

I. Einleitung

Die nichtlineare Dynamik ist eine naturwissenschaftliche Disziplin, die sich mit Systemen, die sich fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden und Selbstorganisationsphänomene zeigen, beschäftigt [1]. Doch erst seit wenigen Jahren hat sich die nichtlineare Dynamik zu einem eigenständigen Zweig der naturwissenschaftlichen Forschung entwickelt. Ausschlaggebend für diese Entwicklung war ihr interdisziplinärer Charakter, der das Interesse einer Vielzahl von Forschergruppen unterschiedlichster Bereiche weckte [2]. In der Biologie spiegelt sich dies beispielsweise in der Untersuchung der Fellmusterung von Tigern [3] oder in der Musterung von Schneckenhäusern wider [4]. In der Physik sind die Filamentbildung in Halbleitern [5] sowie die Bildung hydrodynamischer Muster [6] typische Vertreter. Und in der Chemie sei die katalytisch bedeutende CO-Oxidation auf Platin [7] oder die bekannte Belousov-Zhabotinski Reaktion [8] angeführt. Auch in der Elektrochemie werden sowohl zeitliche [9] als auch raumzeitliche Muster beobachtet [10-15]. Eine der bekanntesten elektrochemischen und häufig als Modellsystem betrachteten Reaktionen ist die Reduktion von Peroxodisulfat [16-32].

Auch die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf diese Reaktion. Gegenstand dieser Studie ist es, zum einen den Einfluß des starken Oxidationsmittels Peroxodisulfat auf Ag-Elektroden unter elektrochemischen Bedingungen und bei basischen pH-Werten zu untersuchen, und zum anderen anhand desselben Systems die Bedeutung des Zellaufbaus (Elektrodengeometrie) für an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt stattfindende elektrochemische Reaktionen aufzuzeigen.

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit Reaktionen, die an der Elektrodenoberfläche ablaufen. Durch die Nutzung einfacher Strom-Spannungs-Techniken [33-35] läßt sich eine Vielzahl von Informationen gewinnen. So können aus einem Cyclovoltammogramm in vielen Systemen erste Hinweise über mögliche Grenzflächenänderungen in Form von spezifischer Adsorption von Ionen oder Umlagerungen von Adsorbaten gefunden werden. Typische Beispiele hierfür sind Cytosin oder Uracil auf Au(111) [36-38] oder Halogenide auf Pt(111) [39-41]. Von

besonderem Interesse ist die Frage, inwieweit Doppelschichtstruktur und Adsorbate die Rate einer elektrochemischen Reaktion beeinflussen, aber auch umgekehrt, inwieweit die Doppelschichtstruktur durch die Reaktion verändert wird.

Solche Grenzflächenveränderungen lassen sich in elektrochemischen Systemen jedoch nicht ohne Weiteres untersuchen, denn herkömmliche, im Vakuum häufig genutzte Verfahren können in der Elektrochemie in situ meist nicht eingesetzt werden. Wenn die zu untersuchende Grenzfläche jedoch unter der Voraussetzung aus der elektrochemischen Zelle entfernt werden kann, daß nach der Entnahme an ihr keine wesentliche Änderung des letzten, im Elektrolyten vorherrschenden Zustandes mehr stattfindet, ist fast das gesamte Spektrum analytischer Methoden anwendbar. Qualitative Informationen über die Grenzfläche lassen sich so beispielsweise durch XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) gewinnen, oder strukturelle Änderungen können durch das konventionell genutzte SEM (Scanning Electron Microscope) aufgeklärt werden. Für Systeme, bei denen unter Reaktionsbedingungen der Antransport der reagierenden Spezies gewährleistet sein muß, gestaltet sich die Studie qualitativer Grenzflächenänderungen als äußerst schwierig. Die Nutzung von ex situ Methoden ist ausgeschlossen, und die Zahl der zur Verfügung stehenden in situ Verfahren wird durch die hierfür häufig notwendige Dünnschichtzelle ebenfalls eingeschränkt. Eine elegante Methode, dieses Problem zu umgehen, ist die Nutzung der SP-Resonanzverschiebung (Surface Plasmons). Der Vorteil dieser Technik liegt darin, daß die optischen Informationsträger (Photonen) statt des Elektrolyten den transparenten Festkörper (die Elektrode) passieren und so ein größerer Freiraum für die Gestaltung des Zellaufbaus gegeben ist.

Durch den Einsatz solcher grenzflächensensitiver Methoden ist es möglich, einen grundlegenden Einblick über die Elektrodenoberfläche direkt beeinflussende Prozesse zu erlangen. Erweitert wird die Perspektive durch ein Verständnis des potentialabhängigen Verhaltens zugehöriger Subsysteme. Aus diesem Grunde konzentriert sich der erste Teil dieser Arbeit auf qualitative Grenzflächenstudien des Systems $Ag/S_2O_8^{2-}$ bei basischem pH-Wert und seiner Subsysteme mit dem Ziel zu

verstehen, in wie fern Peroxodisulfat potentialabhängige Änderungen der Ag-Elektrode bewirkt.

Wie oben schon erwähnt, wird die Reduktion von Peroxodisulfat in jüngster Zeit zunehmend als Modellsystem für das Studium raumzeitlicher Musterbildung in elektrochemischen Systemen verwendet [1-14]. Sie fand reges Interesse sowohl bei Experimentatoren als auch bei Theoretikern. Neuere theoretische Studien von Mazouz, Flätgen und Krischer [8-10] brachten hierbei überraschende Erkenntnisse zum Vorschein. Mit Hilfe mathematischer Modellierungen und Simulationen konnte gezeigt werden, daß der Zellaufbau, genauer gesagt die Elektrodengeometrie, von entscheidender Bedeutung für die Musterbildung in elektrochemischen Systemen ist. Hierbei ist der Einfluß des an einem Punkt der Elektrode anliegenden Potentials auf das Potential an einem anderen Ort, auch Kopplung bezeichnet, ausschlaggebend. Generell wird zwischen lokaler Kopplung (Wechselwirkung der Potentiale nur zwischen direkten Nachbarn), nicht-lokaler Kopplung (Wechselwirkung über den nächsten Nachbarn hinaus) und globaler Kopplung (Wechselwirkung mit den Potentialen aller Punkte der Elektrode) unterschieden. Mazouz, Flätgen und Krischer [8-10] konnten zeigen, daß im Falle der Verwendung ringförmiger Elektroden die Kopplung um so lokaler ist, je näher sich die Gegen- an der Arbeitselektrode befindet. Die Wechselwirkung möglicher punktuell unterschiedlicher Potentiale an der Elektrode ist in einem solchen Fall somit stark eingeschränkt, was mögliche Potentialinhomogenitäten an der Elektrode eher stabilisiert.

Besonders bemerkenswert ist eine theoretische Vorhersage von Christoph et al. [42]. Sie besagt, daß eine Referenzelektrode, die zentrisch unter und nahe an einer ring- oder scheibenförmigen Arbeitselektrode plaziert ist, zur Ausbildung von stationären Potentialstrukturen an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche führen kann. Ursprung dieses Verhaltens sei eine negativ globale Kopplung, d.h. daß beispielsweise ein an einem Punkt der Elektrode positiveres Potential eine Verschiebung der Spannungswerte an allen anderen Orten zu negativeren Werten hin bewirkt. Dies führt zu einer Stabilisierung von Potentialinhomogenitäten.

Ein solcher Aufbau ist in der Elektrochemie als Luggin-Kapillare bekannt und wird in vielen Fällen genutzt, um den IR-Abfall im Elektrolyten zu minimieren. Da das Vorliegen der räumlichen Muster nicht immer aus der Messung des globalen Stroms ersichtlich ist, ist diese Vorhersage von grundlegender Bedeutung für elektrochemische Studien. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, diese Überlegungen anhand des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems experimentell auf ihre Gültigkeit hin zu überprüfen.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel II werden zuerst einige Grundlagen der nichtlinearen Dynamik vorgestellt, beginnend bei einfachem Basiswissen hin zu theoretischen Ansätzen und Ergebnissen der raumzeitlichen Musterbildung. Es folgt eine Erläuterung der Reduktion von Peroxodisulfat an Metallelektroden, die dem Leser die für die nichtlineare Dynamik dieser Reaktion wesentlichen Variablen näherbringen soll.

Kapitel III beschäftigt sich mit der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Nach einer kurzen Beschreibung der Methoden und Präparationstechniken, die zur Untersuchung der Grenzfläche angewendet wurden, werden die gewonnenen experimentellen Ergebnisse präsentiert. Es schließt sich eine Diskussion und Interpretation der Resultate an.

Das Kapitel IV konzentriert sich auf die experimentellen Studien raumzeitlicher Musterbildung. Nach einer kurzen Präsentation der Meßmethode und der Präparationstechnik werden die experimentellen Ergebnisse einer Studie vorgestellt, die sich mit der Frage beschäftigt, ob bei einer speziell gewählten Elektrodenanordnung inhomogene Potentialstrukturen an der Arbeitselektrode auftreten. Die Ergebnisse werden anschließend diskutiert.

In Kapitel V sind die Ergebnisse abschließend noch einmal zusammengefaßt.