem.* 1973, *45*, 257.
- ⁶⁷ Gerischer, H. *Z. Phys. Chem.* 1952, *201*, 55.
- ⁶⁸ Gerischer, H. *Z. Phys. Chem.* 1951, *198*, 286.
- ⁶⁹ Wagner, C. D., Davis, L. E., Zeller, M. V., Taylor, J. A., Raymond, R. M., Gale, L. H. *Surf. Interface Anal.* 1981, *3*, 211.
- ⁷⁰ Bukhtiyarov, V. I., Boronin, A. I., Savchenko, V. I. *J. Catal.* 1994, *150*, 262.
- ⁷¹ Savinova, E. R., Zemlyanov, D.Y., Scheybal, A., Schlögl, R., Doblhofer, K. *Langmuir* 1999, *15*, 6552.
- ⁷² Bare, S. R., Griffiths, K., Lennard, W. N., Tang, H. T. *Surf. Sci.* 1995, *342*, 185.
- ⁷³ Setty, T. H. V. *Ind. J. Chem.* 1967, *5*, 5.
- ⁷⁴ Savinova, E. R., Kraft, P., Pettinger, B., Doblhofer, K. J. *Electroanal. Chem.* 1997, *430*, 47.
- ⁷⁵ Zemlyanov, D. Y., Savinova, E., Scheybal, A., Doblhofer, K., Schlögl, R. *Surf. Sci.* 1998, *418*, 441.
- ⁷⁶ Grauel, P. *Das Ag/Peroxodisulfat-System: Grenzfläche und raumzeitliche Musterbildung.* Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.
- ⁷⁷ Neff, H., Kötz, E. R. *J. Electroanal. Chem.* 1983, *151*, 305.
- ⁷⁸ Kötz, E. R., Neff, H., Müller, K. J. *Electroanal. Chem.* 1986, *215*, 331.
- ⁷⁹ Hamelin, A., Vitanov, T., Sevastyanov, E., Popov, A. J. *Electroanal. Chem.* 1983, *145*, 225.

- ⁸⁰ Vitanov, T., Popov, A., Sevastyanov, E. S. J. Electroanal. Chem. 1982, *142*, 289.
- ⁸¹ Valette, G. J. Electroanal. Chem. 1981, *122*, 285.
- ⁸² Vitanov, T., Popov, A. Dokl. Phys. Chem. 1976, *226*, 42.
- ⁸³ Valette, G., Hamelin, A. J. Electroanal. Chem. 1973, *45*, 301.
- ⁸⁴ Jovic, V. D., Parsons, R., Jovic, B. M. J. Electroanal. Chem. 1992, *339*, 327.
- ⁸⁵ Jovic, V. D., Jovic, B. M., Parsons, R. J. Electroanal. Chem. 1990, *290*, 257.
- ⁸⁶ Smolinski, S., Zelenay, P., Sobkowski, J. J. Electroanal. Chem. 1998, *442*, 41.
- ⁸⁷ Marinkovic, N. S., Marinkovic, J. S., Adzic, R. R. J. Electroanal. Chem. 1999, *467*, 291.
- ⁸⁸ Shingaya, Y., Ito, M. J. Electroanal. Chem. 1999, *467*, 299.
- ⁸⁹ Shingaya, Y., Ito, M. Electrochim. Acta. 1998, *44*, 745.
- ⁹⁰ Savinova, E. R., Zemlyanov, D. Y., Scheybal, A., Schedel-Niedrig, Th., Doblhofer, K., Schlögl, R. Langmuir 1999, *15*, 6546.
- ⁹¹ Hansen, W. N. Surf. Sci. 1980, *101*, 109.
- ⁹² Campbell, C. T., Paffert, M. T. Surf. Sci. 1984, *143*, 517.
- ⁹³ Campbell, C. T. Surf. Sci. 1985, *157*, 43.
- ⁹⁴ Epling, W. S., Hoflund, G. B., Salaita, G. N. J. Phys. Chem. 1998, *102*, 2263.
- ⁹⁵ Bukhtiyarov, V. I., Boronin, A. I., Savchenko, V. I. J. Catal. 1994, *150*, 262.
- ⁹⁶ Baschenko, O. A., Bukhtiyarov, V. I., Boronin, A. I. Surf. Sci. 1992, *271*, 493.
- ⁹⁷ Weaver, J. F., Hoflund, G. B. Chem. Mater. 1994, *6*, 1693.
- ⁹⁸ Weaver, J. F., Hoflund, G. B. J. Phys. Chem. 1994, *98*, 8519.
- ⁹⁹ Tjeng, L. H., Meinders, M. B. J., van Elp, J., Ghijsen, J., Sawatzky, G. A., Johnson, R. L. Phys. Rev. B. 1990, *41*, 3190.
- ¹⁰⁰ Bowker, M. Surf. Sci. Lett. 1985, *155*, L276.
- ¹⁰¹ Lützenkirchen-Hecht, D., Strehblow, H.-H. Electrochim. Acta 1998, *43*, 2957.

-
- ¹⁰² Lützenkirchen-Hecht, D., Strehblow, H.-H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998, *102*, 826.
- ¹⁰³ Hecht, D., Strehblow, H.-H. J. Electroanal. Chem. 1997, *440*, 211.
- ¹⁰⁴ Prabhakaran, K., Rao, C. N. R. Surf. Sci. Lett. 1987, *186*, L575.
- ¹⁰⁵ Bao, X., Muhler, M., Pettinger, B., Schlögl, R., Ertl, G. Catal. Lett. 1993, *22*, 215.
- ¹⁰⁶ Bao, X., Muhler, M., Schedel-Niedrig, Th., Schlögl, R. Phys. Rev. B. 1996, *54*, 2249.
- ¹⁰⁷ Bukhtiyarov, V. I., Boronin, A. I., Prosvirin, I. P., Savchenko, V. I. J. Catal. 1994, *150*, 268.
- ¹⁰⁸ Au, C. T., Singh-Boparani, S., Roberts, M. W., Joyner, R. J. J. Chem Soc. Faraday Trans. 1983, *179*, 1779.
- ¹⁰⁹ Rehrer, C., Muhler, M., Bao, X., Schlögl, R., Ertl, G. Z. Phys. Chem. 1991, *174*, 11.
- ¹¹⁰ Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. in Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. J. Chastain (Ed.). Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992.
- ¹¹¹ Grzybek, T., Kreiner, K. Langmuir 1997, *13*, 909.
- ¹¹² Hecht, D., Strehblow, H.-H. J. Electroanal. Chem. 1997, *436*, 109.
- ¹¹³ Stuve, E. M., Krasnopoler, A., Sauer, D. E. Surf. Sci. 1995, *335*, 177.
- ¹¹⁴ De Levie, R. J. Electroanal. Chem. 1970, *25*, 257.

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbole und ihre Einheiten:

A	Elektrodenoberfläche in cm^2
A	Intensität des Photoelektronensignals
$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_a$	Ladungstransfer-Koeffizienten
c	Konzentration in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
c_{ss}	“steady state”-Konzentration an der Elektrodenoberfläche in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
c_b	Elektrolytkonzentration in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
C_d	Doppelschichtkapazität in μF
D	Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
δ	Nernstsche Diffusionsschichtendicke
E	Potential in V
E^0	Standardpotential
E_{pzc}	Potential des Ladungsnullpunkts (engl.: point of zero charge)
E_B	Bindungsenergie in eV
E_{kin}	kinetische Energie in eV
F	Faraday-Konstante in $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
f	$F R^{-1} T^{-1}$
f_{rot}	Umdrehungszahl in rpm
I	Strom in mA
i	imaginäre Einheit
J	Fluß

k_1, k_2, k_a	Geschwindigkeitskonstanten
λ	inelastische mittlere freie Weglänge
n	Anzahl der Elektronen
ω	Kreisfrequenz in Hz
ω_{rot}	Rotationsgeschwindigkeit in Hz
φ_X	Phasenverschiebung der Zustandsvariablen X
ν	Frequenz in Hz
ν_v	Viskosität des Wassers in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
ν_s	Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit in mV s^{-1}
t	Zeit in s
T	Periodendauer in s
T	Temperatur in K
Q_M	Ladungsdichte bezogen auf eine Monolage Silber in $\mu\text{C cm}^{-2}$
R	Gaskonstante in $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
R_s	Lösungswiderstand in Ω
R_H	Schnittpunkt mit der negativen Realachse in Ω
θ	relative Oberflächenbedeckung
$\dot{\theta}$	$d\theta/dt$
x	Richtung senkrecht zur Elektrodenoberfläche
X	Zustandsvariable
X_{ac}	Amplitude der Zustandsvariable X
Z	Gesamtimpedanz in Ω
Z_F	Faradaysche Impedanz in Ω

Abkürzungen:

CV	Zyklovoltammogramm
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage (engl.: electrochemical quartz crystal microbalance)
ESCA	engl., electron spectroscopy for chemical analysis
ML	Monolage
NDR	Negativ differentieller Widerstand (engl.: negative differential resistance)
SMSE	Hg/Hg ₂ SO ₄ /gesättigte K ₂ SO ₄ -Bezugselektrode (engl.: saturated mercury mercurous sulfate electrode)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl.: standard hydrogen electrode)
ss	Kürzel für "steady state"
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: a) Variation des Potentials E relativ zu einem Bezugspotential mit der Zeit t ; b) entsprechende Stromantwort I des Systems mit der Zeit.	11
Abb. 2: Auftragung des Stromes I als Funktion des Potentials E . Als Beispiel wird eine polykristalline Silberelektrode in 0,1 M HClO ₄ im ungerührten Elektrolyten mit verschiedenen Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten gezeigt.	12
Abb. 3: Konzentrationsprofil nach dem Modell der Nernstschen Diffusionsschicht.	21
Abb. 4: a) Vektordarstellung im Einheitskreis; b) zeitlicher Verlauf der angelegten Wechselfspannung E und der Stromantwort I mit der Kreisfrequenz ω und der Phasenverschiebung φ	23
Abb. 5: Vektordarstellung der Impedanz \underline{Z} für eine Frequenz ω im komplexen Raum mit dem Betrag Z und der Phasenverschiebung φ	23
Abb. 6: Schematische Darstellung des Ersatzschaltkreises.	30
Abb. 7: Energieschema im Falle der Photoelektronenspektroskopie. Die Probe wird mit der Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt. Die kernnahen Elektronen (Rumpfelektronen) verlassen die Probe mit der kinetischen Energie E_{kin}	32
Abb. 8: Schematische Darstellung einer dreigeteilten elektrochemischen Glaszelle. Über die Bezugslektrode BE mißt der Potentiostat die Istspannung der Arbeitselektrode AE und vergleicht diese mit der Sollspannung. Über die Gegenelektrode GE werden die Ist- und Sollspannung abgeglichen.	38
Abb. 9: Aufbau der Ex-situ-XPS-Anlage zur Untersuchung von herausgezogenen Elektroden. Die entscheidenden Bestandteile sind: a) die Glovebox, in der die elektrochemischen Experimente unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden können, b) die Analysenkammer, in der die XPS-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen erfolgen und c) das UHV-Transfersystem, das a) und b) miteinander verbindet.	40
Abb. 10: Schematische Darstellung der Funktion des Elektrodenhalters aus	

polykristallinem Silber mit Kippmechanismus. Der Silbereinkristall ist über Schlitzte auf ein Schiffchen, bestehend aus polykristallinem Silber, befestigt. Dieses Schiffchen kann in die Vorrichtung für die XPS oder in den Elektrodenhalter eingesetzt werden. Der Elektrodenhalter kann über die Zugstangen gekippt werden, wodurch der Elektrolyt kontrolliert von der Elektrode abgezogen werden kann..... 41

Abb. 11: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Silberelektrode in 0,1 M HClO₄ mit verschiedenen Spannungs-Vorschubgeschwindigkeiten..... 46

Abb. 12: Verhalten der Intensität der Strommaxima zur Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s , vor und nach Polarisation bei -1,0 V für Ag(pc) in 0,1 M HClO₄. 47

Abb. 13: Position der Strommaxima auf der Potentialskala in Abhängigkeit von v_s , Ag in 0,1 M HClO₄. 48

Abb. 14: Die Abhängigkeit der Strommaxima vom pH-Wert von Ag(pc) in Perchlorsäure. 49

Abb. 15: Ag(111)-Elektrode in 10⁻³ M HClO₄. Vor jeder Änderung der Geschwindigkeit des Potentialvorschubs wurde die Elektrode für 20 s bei -1,0 V polarisiert. Das Experiment wurde in einer Glovebox durchgeführt und die Elektrode mit UHV-Methoden gereinigt (s. Kapitel 5). 50

Abb. 16: Ladungsdichte Q in Abhängigkeit der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit. Ag(111) in 0,001 M HClO₄. 51

Abb. 17: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Silberelektrode in 0,1 M H₂SO₄. . 52

Abb. 18: Abhängigkeit der Strommaxima von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit, Ag(pc) in 0,1 M H₂SO₄. 53

Abb. 19: Abhängigkeit der Peakposition der Strommaxima von der Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit, Ag(pc) in 0,1 M H₂SO₄. 53

Abb. 20: 3-D-Bode-Plot in Abhängigkeit vom Potential einer Ag(pc)-Elektrode in 0,1 M HClO₄. Die Potentialschritte der Impedanzmessung betrug 50 mV. a) Phasenverschiebung

- als Funktion der Frequenz und des Potentials. b) Logarithmus des Betrags der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz und dem Potential. 55
- Abb. 21: *RC*-Analyse der Impedanz einer Ag(pc)-Elektrode in 0,1 M HClO₄. Die gefüllten Kreise zeigen das Verhalten der Doppelschichtkapazität C_D. Die Kreise stellen den Lösungswiderstand R_s da. Der Frequenzbereich lag zwischen 10 kHz und 0,1 Hz, A = 0,28 cm². 57
- Abb. 22: Zyklovoltammogramme von 0,02 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, v_s = 50 mV s⁻¹. 60
- Abb. 23: Zyklovoltammogramme von 0,01 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, v_s = 50 mV s⁻¹. 61
- Abb. 24: Zyklovoltammogramme von 0,005 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc) für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten, v_s = 50 mV s⁻¹. 61
- Abb. 25: Ag(111) in 0,001 HClO₄ und 0,001 M H₂O₂-Lösung. Die Oberfläche der Meniskuselektrode betrug ca. 1 cm². v_s = 50 mV s⁻¹. 63
- Abb. 26: a) Zyklovoltammogramm von 1 mM H₂O₂ an Ag(111) in 10 mM HClO₄ im ungerührten Elektrolyten. Die Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v_s betrug 20 mV·s⁻¹. Das gestrichelte CV erfolgte nach der I(t)-Messung. b) I(t)-Messung bei einem Potential von E_{SMSE} = -0,20 V. 64
- Abb. 27: Ag(111)-Elektrode in 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂. a) I(t)-Kurve bei einem Potential von -0,22 V mit Rühren. b) CV bei v_s = 20 mV·s⁻¹, durchgezogene Linie vor der I(t)-Aufzeichnung, gestricheltes CV danach. 65
- Abb. 28: Galvanostatische Oszillationen von Ag(pc)/0,2 M H₂O₂/0,1 M HClO₄; I = -5,120 mA; 500 rpm. 67
- Abb. 29: Galvanostatischer Scan mit β = 5 μA·s⁻¹ für das System Ag(pc)/0,2 M H₂O₂/0,1 M HClO₄. Rühren erfolgte hier durch Argon-Einleitung. 68
- Abb. 30: XPS-Übersichtsspektrum und Vergrößerungen der Regionen von O 1s, Ag 3d, C 1s, Cl 2p und S 2p. 74
- Abb. 31: O 1s-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO₄ und 1 mM H₂O₂. Dabei kennzeichnen a und c die Elektroden, die im aktiven Zustand

herausgezogen wurden, während b eine Elektrode im inaktiven Zustand darstellt.	75
Abb. 32: Cl 2p-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO ₄ und 1 mM H ₂ O ₂ . Das Duplett bei einer Bindungsenergie von 207,0 eV entspricht dem Cl 2p-Signal von ClO ₄ , während das Signal von Chlorid bei 197,7 eV zu finden ist.....	76
Abb. 33: C 1s-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO ₄ und 1 mM H ₂ O ₂	77
Abb. 34: S 2p-Spektren von herausgezogenen Ag(111)-Elektroden aus 10 mM HClO ₄ und 1 mM H ₂ O ₂	78
Abb. 35: Auftragung der Bedeckung des Perchlorats $\theta(\text{ClO}_4, \text{Cl } 2\text{p})$, bestimmt aus dem Cl 2p-Signal, gegen die Bedeckungen der gefitteten O 1s-Spezies.	79
Abb. 36: Fit der O 1s-Spektren. Die gestrichelte Linie deutet den Peak an, der aus den Cl 2p-Spektren des Perchlorats für das O 1s-Signal des ClO ₄ ⁻ berechnet wurde.	80
Abb. 37: Auftragung der berechneten Bedeckung θ für Sulfat aus dem zugehörigen S 2p-Signal gegen die Bedeckungen der aus dem Fit gewonnenen O 1s-Signale (ausgenommen das O 1s-Signal des Perchlorats).	81
Abb. 38: Peakanalyse der C 1s-Spektren.	82
Abb. 39: Auftragung der Bedeckung an Kohlenstoff gegen die elektrochemischen Versuchsreihen.	85
Abb. 40: Auftragung der Bedeckung an Chlorid gegen die elektrochemischen Versuchsreihen.	85
Abb. 41: Restsauerstoff als Funktion der Bedeckung an Chlorid.	87
Abb. 42: Impedanzspektrum von Ag(pc)/0,02 M H ₂ O ₂ /0,1 M HClO ₄ bei $E_{\text{SMSE}} = -0,20 \text{ V}$ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm; a) Bode-Plot, volle Kreise zeigen den Betrag der Impedanz Z an, während die leeren Kreise die Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz zeigen; b) Nyquist-Plot (Zahlen geben die Frequenz ν an).....	95
Abb. 43: Impedanz für verschiedene Potentiale im Bereich der autokatalytischen Reduktion von 0,02 M H ₂ O ₂ in 0,1 M HClO ₄ an Ag(pc) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.).....	96

- Abb. 44: Vergleich der Impedanzen des Systems Ag(pc)/0,02 M H₂O₂/0,1 M HClO₄ für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,20$ V. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) 97
- Abb. 45: Abhängigkeit der Impedanz von der Rotationsgeschwindigkeit für $c_b = 0,01$ M H₂O₂ bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,15$ V. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) 97
- Abb. 46: Konzentrationsabhängigkeit der Impedanz der autokatalytischen Reduktion von 0,02 M H₂O₂ in 0,1 M HClO₄ an Ag(pc). (Zahlen geben die Frequenz ν an.) Alle Impedanzen wurden bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,20$ V und einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 rpm aufgenommen. (Die Streuung einiger Meßpunkte der Impedanz im niedrig frequenten Bereich stammt von einer geringen Variation in der Rotationsgeschwindigkeit.) 98
- Abb. 47: Simulation des stationären Zustandes mit den im Text angegebenen Parametern für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten. a) Stationäre Strom-Spannungs-Kurve (der IR -Abfall wurde hier nicht berücksichtigt, also $R_s = 0$); b) relative Oberflächenbedeckung θ ; c) stationäre Konzentration c_{ss} an der Elektrodenoberfläche. 100
- Abb. 48: Vergrößerung der Abb. 47b im Potentialbereich, wo der NDR beginnt. 101
- Abb. 49: Die Gesamtimpedanz (Gl. (80)) in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,48$ V. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) 102
- Abb. 50: Abhängigkeit der Impedanz von der Konzentration c_b bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 180 rpm bei einem Potential von $E_{\text{SMSE}} = -0,20$ V. 103
- Abb. 51: Die berechnete Potentialabhängigkeit der autokatalytischen Reduktion von H₂O₂ an Silber bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) 104
- Abb. 52: Der Schnittpunkt R_H mit der negativen Realachse als Funktion des Potentials bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. 105
- Abb. 53: Bode-Plot (a) und Nyquist-Plot (b) der simulierten Impedanz für das System Ag(pc)/0,02 M H₂O₂/0,1 M HClO₄ bei $E_{\text{SMSE}} = -0,20$ V bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90 rpm. (Zahlen geben die Frequenz ν an.) Die vollen Kreise im Bode-Plot zeigen den Betrag der Impedanz Z an, während die leeren Kreise die Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz zeigen. 106

Abb. 54: Einfluß der Änderung des Transferkoeffizienten α_a in der Simulation der autokatalytischen Reaktion auf die stationäre Strom-Spannungs-Kurve. 108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wirkungsquerschnitt σ der relevanten Rumpfniveaus	34
Tabelle 2: Abhängigkeit der Periodendauer T vom Strom I	66
Tabelle 3: Abhängigkeit der Periodendauer T von der Rotationsgeschwindigkeit	66
Tabelle 4: O 1s-Peaks aus der Literatur.....	83
Tabelle 5: Experimentell bestimmte Bindungsenergien (BE) und Zuordnung	84
Tabelle 6: Zusammenfassende Tabelle der elektrochemischen Versuche und der XPS-Daten.....	88

Veröffentlichungen

1. Eickes, C., Weil, K. G., Doblhofer, K. Faradaic impedance studies of the autocatalytic reduction of H_2O_2 on Ag electrodes in HClO_4 . *PCCP* **2000**, 2, 5691.
2. Eickes, C., Rosenmund, J., Wasle, S., Doblhofer, K., Wang, K., Weil, K. G. The electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) in the studies of complex electrochemical reactions. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3623.
3. Flätgen, G., Wasle, S., Lübke, M., Eickes, C., Radhakrishnan, G., Doblhofer, K., Ertl, G. Autocatalytic mechanism of H_2O_2 reduction on Ag electrodes in acidic electrolyte: experiments and simulations. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 4499.
4. Doblhofer, K., Wasle, S., Lübke, M., Eickes, C. Reaktionswege bei der kathodischen Reduktion von H_2O_2 an Ag-Elektroden. In: Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese. Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung. GDCh-Monographie, Bd. 14, (Hrsg.) J. Russo, G. Sandstede, R. Staab. Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main **1999**, 40.
5. Strasser, P., Lübke, M., Eickes, C., Eiswirth, M. Modeling galvanostatic potential oscillations in the electrocatalytic iodate reduction system. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 462, 19.

Teile dieser Dissertation wurden in den Referenzen 1, 3 und 4 veröffentlicht.

Danksagung

Ich möchte allen meinen Dank aussprechen, die zu der Vollendung meiner Dissertation beigetragen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. Gerhard Ertl für die großzügige finanzielle Unterstützung und vorzügliche Arbeitsbedingungen.

Meinem Doktorvater Herrn Priv.-Doz. Dr. Karl Doblhofer für die interessante und sehr reizvolle Aufgabenstellung, die Gelegenheit, mich mit neuen Untersuchungsmethoden vertraut zu machen, und die Möglichkeit zu einer sehr individuellen Arbeitsweise und einem regen Austausch mit den Gastwissenschaftlern seiner Arbeitsgruppe.

Herrn Dr. Konrad G. Weil, Prof. i. R., für die wissenschaftlichen Diskussionen, insbesondere zum Thema der EIS.

Herrn Prof. Dr. Klaus Rademann, der sich als Gutachter für meine Dissertation zur Verfügung gestellt hat.

Herrn Andreas Scheybal, ohne dessen Hilfe ich die Ex-situ-XPS-Untersuchungen nicht hätte durchführen können, für die Unterweisung in dieser Technik, und die teils heftigen aber fruchtbaren fachlichen Diskussionen.

Herrn Dr. Klaus Peter Strasser, der mir einen Einblick in die nichtlineare Dynamik verschaffte und wertvolle Hinweise gab.

Frau Sabine Wasle für die freundliche Aufnahme im Labor, ihre Unterstützung mit Rat und Tat und die hervorragende Organisation des Labors, was das Arbeiten ungemein erleichtert hat.

Frau Ingeborg Reinhardt für das schnelle Korrekturlesen meiner Dissertation.

Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin, Steffanie Jörn, die mir gerade in der kritischsten Zeit zur Seite stand und mir die notwendige Ruhe und Gelassenheit gab.

Einen ganz herzlichen Dank an meine Familie, die mir Rückhalt und Unterstützung während des gesamten Studiums gewährte.

Lebenslauf

Name	Christian Eickes
Geburtsdatum:	14. September 1970
Geburtsort:	Geldern
Eltern	Hans Eickes, Bohrer in Rente Käthi Eickes, geb. Heußen, Hausfrau
1977 – 1981	St. Michael Grundschule Wachtendonk
1981 – 1990	Luise-von-Duesberg-Gymnasium Kempen Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
02.07.1990 – 30.09.1991	Zivildienst in der Ev. Kirchengemeinde Straelen-Wachtendonk
WS 1991/92 – SS 1993	Grundstudium der Chemie an der Universität Duisburg GH
WS 1993/94 – WS 1995/96	Hauptstudium der Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg
WS 1994/95	Senior Thesis an der McMaster University, Hamilton, Ontario, Kanada Thema: Novel Aromatic Nitrogen Base Xenon(II) Cations of the Tetrafluorodiazines Betreuer: Prof. Dr. Gary J. Schrobilgen
02.01.1996 – 09.07.1996	Diplomarbeit im FB6 / Chemie – Elektrochemie an der Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg Thema: Metallfreie wiederaufladbare Batterien mit neuen negativen Elektroden Betreuer: Prof. Dr. Fritz Beck
seit 01.12.1996	Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abt. Physikalische Chemie, Thema: Die autokatalytische H ₂ O ₂ -Reduktion an Ag-Elektroden Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Karl Doblhofer

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Nutzung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Berlin, 7. Juni 2001

Christian Eickes