

Untersuchung der potentialinduzierten elektrochemischen Doppelschicht an Gold-Flüssig-Grenzflächen mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

- Masterthesis -

Abgabe 13.08.2015

B.Sc. Tristan Schneider

Matrikelnr.: 479558

Hochschule RheinMain

Fachbereich: Ingenieurwissenschaften

Studiengang: Angewandte Physik

Referent: Prof. Dr. Hans-Dieter Bauer

Max Planck Institut für Polymerforschung

Arbeitskreis: Molekulare Spektroskopie

Korreferent: Dr. Bernhard Menges

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbständig unter der Anleitung des Referenten und des Korreferenten durchgeführt und nur die angegebenen Referenzen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

.....

Mainz, den 13.08.2015

Abstract

Electrochemically measurements are done while potential is applied to a Metal-Liquid-Interface. This applied potential leads to various effects, the most important one is the formation of a double layer or adlayer. This study investigated the characteristics of the electrochemical adlayer on Au(111) in sulfuric acid, using Surface-Plasmon-Resonance (SPR). Through a combined setup of SPR and electrochemistry the kinetic of the growing and reduction process was observed. Also the thickness of the double layer was determined. The results showed that sulfate adsorb at the gold surface. These adsorbed ions build well-ordered structures, depending on the applied potential. The rate of adlayer growing depends at first on the structure of the gold surface itself and later on the structure of the adlayer. Adsorption of sulfate lifts the Au(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction to the unreconstructed (1×1) phase. Until this point, the adlayer grows slowly. In this early stage the structure of this layer is $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. After the reconstruction lifting of the gold surface, the adlayer grows much faster. Further increasing the potential to a crucial point induces a structural change of the adlayer from $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ to $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$. The final thickness of one monolayer is around 2 nm. Stepping the potential backwards invert the process of structural changes of the adlayer and gold surface.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung.....	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Elektromagnetische Wellen in dielektrischer Materie.....	3
2.2	Drude-Sommerfeld-Theorie	6
2.3	Oberflächenplasmonen.....	7
2.3.1	Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen.....	7
2.3.2	Anregung von Oberflächenplasmonen	9
2.4	Optische Schichtsysteme / Transfer-Matrix-Formalismus.....	12
2.5	Elektrochemie.....	17
2.6	Oxidation, Reduktion, Redoxreaktion	17
2.7	Voltammetrie	18
2.8	Elektroden	20
2.8.1	Referenzelektrode.....	20
2.8.2	Elektrodenanordnung.....	23
2.8.3	Polarisierbarkeit	24
2.9	Elektrochemische Doppelschicht	25
3	Versuchsaufbau.....	27
3.1	Geräte und Material.....	33
3.2	Konstruktion einer Durchflusszelle	35
3.3	Elektrochemischer Vergleich der Zellen.....	39
3.4	Pd/H ₂ Elektrode	42
4	Ergebnisse	43
4.1	Nachweis der elektrochemischen Doppelschicht	43
4.2	Goldoberflächen und Überstrukturen.....	46
4.2.1	Herstellung und Charakterisierung von (111)-Goldoberflächen.....	48
4.2.2	Adsorption und Strukturbildung von Sulfat	52
4.2.3	Doppelschicht und Scherkräfte	63

4.3	Goldoxidation	65
5	Zusammenfassung.....	70
6	Danksagung	72
7	Literaturverzeichnis.....	73
8	Anhang	77

1 Zielsetzung

Als Oberflächenplasmon bezeichnet man die kollektive Anregung von freien Elektronen in einem Metall, die sich entlang der Grenzfläche ausbreitet. Oberflächenplasmonen reagieren sehr sensitiv auf Brechungsindexänderungen der Oberfläche und die Bildung von molekularen Schichten bzw. elektrochemischen Doppelschichten. Oberflächenplasmonen können durch Licht unter bestimmten Voraussetzungen in dünnen Metallfilmen (< 100 nm) angeregt werden. Eine Voraussetzung ist der Einfallswinkel des Lichtes. Durch Veränderung des Einfallswinkels und gleichzeitiger Aufnahme der reflektierten Intensität können, mittels Fresnel-Formalismus, Rückschlüsse auf das zu untersuchende System, bestehend aus mehreren optischen Schichten (Glassubstrat, Metallfilm, Adlayer), gezogen werden. Man bezeichnet dies als Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR engl.: Surface Plasmon Resonance). SPR ermöglicht die präzise Bestimmung optischer Konstanten von Molekülen, die sich auf der Oberfläche des Metallfilms befinden. Aus diesem Grund eignet sich diese Methode hervorragend zur Untersuchung von Schichtbildungsvorgängen. Als Metallfilm wird, u.a. aufgrund seiner chemischen Inertheit, vorzugsweise Gold verwendet.

SPR findet Anwendung in der Echtzeitanalyse von Flüssigkeitssystemen wie Biomolekülen in Pufferlösungen oder Elektrolyten. Untersuchungen von elektrochemischen Systemen mittels SPR führen, aufgrund des Anlegens von Potential, zu Schwierigkeiten in der Interpretation der Ergebnisse. Das Anlegen von Potential an die Gold-Flüssig-Grenzfläche beeinflusst sowohl das zu untersuchende System, als auch die Gold-Flüssig-Grenzfläche durch die Entstehung einer elektrochemischen Doppelschicht (Abb. 1.1). [1]

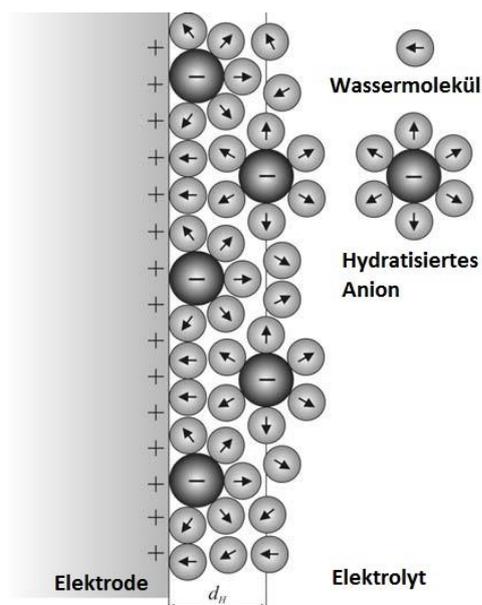


Abb. 1.1 - Modell der elektrochemischen Doppelschicht an einer positiv geladenen Elektrode. [1]

Die Struktur von adsorbierten Schichten und die Reaktionen an Gold-Flüssig-Grenzflächen sind von großer Bedeutung in der physikalischen Chemie. [2] Bei der Untersuchung elektrochemischer Systeme findet üblicherweise die zyklische Voltammetrie Anwendung.

Der Vorteil der zyklischen Voltammetrie liegt darin, dass auch Zwischenstufen von elektrochemischen Reaktionen nachgewiesen werden können. Die zyklische Voltammetrie ermöglicht relativ einfach und schnell gekoppelte chemische und elektrochemische Reaktionen zu untersuchen. Dabei wird zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode eine Spannung angelegt, es wird mit einem Startpotential begonnen und dieses kontinuierlich

erhöht bis ein definiertes Umschaltpotential erreicht ist. Anschließend wird die Richtung der Spannungsänderung umgekehrt bis wieder das Startpotential erreicht ist. Ein solcher Zyklus wird mehrmals wiederholt. Gemessen und aufgezeichnet wird bei diesem Vorgang der Strom in Abhängigkeit des angelegten Potentials. [3] Dieses sog. Voltammogramm liefert u. a. Informationen über Oxidations- sowie Reduktionsvorgänge und lässt Rückschlüsse auf Stoffkonzentrationen zu. Mittels Elektrochemie können diese Reaktionen kontrolliert, begünstigt oder invertiert werden.

Ziel der Masterthesis ist es, die zyklische Voltammetrie mit SPR zu kombinieren und dadurch die elektrochemische Doppelschicht, welche beim Anlegen eines Potentials an Gold-Flüssig-Grenzflächen entsteht, zu untersuchen. Hierbei dient der wenige Nanometer dünne Goldfilm auf einem Glassubstrat als Elektrode und gleichzeitig als Ausbreitungsmedium für Oberflächenplasmonen. Es wird die entstehende Schichtdicke, unter Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt, bestimmt sowie die potentialabhängige Ausbildung dieser Schicht untersucht. Während ein zyklisches Voltammogramm aufgezeichnet wird, werden Änderungen auf der Elektrodenoberfläche durch SPR erfasst. Desweiteren wird der Einfluss von Scherkräften, mithilfe einer mikrofluidischen Durchflusszelle, auf die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht untersucht und die Herstellung einer geeigneten Elektrodenoberfläche erläutert.

Nachfolgend wird in Kapitel 2 auf die Grundlagen, die dieser Masterthesis zu Grunde liegen, eingegangen. Nachdem in Kapitel 2.1 bis 2.4 die Theorie der Plasmonik behandelt wird, folgt in Kapitel 2.5 bis 2.9 das Themengebiet der Elektrochemie. Hierbei wird auf spezielle Aspekte wie die Elektrodenkonfiguration und –Anordnung eingegangen. Im Anschluss an die Theorie folgt in Kapitel 3 der experimentelle Versuchsaufbau, welcher SPR und Elektrochemie vereint und konstruktive Elemente dieser Masterthesis aufzeigt. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert, gefolgt von Kapitel 5, der Zusammenfassung.

2 Grundlagen

Zunächst soll auf die theoretischen Grundlagen dieser Masterthesis eingegangen werden. Die folgenden Kapitel vermitteln einen Überblick auf das Themengebiet der Plasmonik. Für tiefere Hintergründe und Herleitungen sei auf die Literatur [4] [5] [6] [7] verwiesen.

Darauf folgend wird auf Grundlagen der Elektrochemie und auf die Kombination beider Methoden eingegangen.

2.1 Elektromagnetische Wellen in dielektrischer Materie

Die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit Materie wird auf atomarer Ebene durch einen „empfangenden“ Dipol beschrieben. Durch die Welle werden die Elektronen der äußeren Niveaus zu einer Resonanzschwingung angeregt. Die angeregten Dipole fungieren anschließend mit einer gewissen Phasenverzögerung selbst als Quelle. [8]

Beschrieben wird die Auslenkung eines Elektrons in diesem System durch folgende Differentialgleichung (DGL):

$$\ddot{\vec{s}}(t) + \gamma \cdot \dot{\vec{s}}(t) + \omega_0^2 \cdot \vec{s}(t) = -\frac{e}{m_e} \cdot \vec{E}(0, \omega) \quad (2.1)$$

\vec{s}	Auslenkung des Elektrons
γ	Dämpfungsfaktor
$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m_e}}$	Eigenfrequenz
D	Federkonstante
e	Elementarladung ($-1.602 \cdot 10^{-19}$ C)
m_e	Effektive Elektronenmasse
$\vec{E}(\vec{r}, t)$	Elektrische Feldstärke $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-j \cdot \omega \cdot t}$

Die homogene Lösung der DGL beschreibt den Einschwingvorgang. Da dieser lediglich bei ultrakurzen Impulsen relevant ist, wird die partikuläre Lösung im eingeschwungenen Zustand betrachtet. [8]

$$\vec{s}(t) = \frac{-e}{m_e} \cdot \frac{\vec{E}(0, \omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j \cdot \omega \cdot \gamma} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (2.2)$$

(Mit der imaginären Einheit $j = \sqrt{-1}$)

Die Auslenkungen der Elektronen in Bezug auf die Atomrümpfe induzieren optische Dipolmomente:

$$\vec{p}(\vec{r}, t) = -e \cdot \vec{s}(t) = \frac{e^2}{m_e} \cdot \frac{\vec{E}(0, \omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j \cdot \omega \cdot \gamma} \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (2.3)$$

Betrachtet man das gesamte Volumen V mit der Teilchenanzahl N mit $\tilde{N} = \frac{N}{V}$ ergibt sich daraus die Gesamtpolarisation:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \tilde{N} \cdot \vec{p}(\vec{r}, t) = \tilde{N} \cdot \underbrace{\frac{e^2}{m_e} \cdot \frac{\vec{E}(0, \omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j \cdot \omega \cdot \gamma}}_{=\varepsilon_0 \cdot X(\omega)} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.4)$$

ε_0 Elektrische Feldkonstante ($8.854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$)

$X(\omega)$ Elektrische Suszeptibilität (Fähigkeit zur elektrischen Polarisierung eines Materials)

$$X(\omega) = \frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e (\omega_0^2 - \omega^2 + j \cdot \omega \cdot \gamma)} \quad (2.5)$$

Im Medium gilt für die dielektrische Verschiebung:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \underbrace{\varepsilon_0 \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)}_{\text{Anteil des Vakuums}} + \underbrace{\vec{P}(\vec{r}, t)}_{\text{Polarisation des Mediums}} \quad (2.6)$$

Setzt man Gl. (2.4) in Gl. (2.6) ein erhält man:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \cdot X(\omega) \vec{E}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \underbrace{(1 + X(\omega))}_{\varepsilon_r} \quad (2.7)$$

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0}$ relative Permittivität

Einführung des komplexen Brechungsindex:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon_r(\omega)} = \sqrt{\underbrace{\varepsilon_r'(\omega)}_{\text{Brechungsindex}} + j \underbrace{\varepsilon_r''(\omega)}_{\text{Absorptionsindex}}} \quad (2.9)$$

Woraus folgt:

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e (\omega_0^2 - \omega^2 + j \cdot \omega \cdot \gamma)} \quad (2.10)$$

Aufspaltung in Real- und Imaginärteil (konjugiert komplex erweitern) ergibt:

$$\text{Re}\{\varepsilon_r\} = \varepsilon_r' = 1 + \frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot \gamma^2} \quad (2.11)$$

$$\text{Im}\{\varepsilon_r\} = \varepsilon_r'' = -\frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \cdot \frac{\omega \cdot \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot \gamma^2} \quad (2.12)$$

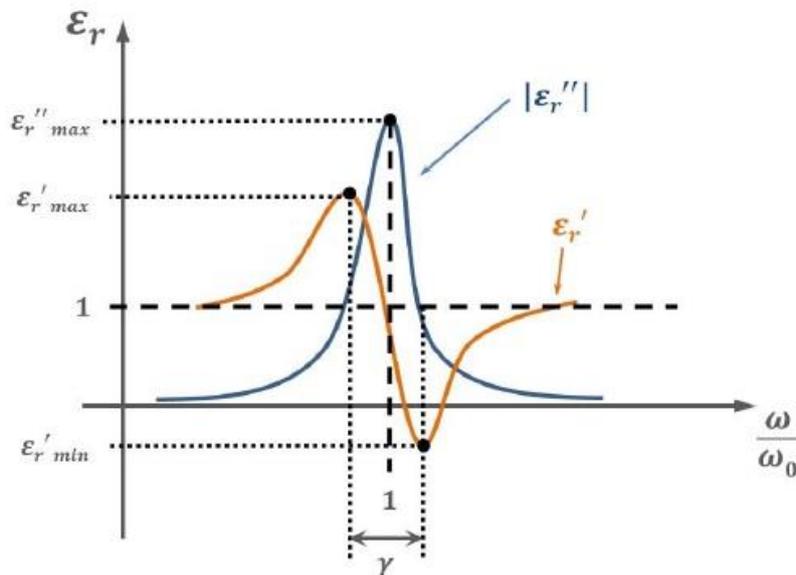


Abb. 2.1 - Dispersion und Absorption in dielektrischen Medien. Es ist zu erkennen, dass der Imaginärteil (Absorption) in der Nähe der Resonanz von Bedeutung ist. Innerhalb der Halbwertsbreite des Imaginärteils verläuft die Dispersion anomal (invers). [8]

2.2 Drude-Sommerfeld-Theorie

Das grundlegende Modell zur Beschreibung von Metallen ist die Drude-Sommerfeld-Theorie. Dieses Modell beschreibt die Struktur eines Metalls als Plasma, welches aus schweren, positiv geladenen Atomrümpfen und sehr viel leichteren, negativ geladenen, freien Elektronen besteht. Bei Wechselwirkungen mit elektrischen Feldern erfahren die Elektronen keine Rückstellkräfte, jedoch wird ihre Bewegung durch den Festkörper durch Stöße an Atomrümpfen, Gitterdefekten und Phononen gedämpft. [9]

Für die Federkonstante des Drude-Modells gilt somit $D = 0$, daraus folgt unmittelbar $\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m_e}} = 0$.

Der komplexe Brechungsindex für Metalle wird somit zu:

$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 + \underbrace{\left[\frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \right]}_{\omega_p^2} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = - \underbrace{\left[\frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \right]}_{\omega_p^2} \cdot \frac{\gamma}{\omega \cdot (\omega^2 + \gamma^2)} = - \frac{\gamma \cdot \omega_p^2}{\omega \cdot (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.14)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\tilde{N} \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e}} \quad \text{Plasmafrequenz}^1$$

¹ Die Coulombkraft wirkt lokalen Verdichtungen des Elektronengases entgegen und versucht den Gleichgewichtszustand wiederherzustellen. Aufgrund der Massenträgheit kommt es zu einer periodischen Schwingung. Die Plasmafrequenz liegt bei Metallen im UV-Bereich.

2.3 Oberflächenplasmonen

Bei Metallen sind die äußeren Elektronen nur sehr schwach an die Atomrümpfe gebunden, das sog. freie Elektronengas. Unter bestimmten Voraussetzungen können die Elektronen an der Oberfläche zu kollektiven Schwingungen angeregt werden. Es handelt sich hierbei um Dichteschwankungen des Elektronengases, die sich longitudinal entlang der Oberfläche ausbreiten (Ladungsdichtewellen). In der Quantenmechanik behandelt man diese Ladungsdichtewellen als Quasiteilchen. Sie werden als Oberflächenplasmon bezeichnet.

Man kann ein Plasmon auf unterschiedliche Weise erzeugen, zum Beispiel indem man ein Elektron durch eine dünne Metallschicht schickt oder ein Elektron oder Photon an einer dünnen Schicht reflektiert. Die Ladung des Elektrons koppelt an die Fluktuation des elektrostatischen Feldes der Plasmaschwingung an. Der Energieverlust des reflektierten oder transmittierten Elektrons entspricht dem ganzzahligen Vielfachen der Plasmonenenergie. [10] Für diese Masterthesis ist die Anregung mittels Photonen relevant.

2.3.1 Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen breiten sich als Elektronendichtewellen an Metalloberflächen aus und besitzen dementsprechend eine Dispersionsrelation. Die Dispersionsrelation ist der Zusammenhang zwischen dem Wellenzahlvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ : Wellenlänge) und der Kreisfrequenz ω .

Aufgrund des longitudinalen Wellencharakters von Oberflächenplasmonen muss das Licht, welches zur Anregung benutzt wird, p-polarisiert sein (parallel zur Einfallsebene). Andernfalls wären die Auslenkungen der Elektronen und der k-Vektor nicht kollinear zueinander (Abb. 2.2 a)).

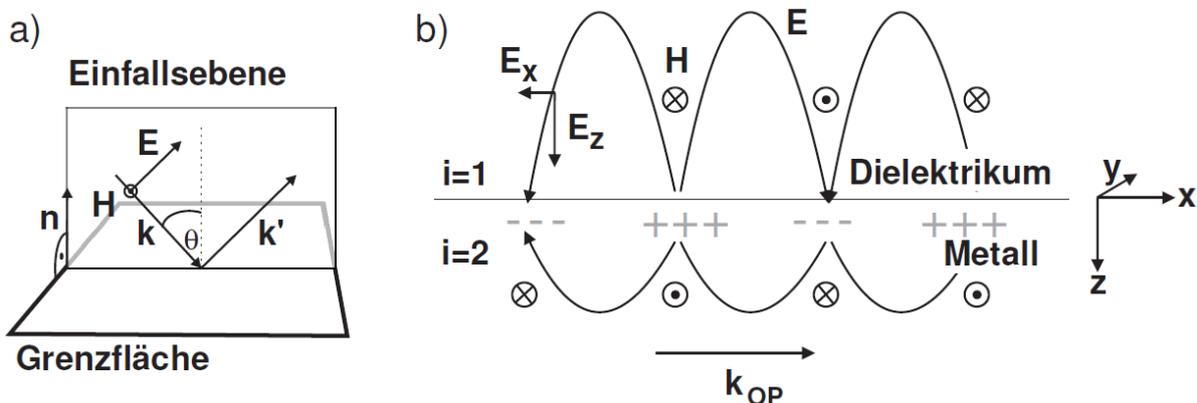


Abb. 2.2 - a) Einfallsebene des Lichtes zur Anregung von Oberflächenplasmonen. Die elektrische Komponente des Lichtes schwingt parallel zur Einfallsebene (p-Polarisation). b) Darstellung eines Oberflächenplasmons mit der zur Herleitung verwendeten Nomenklatur. [6]

Der Index i in Abb. 2.2 b) bezeichnet das jeweilige Ausbreitungsmedium. Mit der Dichteschwankung der Elektronen an der Oberfläche geht eine elektromagnetische Welle einher. Beim Vergleich mit Abb. 2.2 a) wird deutlich, dass Oberflächenplasmonen daher nicht mit Licht, dessen elektrische Feldkomponente senkrecht zur Einfallsebene schwingt (s-Polarisation), angeregt werden können. [6]

Für die p-polarisierte, elektromagnetische Welle aus Abb. 2.2 b), die sich in x-Richtung ausbreitet gilt:

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} E_{xi} \\ 0 \\ E_{zi} \end{pmatrix} \cdot e^{j(\pm k_{zi} \cdot z + k_{xi} \cdot x - \omega t)} \quad H_i = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{yi} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{j(\pm k_{zi} \cdot z + k_{xi} \cdot x - \omega t)} \quad (2.15)$$

Der Gesamtwellenvektor dieser Welle setzt sich aus einer x- und einer z-Komponente zusammen [6]:

$$\varepsilon_i = \frac{\omega^2}{c^2} = k^2 = k_{xi}^2 + k_{zi}^2 \quad (2.16)$$

Aus der Maxwell-Gleichung (8.4) mit $\vec{j} = 0$ und Gl. (2.15) ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} k_{xi} \\ 0 \\ k_{zi} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ H_{yi} \\ 0 \end{pmatrix} = -\omega \varepsilon_0 \varepsilon_i \begin{pmatrix} E_{xi} \\ 0 \\ E_{zi} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Beim Durchgang von elektromagnetischen Wellen durch eine Grenzfläche bleiben die Komponenten der Felder parallel zur Grenzfläche identisch. Die Komponenten senkrecht zur Grenzfläche werden mit der jeweiligen Permittivität bzw. Permeabilität der Materialien gewichtet. [6]

$$E_{x1} = E_{x2} \quad H_{y1} = H_{y2} \quad \varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad (2.18)$$

Die Stetigkeitsbedingungen für die Komponenten des Impulsvektors \vec{k} , für die in Abb. 2.2 gezeigte Situation, erhält man aus Gl. (2.18) und Gl. (2.17) [6]:

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x \quad \varepsilon_1 k_{z2} = -\varepsilon_2 k_{z1} \quad (2.19)$$

Daraus folgt mit Gl. (2.16):

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} = \frac{2\pi}{\lambda_{OP}} \quad (2.20)$$

λ_{OP} ist die Wellenlänge des Plasmons. Gl. (2.20) stellt den Zusammenhang zwischen der Impulskomponente $k_x = \frac{2\pi}{\lambda_{OP}}$ mit der Frequenz ω dar (Dispersionsrelation). [6]

2.3.2 Anregung von Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen können von außen nur durch Licht mit der richtigen Frequenz ω und dem richtigen Impuls k_x angeregt werden. Allgemein ist der k-Vektor von Licht in einem Dielektrikum:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon} \quad (2.21)$$

Umgestellt nach ω :

$$\omega = \frac{k \cdot c}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (2.22)$$

Um zu zeigen, ob ein Oberflächenplasmon durch Licht erzeugt werden kann, das von der Luftseite auf eine Metalloberfläche einfällt, wird in Abb. 2.3 die entsprechende Dispersionskurve ($\omega = \frac{k_x \cdot c}{\sqrt{\varepsilon_{Luft}}} = k \cdot c \cdot \sin(\theta)$, θ =Einfallswinkel) zusammen mit der des Oberflächenplasmons aufgetragen.

Wie in Abb. 2.3 (Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons an Luft/Metall) zu sehen ist, gibt es keine Übereinstimmung (Schnittpunkte) von Frequenz und Impuls zwischen Oberflächenplasmonen und der Dispersionsgeraden von Licht. Selbst für Licht, das sich parallel zur Grenzfläche ausbreitet (90° Einfallswinkel), ist die k_x -Komponente für alle Frequenzen kleiner als die des Oberflächenplasmons (vertauschte Achsen beachten). [6]

Um Oberflächenplasmonen mittels Licht einzukoppeln muss der k-Vektor modifiziert werden. Um einen Schnittpunkt der Dispersionsrelationen zu erreichen, muss die Steigung der Dispersionsgeraden von Licht verringert werden. Erreicht werden kann dies durch Vergrößerung von ε (Erhöhung des Brechungsindex des Dielektrikums). Schickt man das Licht durch ein hochbrechendes Glasprisma erhält man durch die größere Permittivität von Glas bei gleicher Frequenz höhere k-Vektoren. [6] D.h. Oberflächenplasmonen können durch ein hochbrechendes Prisma eingekoppelt werden.

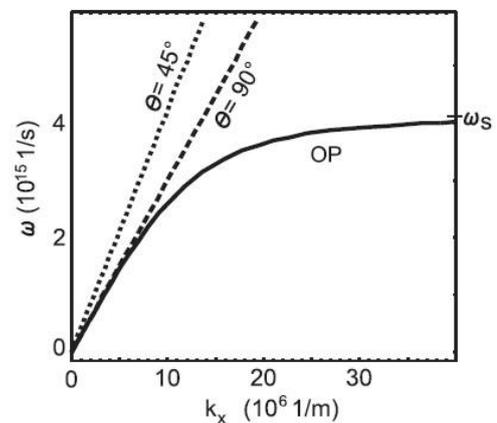


Abb. 2.3 - Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen (OP) an einer glatten Metall/Luft-Grenzfläche. Die gestrichelte und gepunktete Linie stellen die Dispersionsgeraden von Licht dar, welches von der Luftseite unter 90° und 45° einfällt. Damit sich Oberflächenplasmonen mittels Lichteinstrahlung anregen lassen, müsste sich die Kurve der Oberflächenplasmonen und die der Lichtgeraden schneiden (Übereinstimmung in Frequenz und Impuls). Da dies nicht der Fall ist, lassen sich Oberflächenplasmonen nicht durch Licht an einer glatten Metall/Luft-Grenzfläche einkoppeln. [6]

In Abb. 2.4 a) ist die Lichtgerade im Glasprisma zusammen mit der Dispersion des Oberflächenplasmons an der Metall/Luft-Grenzfläche aufgetragen (schwarz durchgezogen). Beide Kurven haben durch den erhöhten Brechungsindex einen gemeinsamen Schnittpunkt, hierbei ist demnach Kopplung zu erwarten.

Die Verbindung von Licht, das sich in einem Glasprisma ausbreitet, mit einem Oberflächenplasmon an einer Metall/Luft-Grenzfläche soll im Folgenden behandelt werden.

Für p-polarisiertes Licht der Form (2.15), das unter dem Winkel θ von der Glasseite auf die Grenzfläche Glas/Luft trifft, findet man mit Gl. (2.16) und (2.17) für die Ausbreitung auf der Luftseite:

$$k_x = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_{Glas} \cdot \sin(\theta) \quad (2.23)$$

$$k_{z,Luft} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_{Luft} - k_x^2} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_{Luft} - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \varepsilon_{Glas} \cdot \sin^2(\theta)} \quad (2.24)$$

Ab dem Totalreflexionswinkel θ_{TR} wird der Ausbreitungsvektor $k_{z,Luft}$, weg von der Grenzfläche, imaginär. Die Lichtwelle wird ab diesem Winkel vollständig in das Glas zurückreflektiert. Das Feld der Lichtwelle in die Luft fällt exponentiell ab (evaneszentes Feld) (Abb. 2.4 b)). [6]

$$\theta_{TR} = \arcsin\left(\frac{\varepsilon_{Luft}}{\varepsilon_{Glas}}\right) \quad (2.25)$$

In der sog. Otto-Konfiguration wird eine Metalloberfläche, auf der Luftseite, so nah an die Glasoberfläche gebracht, dass die evaneszente Lichtwelle noch eine ausreichend große Amplitude hat, um Oberflächenplasmonen anzuregen (Abb. 2.4 c)). Experimentell ist diese Anordnung sehr schwierig, da der Luftspalt nur wenige 100 nm betragen darf. [6]

Ein experimentell praktikablerer Aufbau ist die sog. Kretschmann-Konfiguration. Hierbei wird ein dünner Metallfilm direkt auf die Glasoberfläche gebracht (Abb. 2.4 d). In der Praxis wird ein Glassubstrat mit Metall (vorzugsweise Gold) bedampft und mit der Glasseite zum Prisma gewandt aufgebracht. Um einen optisch möglichst kontinuierlichen Übergang zu schaffen (Vermeidung von Sprüngen im Brechungsindex durch einen Luftspalt und damit einhergehende Mehrfachreflektionen), befindet sich zwischen beiden Glasgrenzflächen Immersionsöl.

Das evaneszente Feld koppelt durch den Metallfilm hindurch mit den Oberflächenplasmonen auf der Grenzfläche Metall/Luft. Sofern der Metallfilm dünn genug ist (<100 nm), befindet sich auch noch an der Metall/Luft-Grenzfläche ein Feld (optischer Tunneleffekt). Das eingekoppelte Licht wird

adsorbiert und regt Oberflächenplasmonen an. Nach Absorption des Lichtes fehlt dieses in der Reflektion auf der Prismenoberfläche. [6] Da die Intensität des reflektierten Lichtes experimentell zugänglich ist, kann durch Aufnahme der Intensitätsänderung in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ die Dispersion der Plasmonenresonanz bestimmt werden.

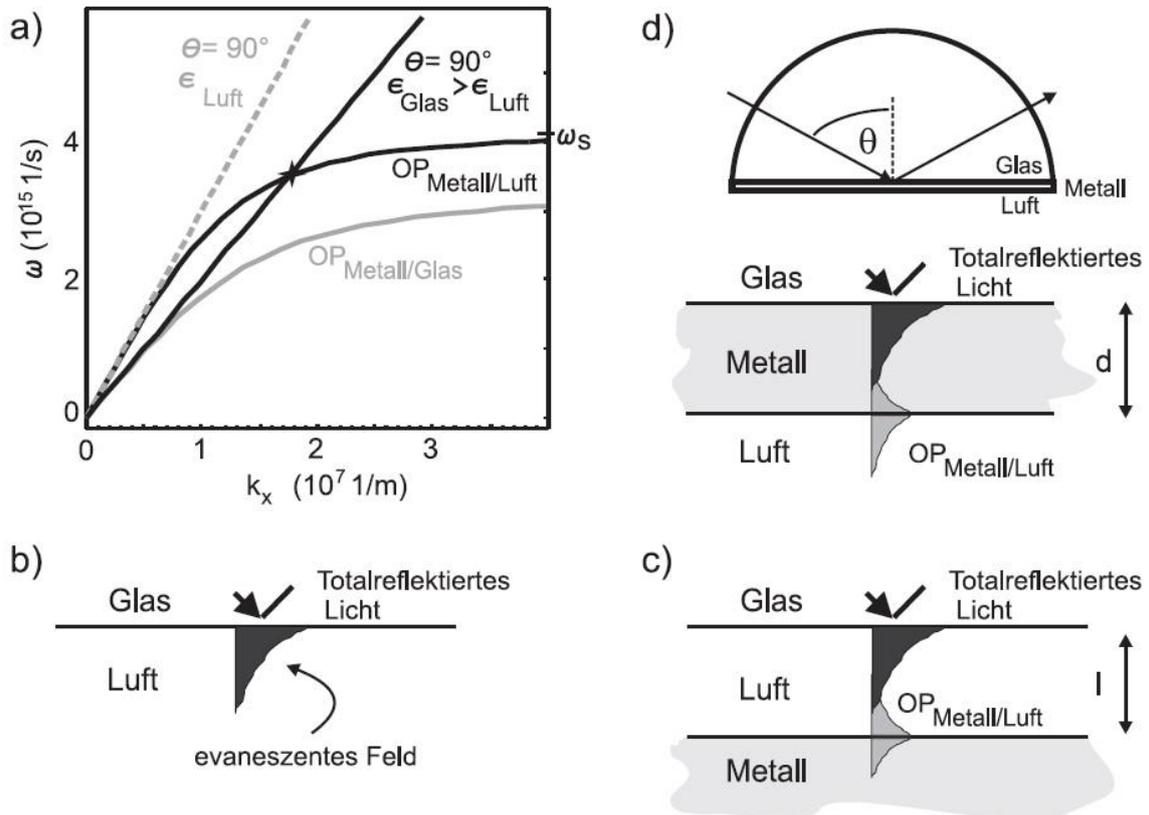


Abb. 2.4 - (a) Dispersionsrelationen mit modifizierten k -Vektor durch ein hochbrechendes Prisma. Durch verringerte Geradensteigung der Dispersionsgeraden von Licht kommt es zu einer Übereinstimmung von Frequenz und Impuls (Schnittpunkt) wodurch die Anregung von Oberflächenplasmonen (OP) durch Licht möglich wird. (b) Totalreflektion an der Grenzfläche Glas/Luft und Ausbildung eines evaneszenten Feldes. (c) Oberflächenplasmoneneinkopplung mittels der sog. Otto-Konfiguration. Hierbei ist ein dünner Luftspalt zwischen Metall und Prisma, die Einkopplung erfolgt durch das evaneszente Feld der Totalreflektion. (d) Oberflächenplasmoneneinkopplung mittels Kretschmann-Konfiguration, hierbei liegt das Prisma direkt auf der Metall-Grenzfläche auf. [6]

Oberflächenplasmonen sind an die Oberfläche gebunden und können sich nur dort ausbreiten. Die starke Lokalisation hat eine vielfache Verstärkung des elektrischen Feldes, verglichen mit dem anregenden Licht, zur Folge. Bei Gold beträgt die Verstärkung Faktor 16. Es finden stark erhöhte Wechselwirkungen mit der unmittelbaren Umgebung des Oberflächenplasmons statt. Dies führt zu hoher Empfindlichkeit der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons bezüglich Änderungen der Umgebung. Dadurch führen schon wenige Monolagen von Fremdmolekülen auf der Metalloberfläche zu leicht detektierbaren Verschiebungen des Resonanzwinkels.

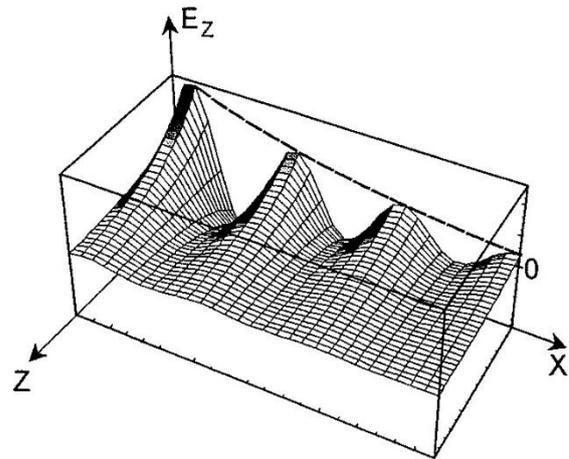


Abb. 2.5 - Schematische Darstellung der Feldstärke eines in x -Richtung propagierenden Oberflächenplasmons. Die Feldstärke entlang der z -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) fällt exponentiell ab. [42]

2.4 Optische Schichtsysteme / Transfer-Matrix-Formalismus

Die Anregung der Plasmonenresonanz hängt von der Permittivität des Metalls und von der Dicke des Metallfilms ab. Bei großer Schichtdicke dringt nur ein kleiner Teil des evaneszenten Lichtfeldes bis an die Metalloberfläche. Die Kopplung des Lichtfeldes in das Plasmon ist hierbei nur sehr gering. Am Schnittpunkt der Dispersionskurven aus Abb. 2.4 a) werden Oberflächenplasmonen nicht nur angeregt, diese können auch wieder zu Licht zerfallen. Bei sehr geringer Schichtdicke zerfällt das Oberflächenplasmon sofort wieder zu Licht. Die Resonanz wird dadurch abgeschwächt und verbreitert sich. [6]

Die Fresnelgleichungen beschreiben die Reflektion und Transmission einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzschicht. Mittels des Transfer-Matrix-Formalismus kann die Abhängigkeit der Oberflächenplasmonenresonanz von der Schichtdicke und den dielektrischen Konstanten der Grenzschichten, eines beliebigen Vielschichtsystems, quantitativ beschrieben werden. Hierauf basiert die Datenauswertung, dabei wird der Reflektionsgrad in Abhängigkeit verschiedener Einstrahlwinkel für verschiedene Vielschichtsysteme berechnet.

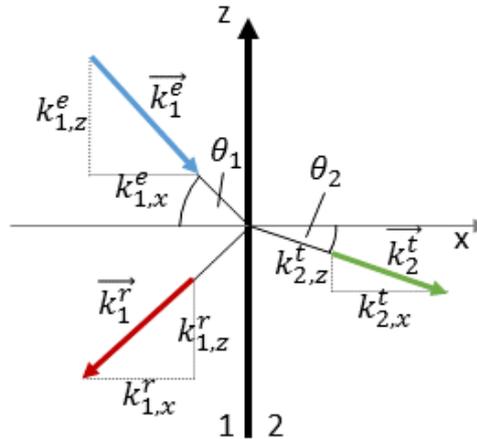


Abb. 2.6 - Reflexion und Brechung von optischen Wellen an einer ebenen Grenzfläche.

Der Übergang von ebenen Lichtwellen von einem Medium 1 in ein Medium 2 wird durch die Fresnel'schen Formeln beschrieben. Diese verknüpfen die reflektierten bzw. transmittierten Feldamplituden mit der einfallenden Amplitude. Betrachtet man gemäß Abb. 2.6 eine unter dem Winkel θ_1 einfallende Welle im Medium 1, so gilt für die Normalkomponente des Wellenzahlvektors \vec{k} :

$$k_{1,x} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}_1^2 - k_{1,z}^2} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}_1^2 - k_0^2 n_{eff}^2} \quad (2.26)$$

mit $k_0 = 2\pi/\lambda$ (Vakuumwellenvektor), $\tilde{n}_i = n_1 + i\kappa_1$ (komplexer Brechungsindex des Mediums) und $n_{eff} = k_{1,z}/k_0$ (effektiver Brechungsindex).

Die Tangentialkomponente $k_{1,x}$ bleibt beim Übergang in das Medium 2 erhalten. Entsprechend des Snellius'schen Brechungsindex gilt:

$$\begin{aligned} k_{1,z} &= n_1 k_0 \sin(\theta_1) = n_2 k_0 \sin(\theta_2) = k_{2,z} \\ \Leftrightarrow n_1 \sin(\theta_1) &= n_2 \sin(\theta_2) = n_{eff} \end{aligned} \quad (2.27)$$

In Abhängigkeit der Polarisation gilt für die Fresnel'schen Reflektions- und Transmissionskoeffizienten:

$$r_{1,2}^s = \frac{k_{1,x} - k_{2,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad (2.28) \quad t_{1,2}^s = \frac{2k_{1,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad (2.29) \quad \text{für s-Polarisation}$$

$$r_{1,2}^p = \frac{n_2^2 k_{1,x} - n_1^2 k_{2,x}}{n_2^2 k_{1,x} + n_1^2 k_{2,x}} \quad (2.30) \quad t_{1,2}^p = \frac{2n_1 n_2 k_{1,x}}{n_2^2 k_{1,x} + n_1^2 k_{2,x}} \quad (2.31) \quad \text{für p-Polarisation}$$

Für Computersimulationen ist diese Darstellung der Fresnel'schen Formeln durch die k_x -Komponenten vorteilhaft, da bei der Berechnung von Reflektion bzw. Transmission die Umrechnung der jeweiligen Ausbreitungswinkel θ_i nicht notwendig ist. Es müssen bei vorgegebenen n_{eff} lediglich die k_x der einzelnen Schichten berechnet werden. [11]

Zur Erfüllung der stationären Wellengleichung (Helmholtz-Gleichung) für ein Schichtsystem (Abb. 2.7) wird in jeder Schicht für das elektrische Feld eine Linearkombination aus ebenen Wellen, sowohl in positiver, als auch negativer x-Richtung laufend, angesetzt. [11]

$$E_i(x) = R_i e^{ik_{i,x}x} + L_i e^{-ik_{i,x}x} \tag{2.32}$$

R_i : Amplitude in positiver x-Richtung laufender Feldanteil

L_i : Amplitude in negativer x-Richtung laufender Feldanteil

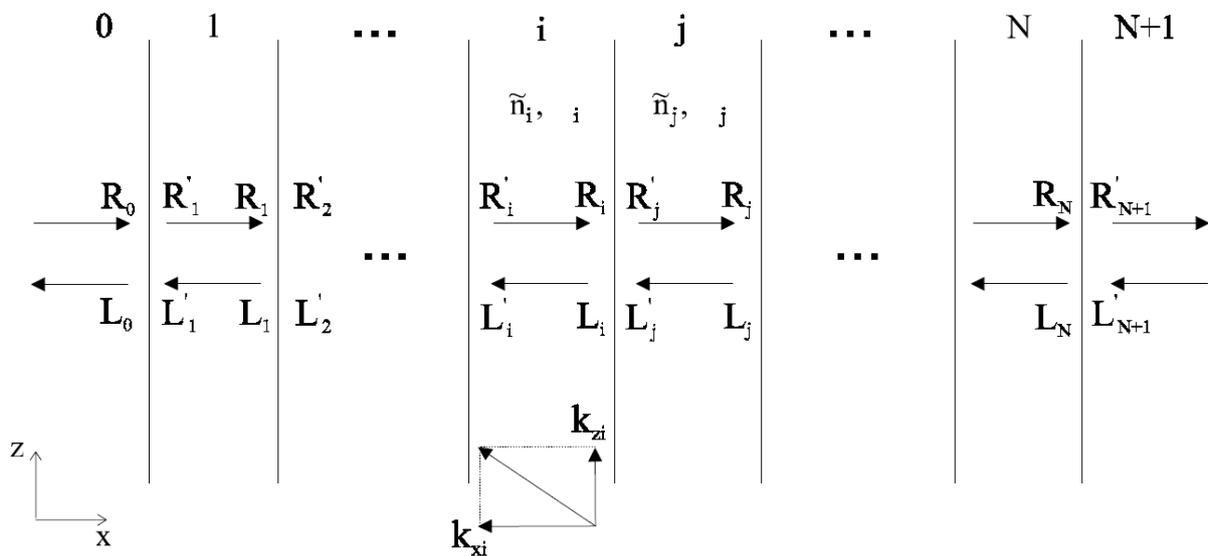


Abb. 2.7 – Schematische Darstellung eines (N+2)-Schichtsystems aus N Schichten und 2 Halbräumen 0 und N+1. [11]

Die Amplitudenvektoren vor und nach dem Schichtsystem sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} = \mathbf{D}_{ij} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} \tag{2.33}$$

Zwischen den Amplitudenvektoren links und rechts innerhalb einer Schicht i liegt ein Laufphasenunterschied ϕ_i vor. Dieser ist durch die x-Komponente des Wellenzahlvektors und die Schichtdicke d_i festgelegt:

$$\phi_i = k_{i,x} d_i = k_0 \sqrt{\tilde{n}_i^2 - n_{eff}^2} \cdot d_i \tag{2.34}$$

Durch die Phasenmatrix \mathbf{P}_i wird diese Phase in der Schicht i berücksichtigt:

$$\begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\phi_i} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_i} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \mathbf{P}_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Daraus folgt:

$$\begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} = \mathbf{P}_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \mathbf{P}_i \mathbf{D}_{ij} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Über eine Matrix \mathbf{M} lässt sich der Amplitudenvektor des linken Halbraumes, mit dem Amplitudenvektor des rechten Halbraumes eines $(N+2)$ -Schichtsystems in Beziehung setzen:

$$\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{pmatrix} R'_{N+1} \\ L'_{N+1} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R'_{N+1} \\ L'_{N+1} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Das Produkt der einzelnen Phasen- und Übergangsmatrizen ergibt die Gesamttransfermatrix \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \mathbf{D}_{01} \prod_{i=1}^N \mathbf{P}_i \mathbf{D}_{i,i+1} \quad (2.38)$$

Um den Reflektions- und Transmissionskoeffizienten von einer links in den Halbraum einfallenden Welle mit der Amplitude R_0 zu bestimmen, wird die vom rechten Halbraum auftreffende Amplitude gleich Null gesetzt ($L'_{N+1} = 0$). Zwischen den Amplituden des linken und rechten Halbraumes ergeben sich folgende Beziehungen [11]:

$$R_0 = M_{11} \cdot R'_{N+1} \quad (2.39)$$

$$L_0 = M_{21} \cdot R'_{N+1} \quad (2.40)$$

Reflektionskoeffizient:

$$r = \frac{L_0}{R_0} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (2.41)$$

Transmissionskoeffizient:

$$t = \frac{R'_{N+1}}{R_0} = \frac{1}{M_{11}} \quad (2.42)$$

Experimentell bestimmbar ist die Reflektivität R , sie hängt vom Einfallswinkel θ , der Wellenlänge λ_{Laser} und den optischen Parametern (n_i und d_i) der einzelnen Schichten ab.

$$R = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.43)$$

Für die Datenauswertung mittels des Matrix-Formalismus wird die Software „WinSpall“ verwendet, diese wurde am MPI-P entwickelt (Abb. 2.8). Hierbei wird durch Variation der Parameter n_i und d_i der theoretische Kurvenverlauf an die gemessene Reflektivitätskurve angepasst.

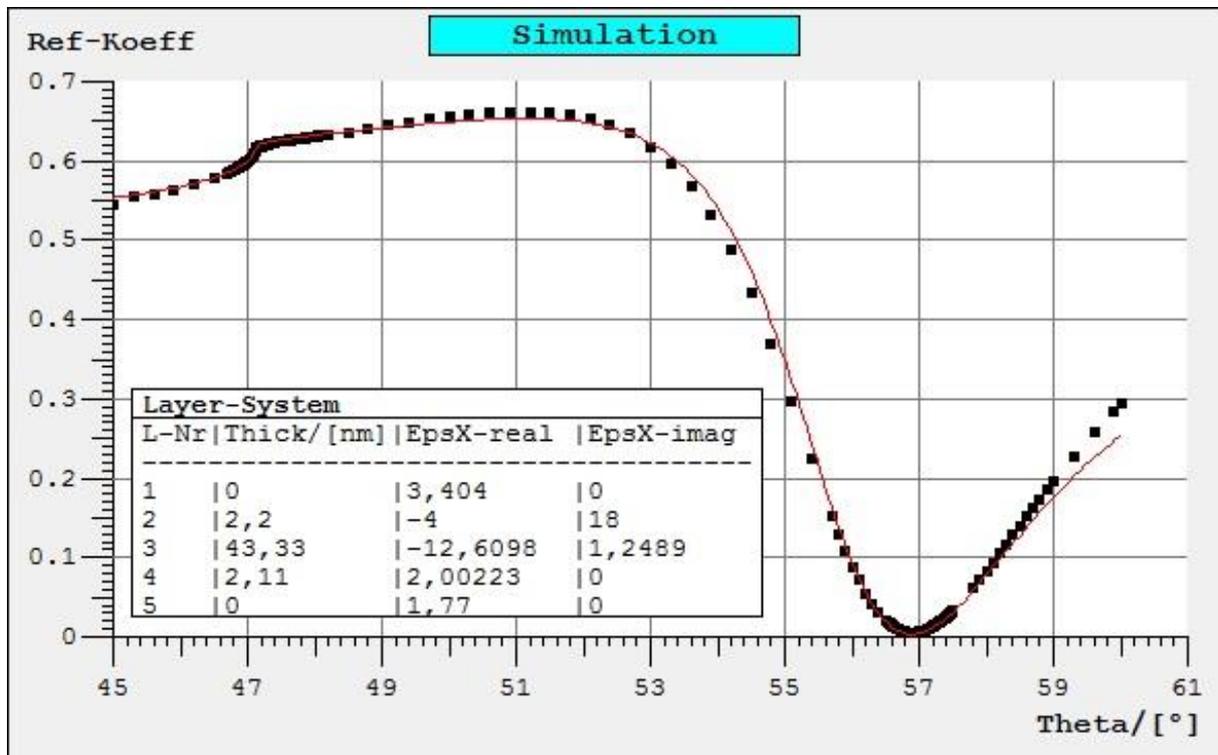


Abb. 2.8 - "WinSpall", Simulations- und Auswertungssoftware für optische Schichtsysteme. Die schwarzen Datenpunkte sind reale Messwerte, die rote Kurve ist die Simulation entsprechend den eingeblendeten Parametern. Die Parameter werden solange angepasst bis die Abweichung zwischen Messung und Simulation minimal ist. Diese Parameterwerte entsprechen letztlich dem experimentellen System. In der Abbildung zu sehen ist die Simulation eines Schichtsystems bestehend aus einem Glassubstrat (LaSFN9), welches mit 2,2 nm Chrom und 43,3 nm Gold bedampft wurde. Auf dem Gold befindet sich ein 2.1 nm dicker Adlayer aus Sulfat und darauf Wasser.

2.5 Elektrochemie

Aufgrund der Kombination von SPR mit elektrochemischen Methoden soll im folgenden Kapitel auf die Grundlagen der Elektrochemie eingegangen werden. Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, welche in Kontakt mit einem Elektrolyt (ionischer Leiter, entweder als Lösung, Flüssigkeit oder Feststoff) stehen. Eine galvanische Zelle erzeugt durch eine selbstständig ablaufende chemische Reaktion einen elektrischen Strom. Im Gegensatz dazu wird in einer elektrolytischen Zelle eine Reaktion mithilfe einer äußeren Stromquelle erzwungen. [12]

2.6 Oxidation, Reduktion, Redoxreaktion

Als Oxidation bezeichnet man eine chemische Reaktion, bei der einer bestimmten Sorte von Atomen, Molekülen bzw. Teilchen (im folgenden *Spezies* genannt) Elektronen entzogen werden. Als Reduktion bezeichnet man chemische Reaktionen bei denen Elektronen aufgenommen werden.

Bei Redoxreaktionen werden Elektronen von einer Spezies auf eine andere übertragen. Die Elektronenübertragung bewirkt eine Änderung der Oxidationszahl der beteiligten Spezies. Gleichzeitig können hierbei noch andere Vorgänge wie der Austausch von Ionen oder Atomen stattfinden. Als Reduktionsmittel bezeichnet man dabei den Elektronendonator (liefert Elektronen, die eine Spezies aufnimmt und somit reduziert wird). Das Oxidationsmittel ist der Elektronenakzeptor (nimmt Elektronen einer Spezies auf, sodass diese oxidiert wird). [12]

In elektrochemischen Zellen verlaufen Oxidations- und Reduktionsvorgänge räumlich getrennt voneinander. Jede Reaktion findet in einem eigenen Elektrodenraum statt. Als Elektrodenraum wird die unmittelbare Umgebung (wenige nm) der Elektrode bezeichnet. Während der Oxidation fließen die frei

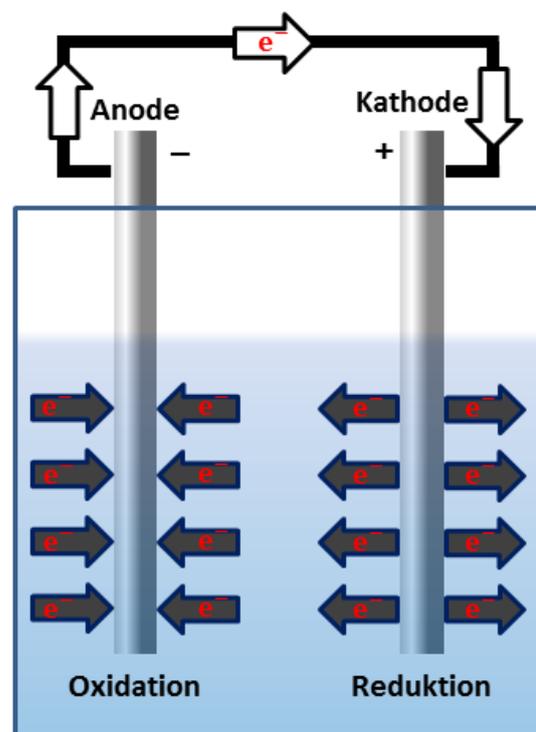


Abb. 2.9 – Schematische Darstellung einer elektrochemischen Zelle. Bei einer galvanischen Zelle findet eine freiwillige Reaktion statt. Hierbei werden Elektronen freiwillig an die Anode abgegeben, in diesem Bereich findet die Oxidation statt. An der Kathode werden Elektronen abgegeben, dort findet folglich die Reduktion statt. Auf diese Art entsteht ein Elektronenfluss, welcher zur Erzeugung elektrischer Arbeit genutzt werden kann. Das Pluszeichen symbolisiert dass Elektronen in die Zelle eintreten, das Minuszeichen bedeutet dass Elektronen die Zelle verlassen. [12]

werdenden Elektronen durch den äußeren Stromkreis und treten durch die andere Elektrode wieder in die Zelle ein. Dort dienen sie zur Reduktion des Oxidationsmittels. Als Anode bezeichnet man die Elektrode, an der die Oxidation (Elektronenabgabe der Spezies, Elektronenaufnahme der Elektrode) und als Kathode die Elektrode, an der die Reduktion (Elektronenaufnahme der Spezies, Elektronenabgabe der Elektrode) stattfindet. [12]

2.7 Voltammetrie

Die Voltammetrie ermöglicht die quantitative und qualitative Analyse von gelösten Stoffen. Hierbei wird der fließende Strom gemessen, während das Potential der Elektrode verändert wird. Bei der zyklischen Voltammetrie wird ein sägezahnförmiges Spannungsprofil an die Arbeitselektrode angelegt und der Strom gemessen (Abb. 2.10). Sobald das Potential wieder abfällt, beobachtet man auch einen sehr schnellen Abfall des kathodischen Stroms, da in der Nähe der Elektrode die Konzentration von oxidierbaren Teilchen sehr groß ist. Diese sind bei der reduktiven Potentialänderung entstanden. Wenn das Potential etwa dem Oxidationspotential der reduzierten Teilchen entspricht, beobachtet man einen überwiegenden anodischen Strom, dieser fällt mit zunehmendem Verbrauch der oxidierten Teilchen ab, wird aber nicht Null, da immer neue Teilchen aus der Bulklösung in den Elektrodenraum diffundieren. Wenn sich die Reduktionsreaktion an der Elektrode rückgängig machen lässt, ist das zyklische Voltammogramm im Wesentlichen symmetrisch bezüglich des Gleichgewichtspotential (Abb. 2.10b). Durch den gesamten Verlauf der Kurve können Redoxsysteme charakterisiert und Rückschlüsse auf Elektrodenprozesse gezogen werden, hierzu zählen Adsorption/Desorption von Ionen sowie Strukturrekonstruktionen (siehe Kap. 4.2 „Goldoberflächen und Überstrukturen“) (Abb. 2.11). Die Änderungen der Kurvenform bei Potentialänderungen gibt Aufschluss über die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse. Wenn beispielsweise der entsprechende Peak beim Rückgang des sägezahnförmigen Potentials fehlt, deutet dies darauf hin, dass die Oxidation (oder Reduktion) irreversibel ist. Das Aussehen der Kurve kann auch davon abhängen, wie schnell das Potential geändert wird. Ist der Anstieg zu schnell, kann die Zeit für den Ablauf mancher Prozesse zu kurz sein. [12]

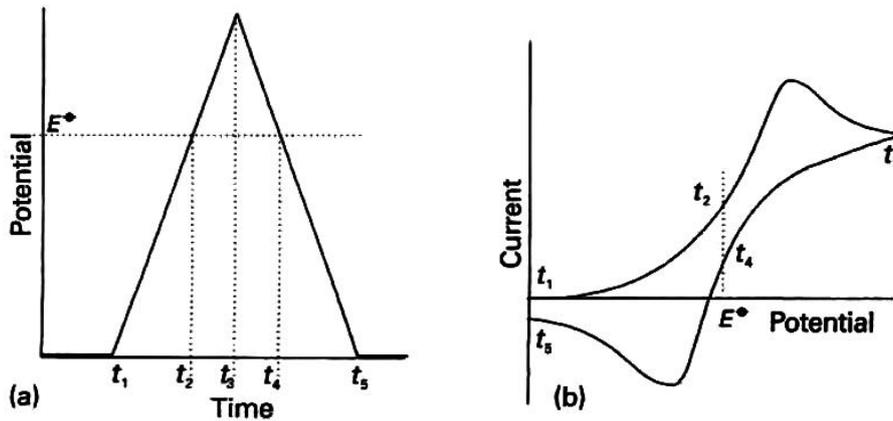


Abb. 2.10 - (a) Änderung der Spannung und (b) resultierende Strom-Spannungs-Kurve bei der zyklischen Voltammetrie. [12]

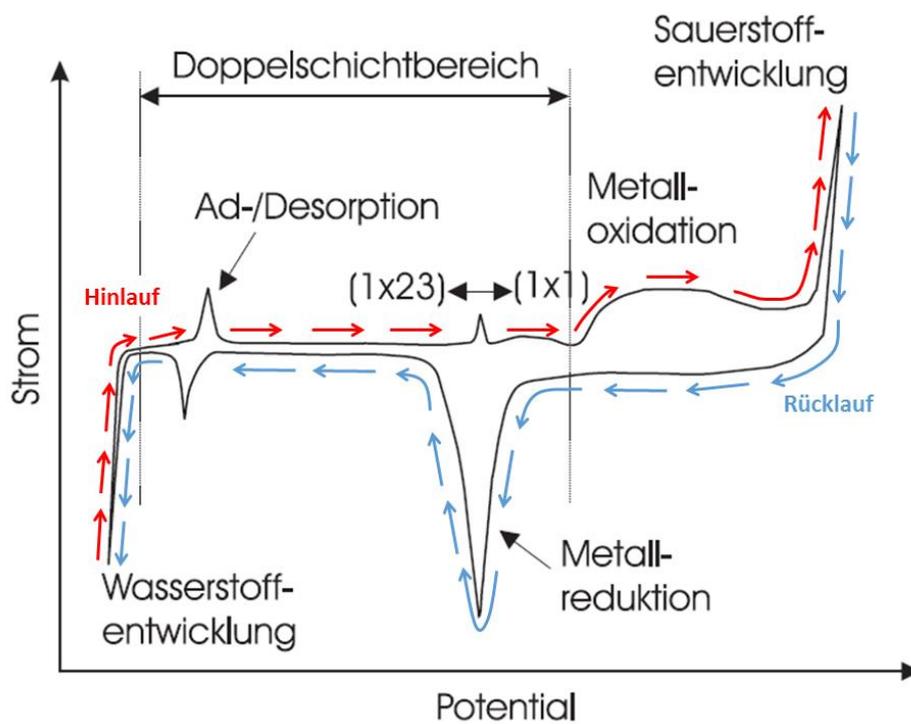


Abb. 2.11 – Prinzipdarstellung eines zyklischen Voltammogramms einer Goldelektrode mit spezifischer Adsorption. [38] Die roten Pfeile skizzieren den zeitlichen Verlauf des Voltammogramms bis zum Potentialmaximum, die blauen Pfeile stellen den Rücklauf zum Anfangspotential dar.

2.8 Elektroden

Um das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode zu bestimmen, kann man deren Potential nicht gegen eine ebenfalls stromdurchflossene Gegenelektrode messen. An der Phasengrenze zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt bildet sich ein elektrisches Potential aus. Dieses Potential einer einzelnen Elektrode ist experimentell unmöglich zu bestimmen, da zur Messung eine zweite Elektrode notwendig ist, an deren Oberfläche sich wiederum ein Elektrodenpotential ausbildet. Bei nur zwei Elektroden (Anode, Kathode, bzw. Arbeitselektrode und Gegenelektrode) würde man lediglich die Differenz zwischen beiden Elektroden messen. Diese Differenz ist je nach Konfiguration variabel, da die Potentiale der einzelnen Elektroden von der Kombination des Metalls der Elektrode mit dem verwendeten Elektrolyt und auch von der Konzentration an geladenen Teilchen abhängen. Des Weiteren ändert sich die Konzentration des Elektrolyts bei angelegtem Potential mit der Zeit lokal in Elektrodennähe. Es wird ein Potentialbezugspunkt benötigt, eine dritte Elektrode die keiner Strombelastung unterliegt. Diese Elektrode wird als Referenzelektrode bezeichnet.

2.8.1 Referenzelektrode

Als Referenzelektroden verwendet man vorzugsweise eine sog. Elektrode 2. Art. [13]. Als Bezugspunkt der elektrochemischen Spannungsreihe wurde die Normal-Wasserstoffelektrode gewählt (SHE², engl. Standard Hydrogen Electrode). Diese besteht aus einem platinieren³ Platinblech in sauer-wässriger Lösung der Protonenaktivität⁴ 1, welches mit Wasserstoff von 1013,25 mbar Druck umspült wird. Das Standardpotential dieser Elektrode wurde willkürlich als 0,0 V definiert. Bei dieser Elektrode ist es jedoch notwendig, eine genau definierte Protonenaktivität vorzugeben, gereinigtes Wasserstoffgas bereitzustellen und die Platinelektrode häufig neu zu platinieren. [13]

Weniger aufwendig ist die Verwendung von Metallionenelektroden. Diese Elektroden zeichnen sich durch einfachen Aufbau, schnell einstellendes, stabiles und reproduzierbares Gleichgewichtspotential aus. Elektroden dieser Art sind beispielsweise:

- Kalomel- oder Quecksilber-Quecksilberchlorid-Elektrode $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$
- Quecksilber-Quecksilbersulfat-Elektrode $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$
- Quecksilber-Quecksilberoxid-Elektrode $Hg/HgO/OH^-$
- Silber-Silberchlorid-Elektrode $Ag/AgCl/Cl^-$

² In der Literatur wird neben der SHE Elektrode auch die NHE (Normal Hydrogen Electrode) verwendet. Der Nullpunkt ist bei beiden identisch.

³ Platinieren bezeichnet das Niederschlagen von Platin in fein verteilter Form auf einer Metalloberfläche. Dadurch wird die Oberfläche bis hin zum Faktor 1000 vergrößert. [13]

⁴ Eine Lösung der Protonenaktivität 1 enthält 1 Mol sich unabhängig voneinander verhaltender Protonen je Liter. $\alpha(H^+) = 1 \equiv 1 \text{ Mol/l}$

Metallionenelektroden gibt es jeweils in unterschiedlichen Ausführungen mit unterschiedlichen Gleichgewichtspotentialen. Für die Masterthesis wird weitgehend⁵ letztere ($Ag/AgCl/Cl^-$ mit $3M^6$ NaCl) mit einem Gleichgewichtspotential von +195 mV (in Bezug zur Standard-Wasserstoffelektrode) verwendet. Zur Vereinheitlichung werden, falls notwendig, alle Bezugspotentiale aus Literaturquellen auf dieses Potential umgerechnet. Die Verwendung dieser Referenzelektrode ist auch in der Praxis üblich, um den Umgang mit Quecksilber zu vermeiden.

Die Elektrode besteht aus einem Silberdraht, welcher mit Silberchlorid überzogen ist und innerhalb einer Glaskapillare von in Wasser gelöstem Kalium- oder Natriumchlorid umgeben ist (Abb. 2.12). Durch diesen speziellen Aufbau ist ihr konzentrationsunabhängiges Potential begründet. Silberchlorid ($AgCl$) ist ein schwer lösliches Salz, das Potential hängt von der Konzentration des Kations (Ag^+) dieses Salzes ab. Dieses besteht wiederum aus dem gleichen Metall wie die Elektrode selbst. Das umgebende Salz (Kalium- oder Natriumchlorid, innerhalb der Glaskapillare) ist wiederum gut löslich und enthält das gleiche Anion (Cl^-) wie das schwer lösliche Salz. Die Konzentration der Silberionen ist über das Löslichkeitsprodukt mit der Konzentration dieser Anionen gekoppelt. Das Potential kann somit konstant gehalten werden, indem die Konzentration der Anionen konstant bleibt. Realisiert wird dies durch sehr hohe Konzentrationen des leicht löslichen Salzes ($\geq 3 \text{ Mol/L}$).

Bringt man den mit Silberchlorid überzogenen Silberdraht in die Lösung mit festgelegter Chloridionenkonzentration gilt für die Halbzelle folgendes Potential:

$$E(AgCl) = E^0 \left(\frac{Ag}{Ag^+} \right) + \frac{RT}{F} \cdot \ln[Ag^+] \quad (2.44)$$

Der Elektrolyt ist mit AgCl gesättigt, daher ist die Konzentration der Silberionen durch das Löslichkeitsprodukt $K_L = [M^+] \cdot [X^-]$ von AgCl und der Konzentration der Chloridionen bestimmt.



Abb. 2.12 -
 $Ag/AgCl/Cl^-$
Referenzelektrode.

⁵ Im Laufe der Masterthesis hat sich diese Referenzelektrode unter bestimmten Versuchsbedingungen als unzureichend erwiesen. In Kapitel 3.4 „Pd/H₂ Elektrode“ wird darauf speziell eingegangen.

⁶ In der Literatur werden auch Elektroden mit abweichender Konzentration sowie gesättigte (engl.: Saturated, abgekürzt „Sat.“) $Ag/AgCl/Cl^-$ Elektroden verwendet. Die Gesättigten weichen um 13 mV von 3 molaren Elektroden ab. Die geringe Abweichung kann vernachlässigt werden. Je kleiner diese Elektroden konstruiert werden, desto weniger stabil ist ihr Gleichgewichtspotential. Die drei in dieser Masterthesis verwendeten Elektroden zeigen Abweichungen von über 20 mV.

$$[Ag^+] = \frac{K_L}{[Cl^-]} \quad (2.45)$$

Durch Einsetzen in die Gl. (2.44) erhält man:

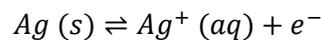
$$E(AgCl) = E^0 \left(\frac{Ag}{Ag^+} \right) + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left[\frac{K_L}{[Cl^-]} \right] = E^0 \left(\frac{Ag}{Ag^+} \right) + \frac{RT}{F} \cdot \ln[K_L] - \frac{RT}{F} \cdot \ln[Cl^-] \quad (2.46)$$

Die beiden ersten Glieder sind bei gegebener Temperatur konstant, daher können diese zum Standardpotential E^0 der Elektrode zusammengefasst werden:

$$E(AgCl) = E^0(AgCl) - \frac{RT}{F} \cdot \ln[Cl^-] \quad (2.47)$$

Durch Festlegung von $[Cl^-]$ besitzt die Elektrode somit ein konstantes Potential. [14]

Fließt während einer Messung ein geringer Strom durch die Referenzelektrode, ändert sich die Konzentration der Silberionen:



Bei der Entstehung von Silberionen wird aufgrund des hohen Überschusses von Chloridionen das Löslichkeitsprodukt überschritten und festes Silberchlorid wird ausfallen. Würde im umgekehrten Fall metallisches Silber aus Silberionen abgeschieden werden, können sofort wieder neue Silberionen in Lösung gehen. Die dabei in Lösung gehende Menge von Chloridionen ändert die Gesamtkonzentration jedoch praktisch nicht, da diese einige Zehnerpotenzen größer ist. Die dadurch konstant gehaltene Konzentration der Silberionen gewährleistet das konstante Bezugspotential der Referenzelektrode. [15]

2.8.2 Elektrodenanordnung

Die Anordnung der Elektroden ist ein wesentlicher Faktor im Hinblick auf die Messgenauigkeit. Da der Elektrolyt einen endlichen ohmschen Widerstand hat, fällt die Spannung zwischen Arbeitselektrode (engl. Working Electrode, *WE*) und Gegenelektrode (engl. Counter Electrode, *CE*) bei Stromfluss ab. Zwischen den beiden Elektroden entsteht aufgrund des Spannungsunterschiedes ein elektrisches Feld.

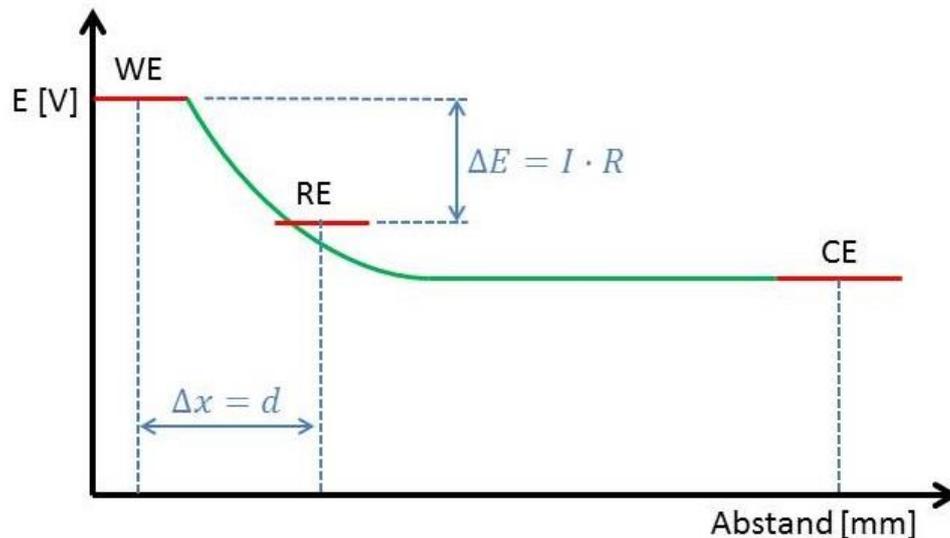


Abb. 2.13 – Schematische Darstellung des Spannungsabfalls in einem Elektrolyten. Mit steigendem Abstand der Referenzelektrode (*RE*) zur Arbeitselektrode (*WE*) vergrößert sich der Messfehler.

Die Messung an der Referenzelektrode (engl. Reference Electrode, *RE*) erfolgt hochohmig, um Stromfluss möglichst zu vermeiden. Durch die Referenzelektrode soll das Potential der Arbeitselektrode bestimmt werden. Die ideale Position zum Messen des Potentials der Arbeitselektrode wäre die Oberfläche der Arbeitselektrode selbst. In der Praxis ist dies jedoch nicht möglich, da man die Referenzelektrode nur auf endlichen Abstand in die Nähe der Arbeitselektrode bringen kann. Man erhält dadurch einen Messfehler proportional zum Strom, der durch die Arbeitselektrode fließt. Diesen Messfehler bezeichnet man als IR-Drop.

Der Spannungsabfall beträgt $\Delta E = I \cdot R$ (I : Strom [A], R : Widerstand [Ω]). Wie in Abb. 2.13 zu erkennen ist, wächst der Fehler mit steigendem Abstand von Referenzelektrode zu Arbeitselektrode. Um den Abstand möglichst gering zu halten kann man die Referenzelektrode über eine Kapillare (Haber-Luggin-Kapillare) bis auf unter 1 mm an die Arbeitselektrode heranzuführen. Die Mündung der Kapillare wird über ein Rohr mittels Zwischenelektrolyt mit der Referenzelektrode verbunden. Der minimale Abstand hängt vom Durchmesser der Kapillare (0,2 – 0,5 mm) ab. Je kleiner die Kapillare, desto kleiner der mögliche Abstand.

2.8.3 Polarisierbarkeit

Ändert sich der Stromfluss durch eine Elektrode nicht wesentlich, wenn das Potential geändert wird, so bezeichnet man diese als polarisierbare Elektrode. Elektroden mit einem Stromfluss, der stark vom Potential abhängt, nennt man nicht polarisierbare Elektroden (Abb. 2.14). [12]

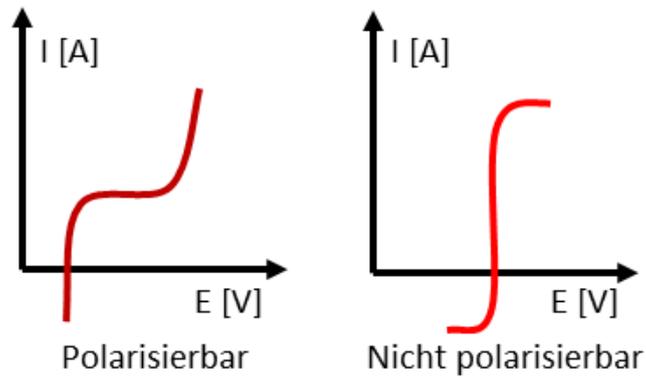


Abb. 2.14 – Polarisierbarkeit einer Elektrode

2.9 Elektrochemische Doppelschicht

Beim Anlegen eines Potentials an die Elektrode lagern sich gegenteilig geladene Ionen und aufgrund des Dipolcharakters von Wasser ausgerichtete Wassermoleküle an der Metall-Flüssig-Grenzfläche an.

Das Modell der elektrochemischen Doppelschicht (auch Helmholtzschicht genannt) ist das gängige und einfachste Modell zur Beschreibung dieser Struktur. Man bezeichnet diese Schicht als elektrochemische Doppelschicht, da sich zwei gegenteilig geladene Schichten an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ausbilden. Der Begriff Doppelschicht bezieht sich somit nicht auf die Anzahl von Moleküllagen an der Elektrodenoberfläche, es kann sich auch um eine Monolage Ionen handeln.

Beim Helmholtz-Modell wird angenommen, dass sich solvatisierte Ionen (Ionen, die von einer Hülle aus Wassermolekülen umgeben sind) entlang der Oberfläche aufreihen, aber durch die Moleküle der Solvathülle in einer bestimmten Entfernung gehalten werden. Diese Ionenschicht wird als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet, ihre Lage wird mit der Ebene gleichgesetzt, die durch die Rümpfe der solvatisierten Ionen verläuft. Nach diesem einfachen Modell findet eine lineare Änderung des Potentials auf der Elektrodenoberfläche bis zur äußeren Helmholtzschicht statt (Abb. 2.15). In einer verbesserten Form des Modells werden Ionen betrachtet, die ihre Solvathülle abgestoßen haben und durch chemische Bindung an der Elektrodenoberfläche anhaften (innere Helmholtzschicht). Die thermische Bewegung der Ionen, die der starren Anordnung entgegenwirkt, wird in diesem Modell vernachlässigt. Dieser Effekt wird im Gouy-Chapman-Modell berücksichtigt (Abb. 2.16). Die lokale Konzentration der Kationen und Anionen nähert sich mit wachsendem Abstand von der Elektrode dem Wert der Lösung an. Die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht wird aber weder durch das Helmholtz- noch durch das Gouy-Chapman-Modell exakt beschrieben. Das Helmholtz-Modell überschätzt die Festigkeit der Schicht, das Gouy-Chapman-Modell unterschätzt die innere Struktur. Durch das Stern-Modell werden beide Ansätze kombiniert. (Abb. 2.17) In diesem Modell bilden die Ionen direkt an der Elektrode eine feste Helmholtzschicht, die Ionen außerhalb dieser Schicht sind entsprechend dem Gouy-Chapman-Modell verteilt. [12]

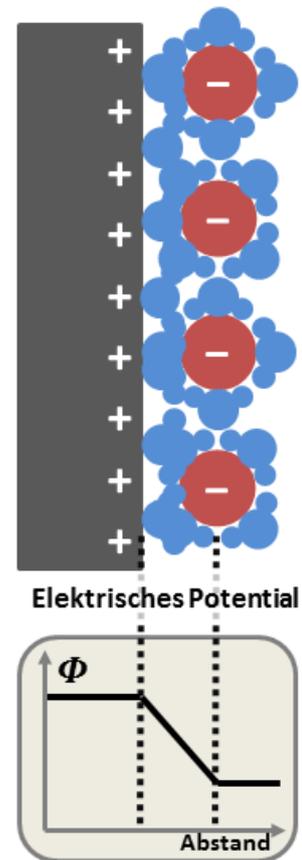


Abb. 2.15 - Einfaches Modell zur Beschreibung der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolytlösung durch zwei starre Ladungsebenen. Die äußere Helmholtzschicht besteht aus den Ionen der Lösung und ihrer Solvationshülle (blau eingezeichnet), die innere Helmholtzschicht besteht aus den Ladungen an der Oberfläche der Elektrode. Das elektrische Potential fällt linear.

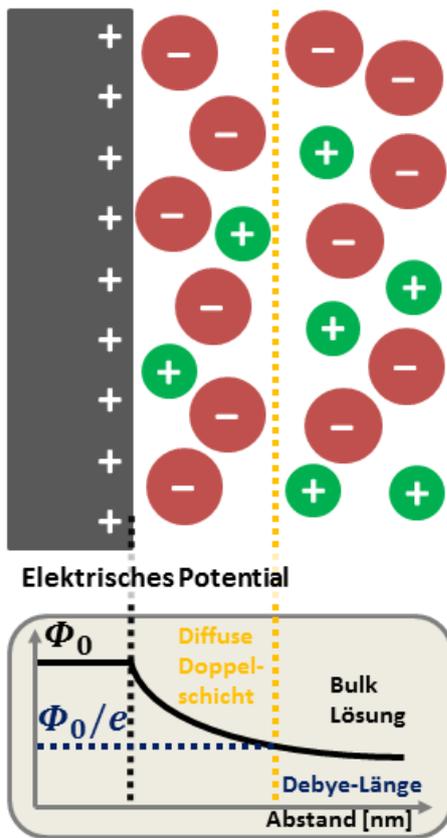


Abb. 2.16 - Gouy-Chapman-Modell der Doppelschicht. Diese wird als eine Wolke aus Gegenionen beschrieben. Das Potential fällt hierbei exponentiell ab.

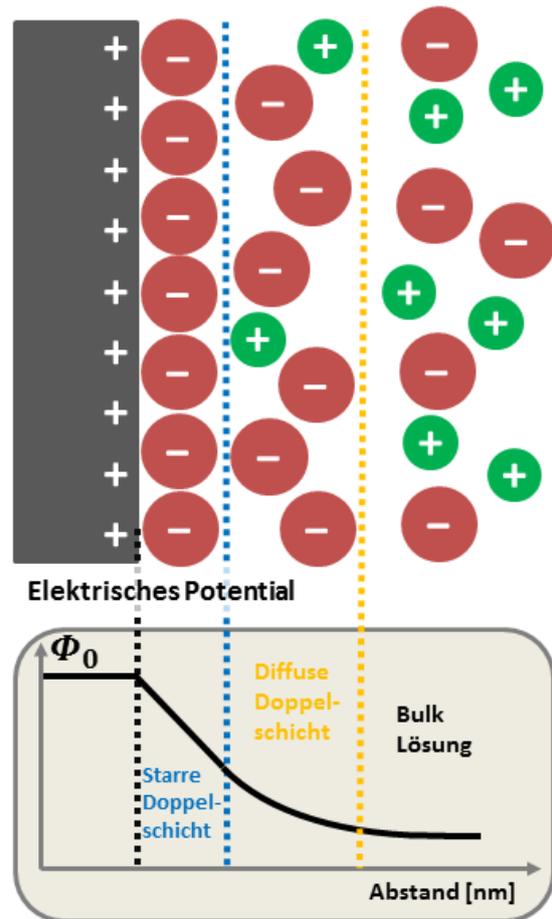


Abb. 2.17 - Stern-Modell für Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolytschicht. In diesem Modell wird die Vorstellung der inneren Helmholtzschicht mit der einer diffusen Doppelschicht kombiniert. Die Potentialänderung ist anfangs linear und fällt anschließend exponentiell.

Die Debye-Länge entspricht der Dicke der elektrochemischen Doppelschicht und ist abhängig von der Ionenkonzentration ($d \propto \frac{1}{\sqrt{c}}$). Sie liegt im Bereich weniger nm. Mit steigender Konzentration nimmt die Länge ab, da mehr Ionen das elektrische Feld stärker abschirmen.

3 Versuchsaufbau

Ziel ist es, mittels Plasmonenresonanzspektroskopie die Entstehung der elektrochemischen Doppelschicht bei angelegtem Potential in Echtzeit zu verfolgen und zu analysieren. Während mit der Elektrochemie elektrische Ströme in Abhängigkeit des Potentials erfasst werden, ermöglicht die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie Rückschlüsse auf Veränderungen der Elektrodenoberfläche, Schichtwachstum und zeitliche bzw. potentialabhängige Änderungen dieser.

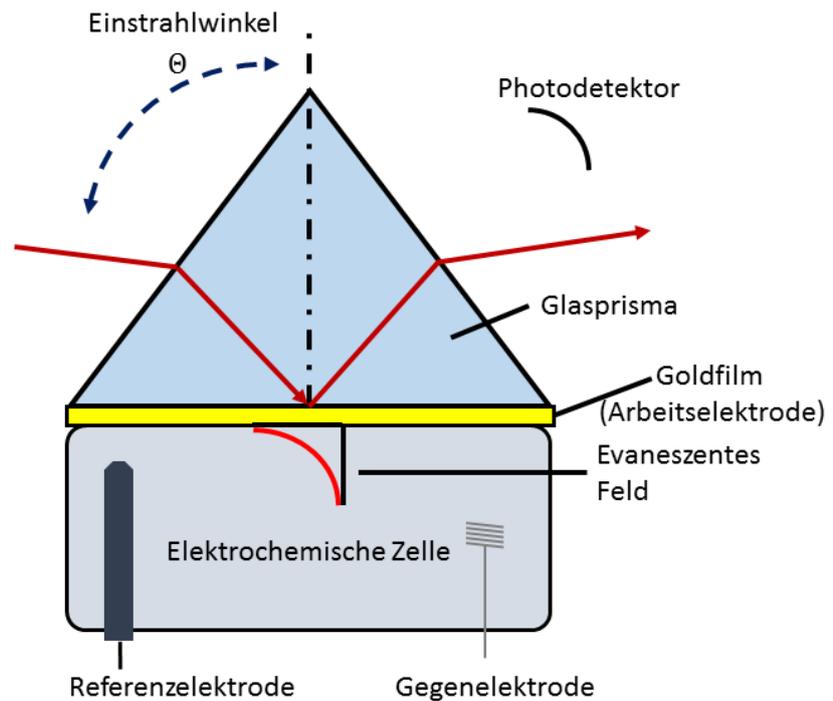


Abb. 3.1 – Kombination der Kretschmann-Konfiguration mit elektrochemischer Zelle.

Das Grundprinzip des optischen Aufbaus entspricht der „Kretschmann-Konfiguration“ (Abb. 3.1). Hierbei findet die Einkopplung des Lasers (628,8 nm) zur Anregung von Oberflächenplasmonen durch ein hochbrechendes Prisma statt (*LaSFN9 von Schott*, Brechungsindex $n=1,845$).

Auf einem Glassubstrat (*LaSFN9 / BK7 / Quarzglas*), wird eine 1 – 2 nm dünne Chromschicht⁷ aufgedampft. Die Chromschicht dient als Haftvermittler für die darauf folgende, etwa 50 nm dünne, Goldschicht⁸. In dieser Goldschicht findet die Plasmonenanregung statt. Zwischen Prisma und Substrat (unbeschichtete Seite) wird Immersionsöl aufgetragen um Sprünge im Brechungsindex aufgrund von Zwischenräumen (Luftspalt) zu vermeiden. Anschließend wird das Substrat auf die Bodenfläche des Prismas aufgebracht. Das Prisma und das Glassubstrat werden dadurch zu einer

⁷ Ideal 1-3 - 1,5 nm, da das Chrom stark absorbiert und ein Kompromiss zwischen möglichst geringer Schichtdicke und möglichst guten Hafteigenschaften gefunden werden muss.

⁸ Ideal 46 - 48 nm für eine scharfe Plasmonenresonanzkurve.

optischen Einheit, an deren äußerer Grenzfläche zu Luft sich die Goldschicht befindet. Möglich wäre auch das direkte Bedampfen der Bodenfläche des Prismas, hierbei müsste aber für jede Versuchsreihe das komplette Prisma ersetzt oder neu bedampft werden (aufgrund von Verunreinigungen der Goldoberfläche, Abnutzung, Kontamination, Goldoxidation, Chromdiffusion in das Gold, etc.). Durch die Verwendung von Glassubstraten kann die Goldoberfläche schnell ersetzt werden.



Abb. 3.2 - Auftrag von Immersionsöl auf das Prisma.

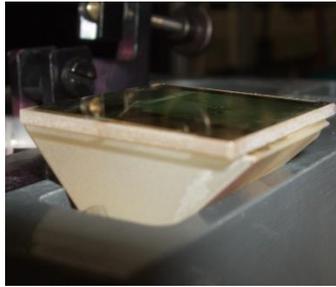


Abb. 3.3 - Aufbringen des Glassubstrates auf das Prisma.

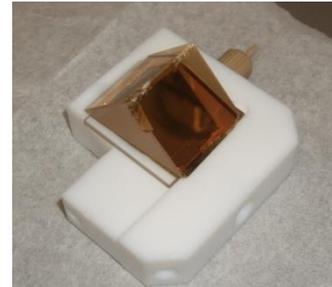


Abb. 3.4 - Prisma mit Substrat auf elektrochemischer Teflonzelle.

Die Teflonzelle (Abb. 3.4) wird anschließend in den Probenhalter gespannt und auf dem Drehtisch montiert (Abb. 3.9).

Zur Minimierung von Störeinflüssen wie Umgebungslicht wird der Laser mittels Chopper moduliert. Der Chopper sowie der Photodetektor sind an einem Lock-In-Verstärker angeschlossen. Der Chopper liefert hierbei die Referenzfrequenz für den Photodetektor. Es wird somit nur der Signalanteil des Detektors ausgewertet, welcher der vom Chopper modulierten Frequenz entspricht. Der Lock-In-Verstärker ist mit einem Computer verbunden, auf dem die Steuerungs- und Aufzeichnungssoftware *Wasplas* läuft.

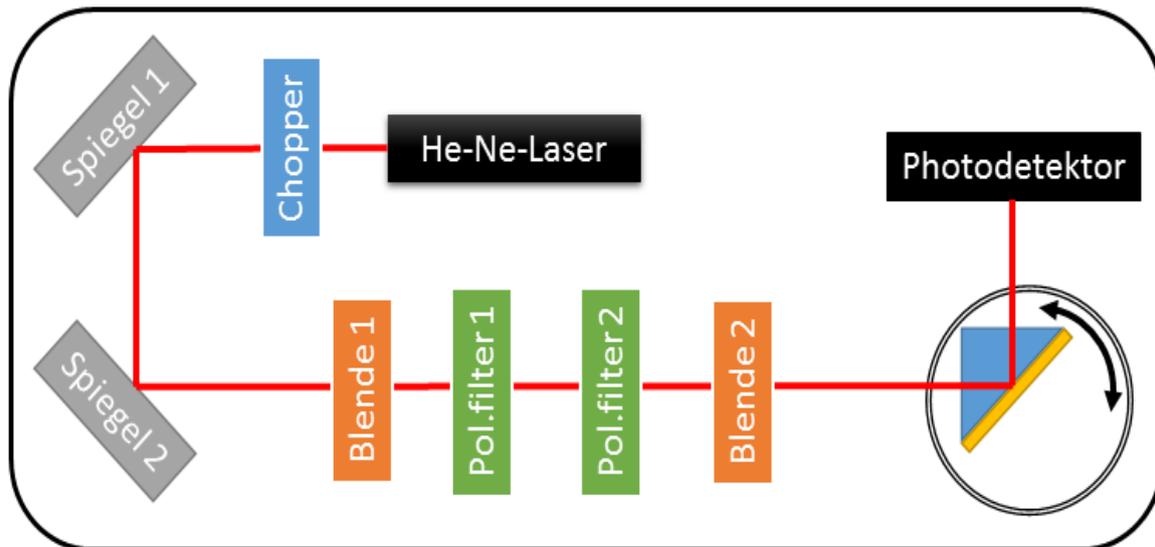


Abb. 3.5 - Skizze des Versuchaufbaus zur Anregung von Oberflächenplasmonen in der Kretschmannkonfiguration.

Die beiden Polarisationsfilter (Abb. 3.5) haben eine Doppelfunktion. Zum einen dienen sie zur Regulierung der Intensität des Lasers und zum anderen lassen sich Oberflächenplasmonen nur mit p-polarisiertem Licht anregen. Daher ist der zweite Polarisationsfilter so angeordnet, dass nur p-polarisiertes Licht passieren kann. Der erste Filter ist in seiner Polarisationsrichtung etwas verdreht zum zweiten ausgerichtet, wodurch die Intensität reguliert wird.

Das Prisma wird mittels Schrittmotor gedreht. Bei jeder Winkeländerung des Prismas wird der Photodetektor um den doppelten Winkel nachgeführt. Die minimale Schrittweite liegt bei $0,005^\circ$.

Die beiden Blenden minimieren Streulicht und helfen bei der Justage des Strahlenganges. Zur Kalibrierung der Schrittmotoren wird die Blende nahezu geschlossen und der Schrittmotor verfahren bis die Reflexion des Prismas genau in die Mitte der zweiten Blende fällt. Diese Motorposition wird als 90° Referenzpunkt des Photodetektors und als 45° Referenzpunkt des Prismas gesetzt. Das Prisma und der Photodetektor werden von 2 verschiedenen Schrittmotoren gedreht. Die Kalibrierung muss bei jedem Einbau von neuen Substraten bzw. Prismen wiederholt werden.

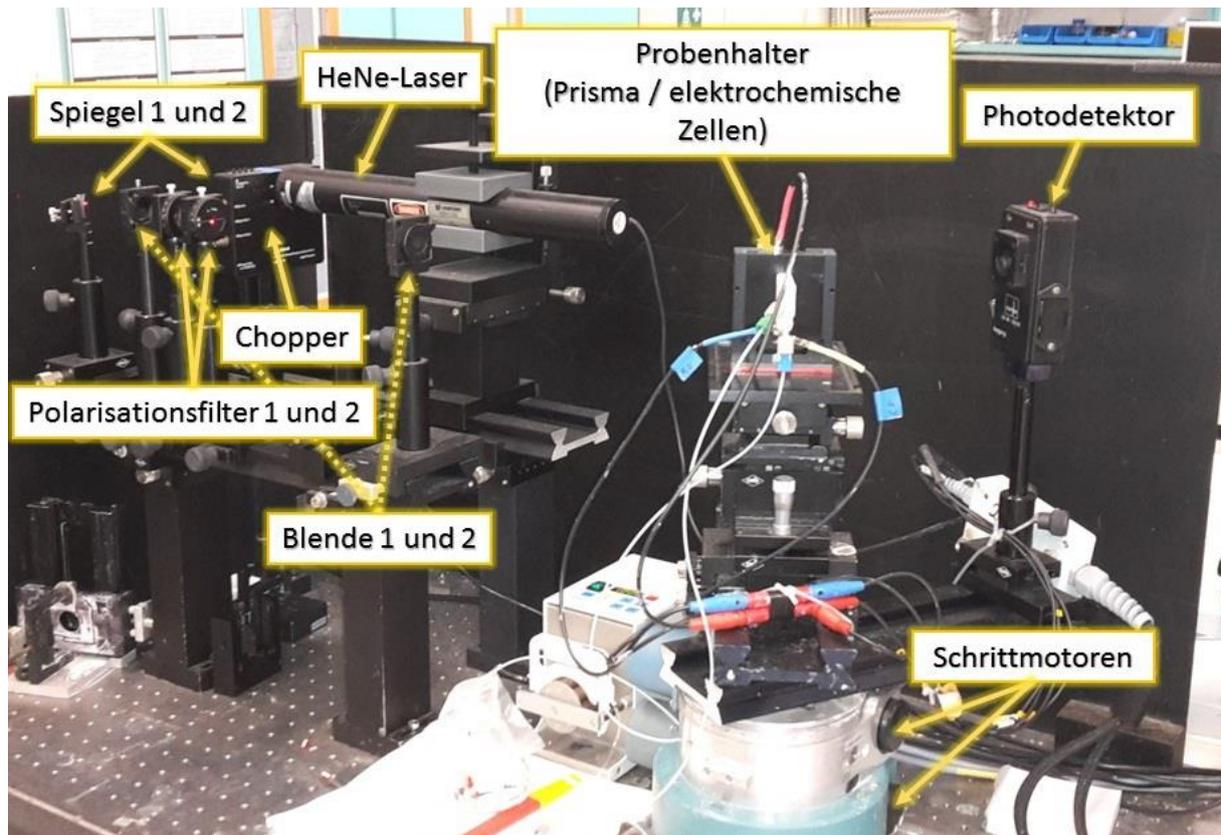


Abb. 3.6 - Versuchsaufbau zur Anregung von Oberflächenplasmonenresonanz.

Durch den Photodetektor wird die reflektierte Intensität des Lasers von der Goldschicht gemessen. Dieser Wert wird auf dem Lock-In-Verstärker und in der Software in der Einheit mV^9 angezeigt. Es sind verschiedene Messmodi möglich. Wie im Kapitel 2.3.2 „Anregung von Oberflächenplasmonen“ (Seite 9) gezeigt ist die Anregung von Oberflächenplasmonen nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Zu einer dieser Bedingungen zählt der Einfallswinkel des anregenden Lichts. Ein Messmodus besteht darin, dass der Einfallswinkel über einen weiten Bereich variiert und die reflektierte Intensität gemessen wird (Scan-Messung). Der Winkelbereich erstreckt sich hierbei von ungefähr 20° bis etwa 60° , mit einer Schrittweite von $0,1^\circ$ bis $0,3^\circ$. Größere oder kleinere Winkel sind in der Praxis nicht sinnvoll, da bei größeren Winkeln der Laser auf die Kante des Prismas trifft bzw. immer weiter abdriftet. Bei kleineren Winkeln fährt der Photodetektor in den Strahlengang vor dem Prisma und blockiert den Laser zur Anregung der Oberflächenplasmonen. Ein größerer Winkelbereich ist in der Regel auch nicht notwendig, denn das Eintreten der Oberflächenplasmonenresonanz liegt bei einer Gold-Luft-Grenzfläche bei etwa 25° und an einer Gold-Flüssig-Grenzfläche bei ungefähr 58° . Dieser Modus eignet sich nur für statische Schichtsysteme, da jede Messung mehrere Minuten dauert.

⁹ Physikalisch korrekt wäre die Einheit $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$, allerdings ist die elektrische Spannung bedingt durch den Photoeffekt im CCD-Sensor direkt proportional hierzu und für weitere Auswertungen daher nicht von Relevanz.

Eine schnellere Methode ist die Messung der reflektierten Intensitätsveränderung bei einem festen Einstrahlungswinkel (Kinetik-Messung). Bei dieser Methode wird nahe dem Resonanzwinkel in kurzen Zeitabständen die Intensität aufgezeichnet. Geeignet ist dieser Modus für die Detektierung von relativ schnellen Oberflächenveränderungen (minimal 100 ms Zeitintervall).

Des Weiteren gibt es noch die Möglichkeit der Minimumsverfolgung (Minimum-Tracking). Hierbei wird das Prisma zunächst in den Resonanzwinkel gedreht. Bei diesem Winkel wird sämtliche Energie des einstrahlenden Lasers zur Anregung von Oberflächenplasmonen aufgewandt, d.h. die reflektierte Intensität geht gegen null. Der Kurvenverlauf im Bereich der Resonanz weist daher ein Parabelprofil auf. Vom Minimum ausgehend wird ein kleiner Versatz nach links und rechts gefahren. Dabei wird jeweils die Intensität gemessen. Durch diese 3 Messpunkte wird mathematisch eine Parabel angenähert. Bei Veränderungen der Oberfläche während eines Prozesses ändern sich die gemessenen Intensitäten im Bereich des Minimums. Aufgrund der Intensitätsänderungen kann darauf zurückgeschlossen werden, ob sich das Minimum bzw. der Resonanzwinkel zu größeren oder kleineren Winkeln verschiebt. Die Zeitauflösung dieses Messmodi liegt bei höchstens 6 Sekunden, da für jede Messung 3 Punkte angefahren werden müssen.

Die Elektroden der elektrochemischen Messzellen werden mittels Klemmen mit dem Potentiostat (*Autolab PGSTAT302*) verbunden, der aufgedampfte Goldfilm dient als Arbeitselektrode. Das Potentiostat ist über USB mit einem weiteren Computer verbunden und ermöglicht das Einstellen des Arbeitselektrodenpotentials auf bis zu 1 mV genau. Die Software „*Autolab Nova*“ dient zur Steuerung des Potentiostats und zur Aufzeichnung der Messwerte. Alle Versuche werden bei Raumtemperatur (293 Kelvin) durchgeführt.

Es werden SPR Messungen mit 2 unterschiedlichen Zellen durchgeführt. Zum einen mit einer elektrochemischen Messzelle (EC Zelle) aus Teflon (Volumen 785 μL) und einer Durchflusszelle (Volumen 9 μL).



Abb. 3.7 - Elektrochemische Messzelle aus Teflon.
Volumen: 785 μL .



Abb. 3.8 - Elektrodenanordnung in elektrochemischer Messzelle.

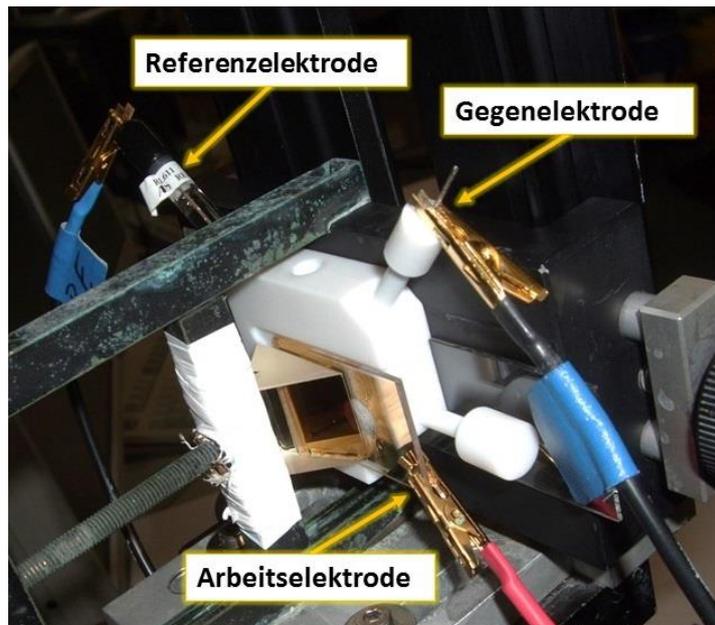


Abb. 3.9 - Gesamtübersicht der Anordnung und Kontaktierung der elektrochemischen Messzelle.

3.1 Geräte und Material

Bezeichnung	Hersteller	Typenbezeichnung	Eigenschaften
Optik			
HeNe-Laser	JDS Uniphase	1125P	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$
Lock-In Verstärker	EG&G Instruments	7260 DSP	
Photodetektor (CCD-Detektor)	Labor-Elektronik	Lfd Nr. 108/08	
Light Chopper	EG&G Instruments	Model 197	
Polarisationsfilter	Owis / B-Halle	Glan-Thompson Prismen	Löschvermögen: 10^{-5}
Raumfilter / Blende	Owis	Pinhole	Lochdurchmesser $d=30\mu\text{m}$
Spiegel	Owis		
Prismen und Glassubstrate	Schott	LaSFN9	$n=1,845$
Schrittmotoren	Huber	410-123434	
Immersionsöl	Cargille	Series B	$n_D = 1,7000 \pm 0,0002$
Elektrochemie			
Potentiostat	Autolab	PGSTAT302	
Gegenelektrode	Goodfellow	Platin-Draht	Reinheit = 99,99% $d = 1,6 \text{ mm}$ platiniiert
Referenzelektroden	ALS Co. Ltd	RL611 RE-1B RE-1S RE-3VP	$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ Elektroden mit 3M NaCl
	MaTeck	Palladium-Draht	$d = 0,5 \text{ mm}$
Arbeitselektrode	MPI / Schott		Goldfilm aufgedampft auf LaSFN9/BK7/Quarz- Glassubstrat
Elektrochemiezelle	MPI		Teflon 785 μL Volumen
Durchflussszelle	MPI		Teflon 8 μL Volumen

Deionisiertes Wasser	Millipore	Milli-Q	$R = 18,6 \text{ M}\Omega$
Ethanol	Fischer Chemical		Reinheit $\geq 96,4\%$
Isopropanol	Sigma Aldrich		Reinheit = 99,8%
Kaliumchlorid	Sigma Aldrich		Reinheit = 99%
Stickstoff	Air Liquide		Reinheit = 99,999 V%
Software	Autor	Versionsnummer	Funktion
Wasplas	Andreas Scheller	Version 2.92	Steuerungssoftware für SPR-Aufbau
WinSpall	Jürgen Worm	Version 3.02	Simulationssoftware für SPR-Schichtsysteme
Autolab Nova	Autolab	Version 1.11	Steuer- und Messdatenerfassungssoftware für Autolab Potentiostat

3.2 Konstruktion einer Durchflusszelle

Um den Einfluss von Scherkräften auf die elektrochemische Doppelschicht zu untersuchen wird eine mikrofluidische Durchflusszelle konstruiert und gefertigt (Abb. 3.10 u. Abb. 3.13). Die Höhe des rautenförmigen Strömungskanals ist der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Teflonoberfläche, dieser beträgt 100 μm . Im Zulaufkanal sitzen Gegen- und Referenzelektrode, die Arbeitselektrode stellt das mit Gold bedampfte Glassubstrat dar.

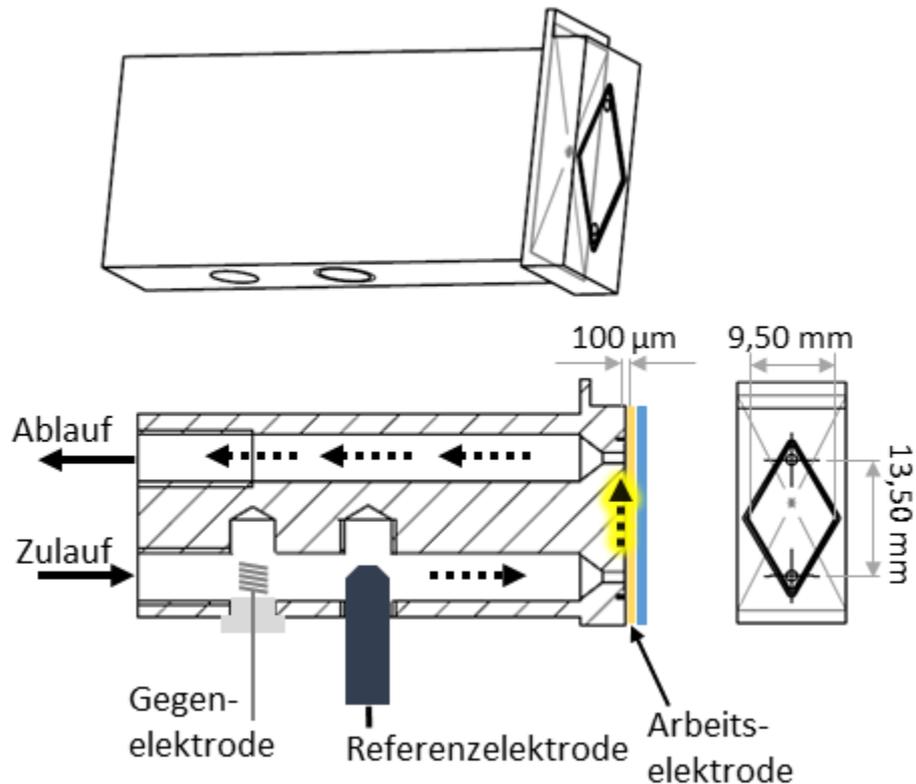


Abb. 3.10 – Modellskizze der elektrochemischen Durchflusszelle. Maßstab 1:1

Das Elektrolyt wird durch den Ablauf angesaugt, dadurch wird die Durchflusszelle von unten nach oben befüllt und Luft aus dem System gedrängt.

Das Strömungsverhalten wird durch die Reynolds-Zahl „ Re “ charakterisiert. Für laminares Strömungsverhalten beträgt diese $Re < 2300$, für turbulente Strömung $Re > 2300$.

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (3.1)$$

ρ : Dichte

v : Geschwindigkeit

d : Durchmesser

η : Viskosität

Für mikrofluidische Systeme wird anstatt des Durchmessers „ d “ der hydraulische Durchmesser d_h verwendet. Im Falle eines Spaltes ist d_h :

$$d_h = \frac{4bh}{2b + 2h} \quad (3.2)$$

b : Spaltbreite

h : Spalthöhe

Für $b \gg h$ vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$d_h = \frac{4bh}{2b + 2h} \approx 2h \quad (3.3)$$

Setzt man entsprechende Werte für Spalthöhe ($100 \mu\text{m}$), die Dichte und Viskosität von Wasser bei 20°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von $5 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ (entspricht einer Durchflussrate von $200 \frac{\mu\text{L}}{\text{min}}$ bei einem Zellvolumen von $\approx 9 \mu\text{L}$ mit Zulauf-Ablauf-Abstand von $13,5 \text{ mm}$) ein, so ergibt sich für die Reynolds-Zahl folgender Wert:

$$Re = \frac{998,20 \text{ kg/m}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \cdot (2 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \text{ m})}{1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}} \approx 1 \ll 2300 \quad (3.4)$$

Somit ist das Strömungsverhalten innerhalb der Durchflusszelle stets laminar.

Die Scherkraft wird über das Newton'sches Reibungsgesetz berechnet. Hierbei wird von der modelhaften Vorstellung zweier zueinander paralleler Platten ausgegangen. Zwischen den Platten befindet sich ein Fluid. Die eine Platte steht fest, die zweite Platte wird mit gleichförmiger Geschwindigkeit über das Fluid gezogen (Abb. 3.11).

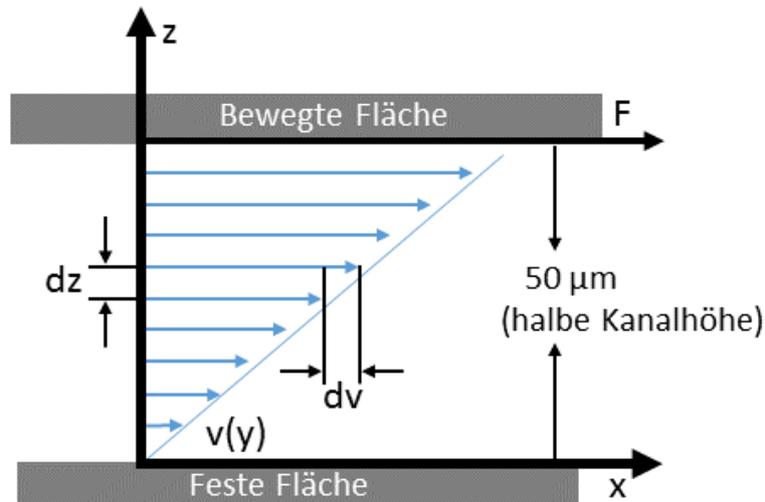


Abb. 3.11 – Darstellung des Newton'schen Reibungsgesetzes.

Die Scherkraft wird wie folgt berechnet:

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dz} \quad (3.5)$$

η : Viskosität

A : Elektrodenoberfläche

$\frac{dv}{dz}$: Geschwindigkeitsgefälle

Aufgrund der geringen Kanalhöhe von 100 µm wird von der maximalen Geschwindigkeit ausgegangen, nicht, wie in der Theorie, dass die Geschwindigkeit an der Oberfläche null beträgt. Entsprechende Werte für Wasser bei 20°C eingesetzt ergeben beispielhaft für eine Durchflussrate von 200 µL/min:

$$F = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pas} \cdot 90 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}}{50 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 9 \mu\text{N} \quad (3.6)$$

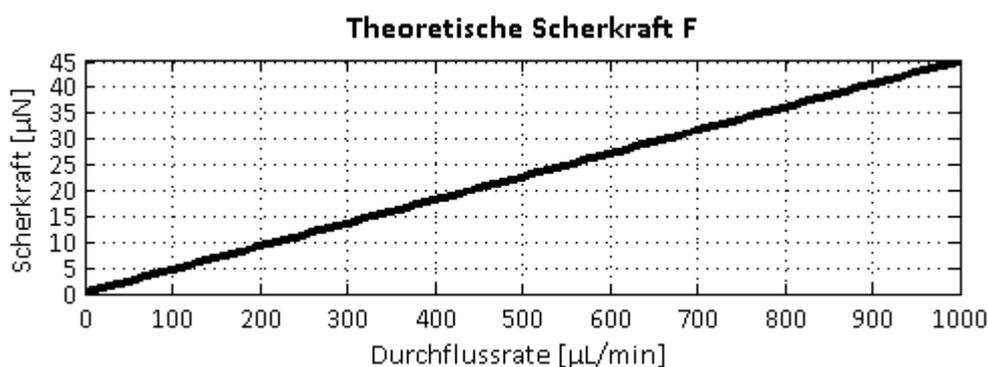


Abb. 3.12 - Scherkraft in Abhängigkeit der Durchflussrate in der mikrofluidischen Durchflusszelle.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die notwendige Kraft zum Verschieben von Ionen, die durch angelegtes Potential an die Oberfläche gebunden sind, im Bereich von maximal ca. 30 nN liegt. [16] Ausgehend von der zuvor getroffenen Annahme, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche identisch der maximalen Geschwindigkeit ist, sollte die angedachte Durchflussrate durch die mikrofluidische Zelle mehr als ausreichend sein, da die Scherkräfte hierbei 3 Größenordnungen darüber liegen.

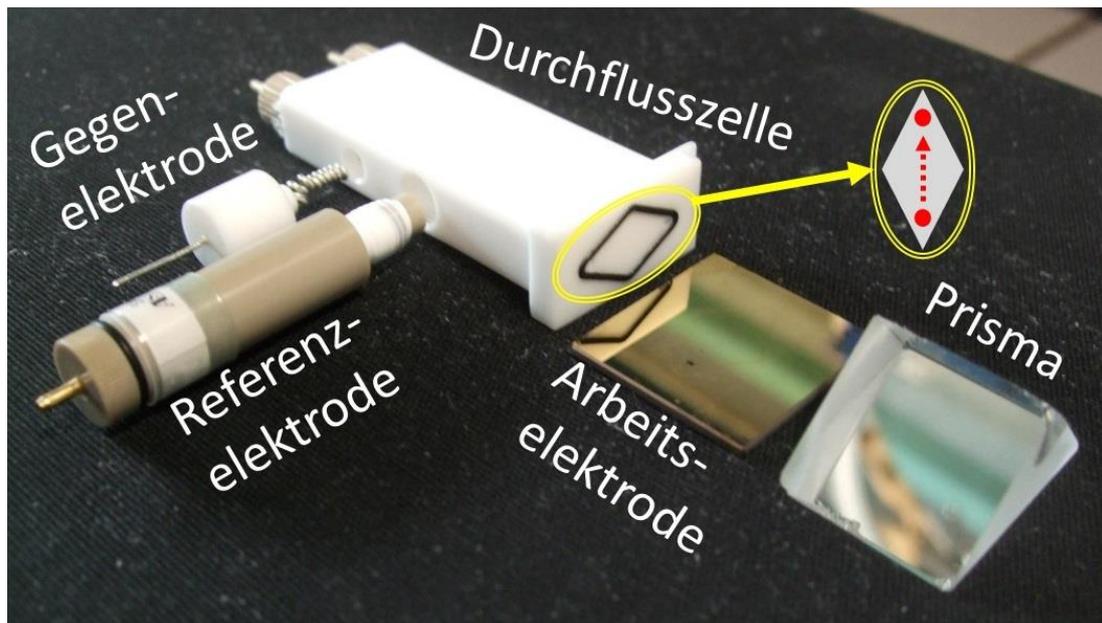


Abb. 3.13 - Elektrochemische Durchflussszelle.

3.3 Elektrochemischer Vergleich der Zellen

Funktionsbedingt weist die Durchflusszelle eine andere Geometrie als die elektrochemische Teflonzelle auf. Die Anordnung der Elektroden und die Zellgeometrie spielen eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Messgenauigkeit. Der Potentiostat regelt das Potential an der Arbeitselektrode (Goldfilm) in Abhängigkeit zur Referenzelektrode ein. Um reproduzierbare und auswertbare Messdaten zu erhalten müssen definierte Potentiale angelegt werden können. Die Potentialkontrolle wird anhand des Voltammogramms von Schwefelsäure überprüft. Als Referenz wird ein Voltammogramm in einem Becherglas aufgenommen. Das Becherglas liefert vergleichsweise die beste elektrochemische Umgebung, da die Ionen sich frei bewegen können und Feldlinien nicht abgeschattet werden. Nachteilig ist die Diffusion von Sauerstoff in die Lösung. Im Vorfeld wird vor jedem Versuch etwa 20 Minuten Stickstoff in die Lösung gepumpt („N₂-Bubbeln“) um Sauerstoff zu verdrängen.

Abb. 3.14 zeigt das zyklische Voltammogramm von einmolarer Schwefelsäure auf Gold. Der charakteristische Reduktionspeak (im Rücklauf nach der Goldoxidation, Abb. 3.14 b)) liegt im Becherglas bei ca. 0,96 V. Der selbe Peak ist bei der EC-Zelle um +15 mV (0,975 V) und bei der Durchflusszelle um -35 mV (0,925 V) verschoben. Ursache ist die suboptimale Anordnung der Elektroden und der iR-Drop. Die Gesamtform des Kurvenverlaufs ist bei allen Zellen übereinstimmend. Die Messungen zeigen, dass die Potentialkontrolle in allen Zellen funktioniert.

Die Verkleinerung des Flüssigkeitsvolumens (Becherglas > EC Zelle > Durchflusszelle) führt zur Abflachung der Stromkurve, deshalb werden die Messdaten zur Gegenüberstellung in Abb. 3.14 hochskaliert.

Tabelle 1 - Gegenüberstellung Flüssigkeitsvolumen und Elektrodenoberflächen

	Flüssigkeitsvolumen (Elektrolyt)	Oberfläche (Arbeitselektrode)
Becherglas	50 mL	645 mm ²
EC Zelle	785 µL	78.5 mm ²
Durchflusszelle	9 µL*	90 mm ²
*Volumen des rautenförmigen Bereichs der Durchflusszelle		

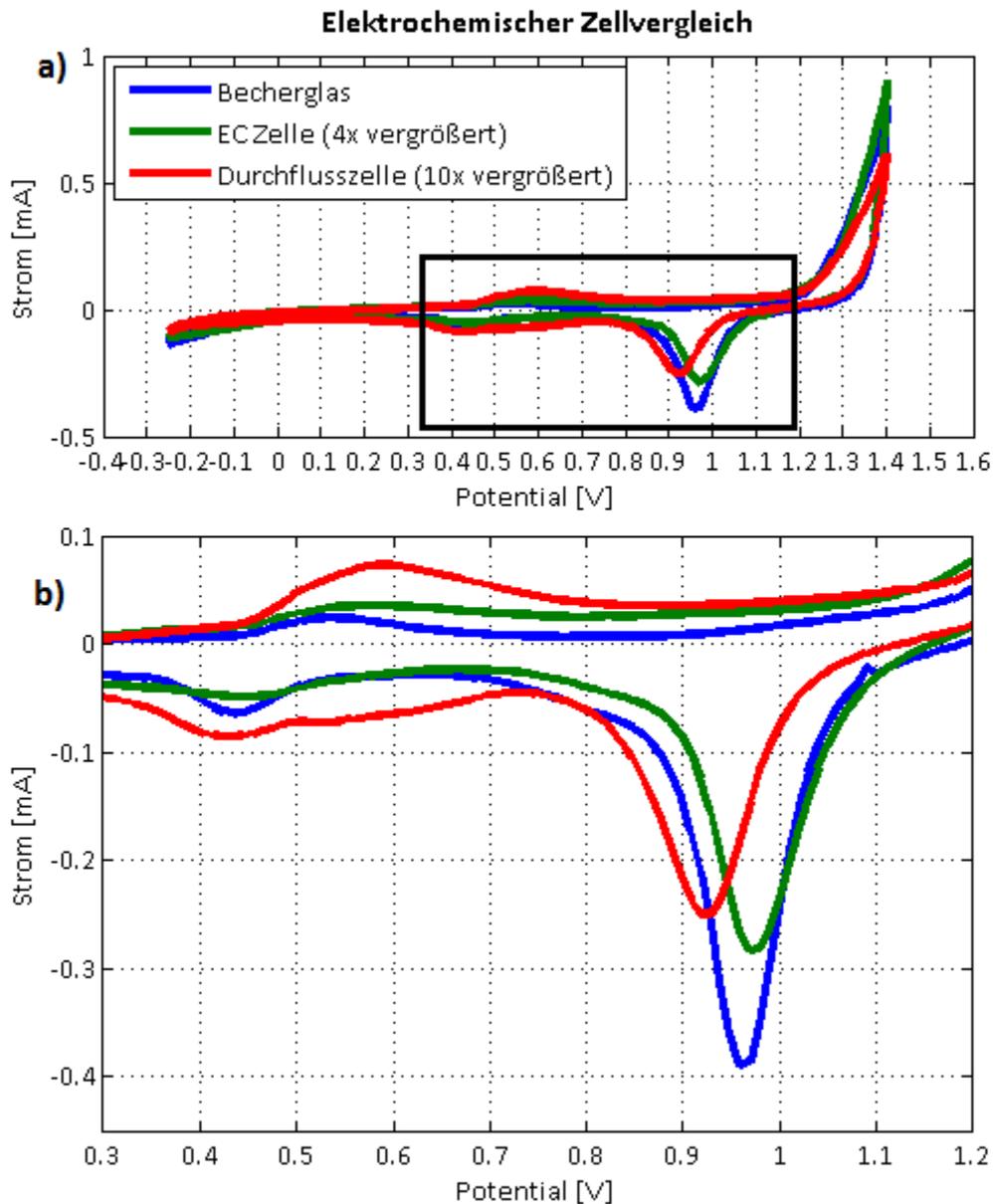


Abb. 3.14 – a) Zyklisches Voltammogramm von Schwefelsäure (H_2SO_4), 1 Mol/L auf Gold im Becherglas, in der elektrochemischen Zelle und der Durchflussszelle (ohne Durchfluss). b) Vergrößerung des in a) markierten Ausschnitts. Potentialbereich: -0,25V bis +1,4V, Sweep rate 100 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

Neben der Zellgeometrie beeinflusst auch der Durchfluss das elektrochemische Verhalten. In Abb. 3.15 a) erkennt man bei Durchfluss ebenfalls das Abflachen der Stromkurve. Die Stromkurve wird flacher, da oxidierte bzw. reduzierte Teilchen durch die Strömung abtransportiert werden und für die Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen, ergo kaum noch Elektronen ausgetauscht werden und somit auch kaum noch ein messbarer Strom fließt. Die Adsorptionspeaks prägen sich hingegen stärker aus, denn durch den Durchfluss kommen mehr Sulfat-Ionen mit der Elektrodenoberfläche in Kontakt und können adsorbieren (Abb. 3.15 b)).

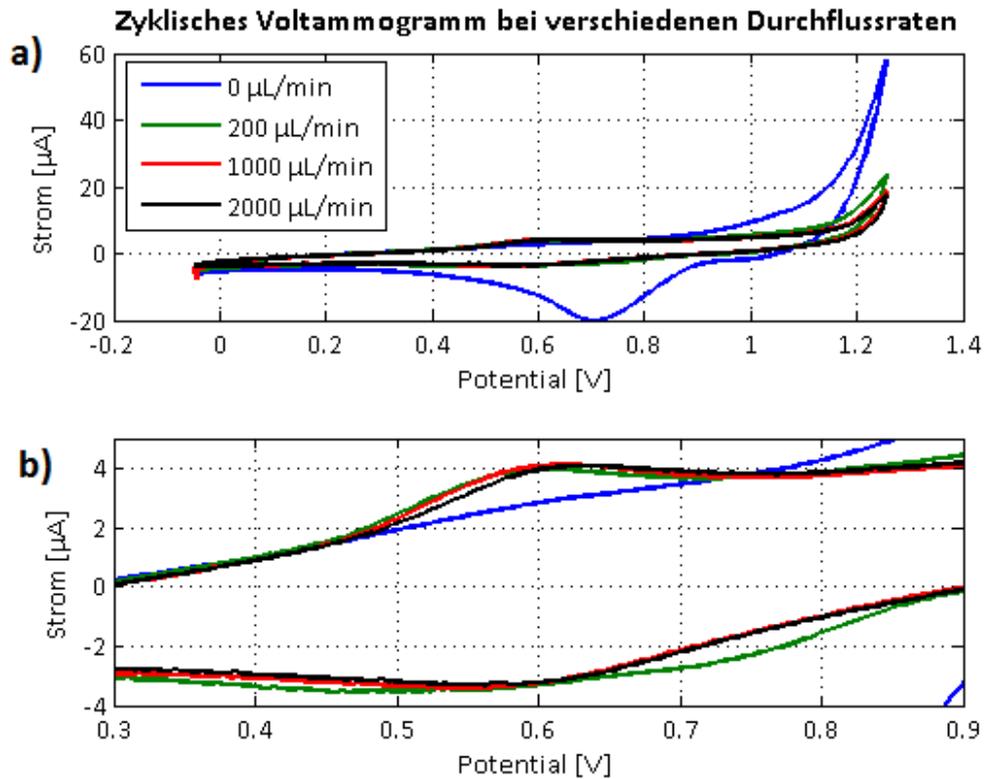


Abb. 3.15 – a) Zyklisches Voltammogramm bei verschiedenen Durchflussraten. b) vergrößerter Ausschnitt von a). Der gesamte Kurvenverlauf ist bei Durchfluss abgeflacht, da oxidierte bzw. reduzierte Teilchen unmittelbar aus dem Elektrodenraum abtransportiert werden und somit für die Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Adsorptionspeaks bei 0,6 V sind hingegen ausgeprägter, da aufgrund des Durchflusses mehr Sulfat-Ionen in Kontakt mit der Elektrode kommen und adsorbiert werden können. 0,5 Mol/L H_2SO_4 , Sweeprate 40 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

3.4 Pd/H₂ Elektrode

Während der Ausarbeitung der Masterthesis hat sich herausgestellt, dass die $Ag/AgCl/Cl^-$ Elektrode unter gewissen Versuchsbedingungen unzureichend funktioniert. Innerhalb der elektrochemischen Teflonzelle ist die Feldverteilung sehr inhomogen, dadurch nutzt sich der Goldfilm in dem Bereich, der näher an der Referenzelektrode liegt, stärker ab als an anderer Stelle. SPR-Messungen fallen deshalb, abhängig davon, an welcher Stelle die Messung erfolgt, unterschiedlich aus. Innerhalb der Durchflusszelle schwankt das Gleichgewichtspotential bei Durchfluss, je nach Durchflussrate, um bis zu 200 mV oder die Potentialkontrolle geht zeitweilig

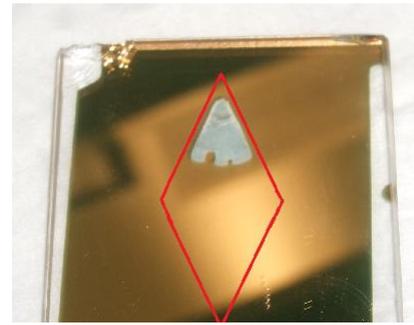


Abb. 3.16 - Zerstörte Goldelektrode durch Verlust der Potentialkontrolle. Die Kontaktfläche mit dem Elektrolyt ist rot skizziert (Rautenform der Durchflusszelle).

völlig verloren. Der Verlust der Potentialkontrolle führt zum augenblicklichen Ausregeln des Potentiostaten auf über ± 12 V, wodurch der Goldfilm zerstört wird. Hinzu kommt auch hierbei die Inhomogenität der Feldverteilung, deutlich in Abb. 3.16 an der Form des abgelösten Goldes zu sehen. Es hat sich nicht der komplette Bereich innerhalb der Rautenform (rot eingezeichnet) abgelöst, sondern nur der Bereich, der am nächsten zur Referenzelektrode war.

Hinzu kommt, dass Chlorid (Cl^-) aus der Referenzelektrode diffundieren kann und in zyklischen Voltammogrammen Peaks verursacht, die zu Fehlinterpretationen führen. Der Peak, der bei der Adsorption von Chlorid auf Gold entsteht, befindet sich an selber Stelle wie der Peak, der bei Bildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Sulfat-Überstruktur entsteht (Kap. 4.2.2 „Adsorption und Strukturbildung von Sulfat“ Seite 52). Aus diesen Gründen wird auf eine Palladium-Wasserstoff-Referenzelektrode (Pd/H₂) zurückgegriffen. Palladium hat von allen Elementen die höchste Kapazität zur Absorption von Wasserstoff. Diese Eigenschaft wird bei der Funktion als Referenzelektrode ausgenutzt.

Die Elektrode besteht nur aus dem Draht selbst, welcher vor jedem Experiment mit Wasserstoff gesättigt wird. Der Palladiumdraht wird zusammen mit einem Golddraht in ein Elektrolyt getaucht und anschließend werden konstant 3 bis 5V angelegt. Elektrochemisch entsteht am Gold Sauerstoff und am Palladium Wasserstoff, welcher absorbiert wird.

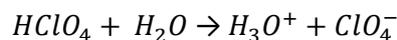
Die Palladiumelektrode liefert über einige Stunden ein stabiles Gleichgewichtspotential von +50 mV (in Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode). [17] Dadurch, dass die Elektrode nur aus einem dünnen Draht besteht, kann diese auch in engeren Geometrien viel flexibler geformt und verbaut werden als die starre Glas- oder Kunststoffkapillare der $Ag/AgCl/Cl^-$ Elektrode.

4 Ergebnisse

4.1 Nachweis der elektrochemischen Doppelschicht

Das Anlegen von Potential an die Goldelektrode führt zu Änderungen in der Dichte des Elektronengases, wodurch sich die dielektrischen Eigenschaften von Gold ändern. [18] [19] Um zu verifizieren, ob Verschiebungen des Resonanzwinkels der Oberflächenplasmonen auf diesen Effekt oder auf die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen sind, wird folgender Versuch durchgeführt: In die elektrochemische Zelle werden 3 verschiedene Elektrolyte gefüllt und ein konstantes Potential gehalten. Die unterschiedlichen Elektrolyte beinhalten jeweils verschiedene Ionen, die unterschiedliche Größe, Mobilität und Ladung (einfach oder zweifach negativ) aufweisen. Diese Unterschiede führen zu unterschiedlichen Ausbildungen der elektrochemischen Doppelschicht. Das Potential wird alle 4 Minuten sprunghaft um 0,1 V erhöht und anschließend auf die selbe Weise zurück auf das Anfangspotential gesenkt. Währenddessen werden Änderungen mittels SPR-Kinetikmessung (Zeitauflösung 200 ms) aufgezeichnet (Abb. 4.1).

Als Elektrolyt wird Schwefelsäure (1 Mol/L) und Perchlorsäure ($HClO_4$, 1 und 2 Mol/L) verwendet. Perchlorsäure ist eine sog. Supersäure und dissoziiert in Wasser einstufig.



Die einmolare Lösung hiervon wird aufgrund gleicher Ionenanzahl im Vergleich zu Schwefelsäure verwendet und die zweimolare Lösung aufgrund ähnlichen pH-Wertes ($pH \approx -0,3$).

Schwefelsäure (H_2SO_4) findet häufig Verwendung als Elektrolyt. [20] [21] Die höchste Leitfähigkeit weist Schwefelsäure bei 38 Massenprozent (5 Mol/L) auf (Batteriesäure). Aufgrund der hohen Viskosität und der stark ätzenden Wirkung werden die meisten Versuche mit geringeren Konzentrationen durchgeführt. Schwefelsäure zählt zu den starken Säuren und dissoziiert zweistufig in Wasser:

1. Stufe: $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$ (Hydrogensulfat)
2. Stufe: $HSO_4^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$ (Sulfat)

Die zweite Dissoziationsstufe ist pH-Wert abhängig und verläuft nicht vollständig. Es befinden sich daher beide Ionenarten gleichzeitig in der Lösung. [22] Mit steigender Konzentration von Schwefelsäure sinkt der pH-Wert, die Lösung wird saurer. Dadurch wird die zweite Dissoziationsstufe zunehmend gehemmt. Mit steigender Konzentration wird somit die Anzahl der Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) in Relation zur gesamten Ionenanzahl geringer.

Wie in Abb. 4.1 zu erkennen, unterscheiden sich die Kurvenverläufe der beiden Säurearten, am deutlichsten zu erkennen beim Sprung von 0,6 V auf 0,7 V. Die Intensität steigt bei Schwefelsäure sprunghaft an und verharrt auf einem konstanten Wert. Setzt man den absoluten Wert der Intensitätsänderung bei diesem Sprung für Schwefelsäure in Relation zu den Werten von Perchlorsäure, so beträgt die Intensitätsänderung für einmolare Perchlorsäure 25% des Wertes von Schwefelsäure und steigt innerhalb von 4 Minuten langsam auf 50%. Zweimolare Perchlorsäure verhält sich nahezu identisch. Der erste Sprung beträgt ebenfalls 25% und steigt bis auf 58%. Nach dem Absenken des Potentials zurück auf 0,6 V sinkt die gemessene Intensität für Perchlorsäure langsam, während die Schwefelsäure wieder konstantes Verhalten zeigt.

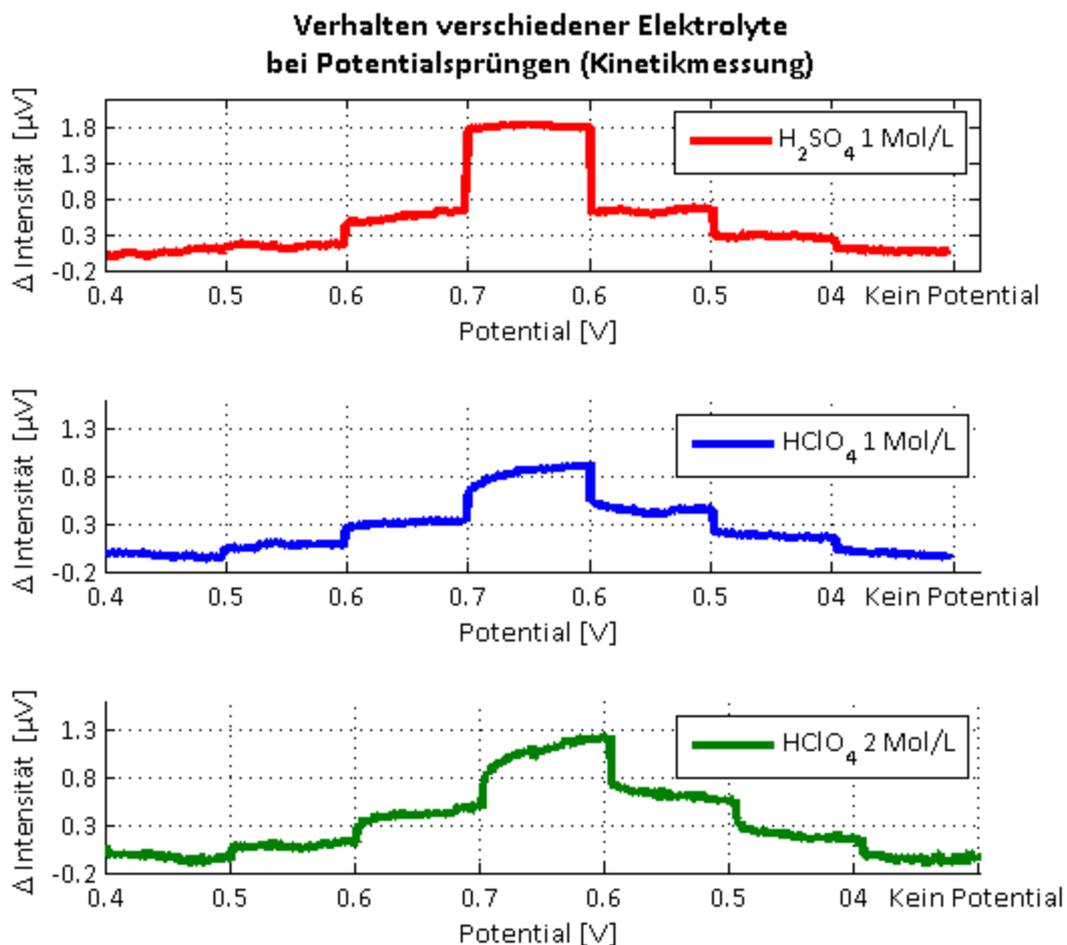


Abb. 4.1 – Kinetikmessung (Zeitauflösung 200 ms) verschiedener Elektrolyte zur Verifizierung der Doppelschichtbildung. Es wird jeweils für 4 Minuten ein Potential konstant gehalten und anschließend sprunghaft um 0,1 V verändert. Es ist zu erkennen, dass sich der Kurvenverlauf von Perchlorsäure von dem der Schwefelsäure unterscheidet. Referenzelektrode Pd/H₂, auf die Umrechnung auf Ag/AgCl/Cl⁻ wurde zur besseren Veranschaulichung der Potentialsprünge verzichtet.

Durch diese Messung zeigt sich, dass mittels SPR die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht gemessen werden kann. Wären alle Kurvenverläufe deckungsgleich, so würde dies bedeuten, dass man beim Anlegen von Potential lediglich Änderungen der Elektronengasdichte von Gold messen würde. Die Änderung der dielektrischen Konstanten von Gold im Vergleich zum Effekt der elektrochemischen Doppelschicht auf Oberflächenplasmonen ist äußerst gering, wird aber bei der Datenauswertungen berücksichtigt, indem der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex als Simulationsparameter angepasst wird.

4.2 Goldoberflächen und Überstrukturen

In der Elektrochemie werden für die Grundlagenforschung einkristalline Elektroden verwendet, da das Verhalten von polykristallinen Oberflächen zu komplex und nicht charakterisierbar ist. Gold in kristalliner Form weist eine kubisch-flächenzentrierte (fcc: face-centered cubic) Elementarzelle auf (Abb. 4.2). [23] Die Gitterkonstante beträgt $4,07 \text{ \AA}$.

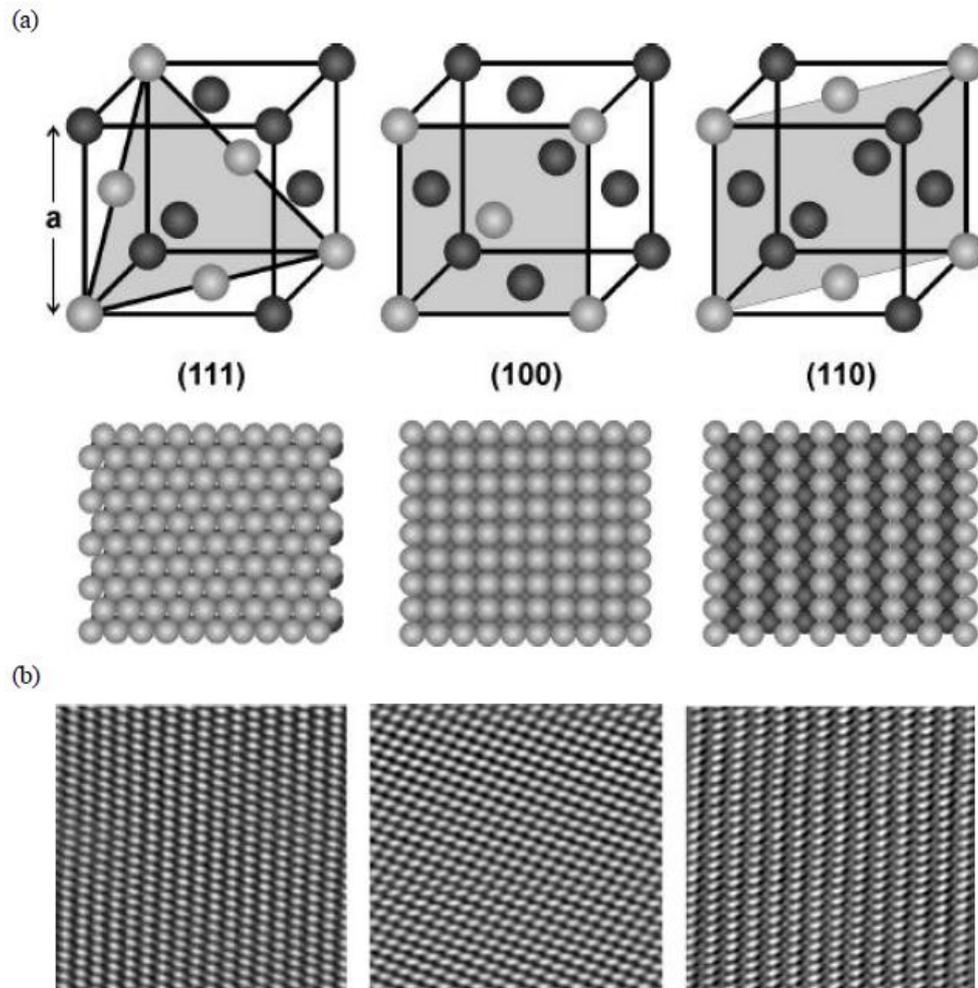


Abb. 4.2 –(a) Darstellung verschiedener Ebenen in einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle. Die Atome, die in der Ebene liegen sind heller dargestellt. (b) Hochaufgelöste STM-Aufnahmen von Au(111), Au(100) und Au(110). $8 \times 8 \text{ nm}^2$. [24]

Wegen der fehlenden Nachbaratome an der Oberfläche, im Vergleich zum Inneren eines Festkörpers, weisen die Oberflächenatome eine andere Anordnung auf, als beim (gedanklichen) Durchschneiden des Kristallgitters. Diese abweichende Anordnung wird als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet. Die Einheitszelle dieser rekonstruierten Oberflächen ist meist größer als die Einheitszelle des Festkörpers.

Auf den rekonstruierten Oberflächen können durch Adsorption von Fremdatomen oder Molekülen sog. Überstrukturen entstehen.

Die Überstrukturen werden mittels der Wood'schen Notation beschrieben. Die Basisvektoren der Überstrukturzelle werden hierbei als Vielfaches der Basisvektoren der durchgeschnittenen Einheitszelle des Festkörpers angegeben. Liegt die Zelle der Überstruktur verdreht auf dem Grundgitter, so wird zusätzlich ein „R“ (rotated) und der Drehwinkel angegeben.

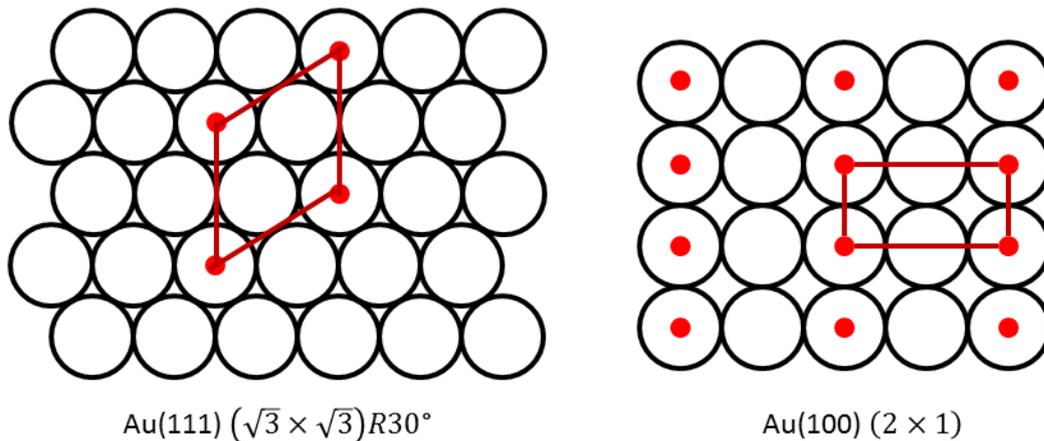


Abb. 4.3 - Beispiele verschiedener Überstrukturen auf Gold.

Bei Raumtemperatur gibt es für Gold drei stabile Oberflächenrekonstruktionen: [24]

- Au(100) bildet eine hexagonal dicht gepackte Rekonstruktion.
- Au(110) bildet eine (2×1) Rekonstruktion, hierbei fehlt jede zweite Atomreihe.
- Au(111) bildet eine $(\sqrt{3} \times 2)$ Rekonstruktion (Abb. 4.4), hierbei ist die oberste Atomlage kontrahiert.

Die Oberflächenrekonstruktionen sowie die Überstrukturen können durch Anlegen von Potential oder durch Adsorption von Fremdatomen bzw. -molekülen verändert werden. [25]

4.2.1 Herstellung und Charakterisierung von (111)-Goldoberflächen

Die verwendeten Goldelektroden für die Masterthese bestehen aus einem auf Glas aufgedampften Goldfilm. Gold adsorbiert beim Aufdampfen auf Glas zunächst amorph und bildet mit zunehmender Schichtdicke polykristalline Strukturen. [26] [27] Die polykristalline Struktur bildet Inseln mit (111) Terrassen aus. [2] Durch thermische Behandlung können diese Terrassen vergrößert werden. [24] Üblich ist in der Elektrochemie die Behandlung der Elektrodenoberfläche mit einer Wasserstoff- oder Propan/Butan-Flamme (2130°C bzw. 1925°C) für einige Sekunden, zum

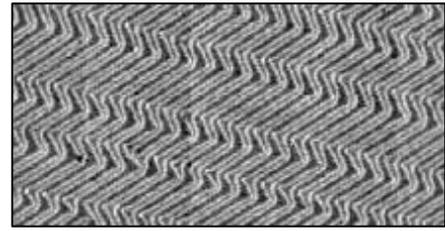


Abb. 4.4 - STM Aufnahme von Au(111). Zu sehen ist die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur („Fischgrätenstruktur“). 200x200 nm² [24]

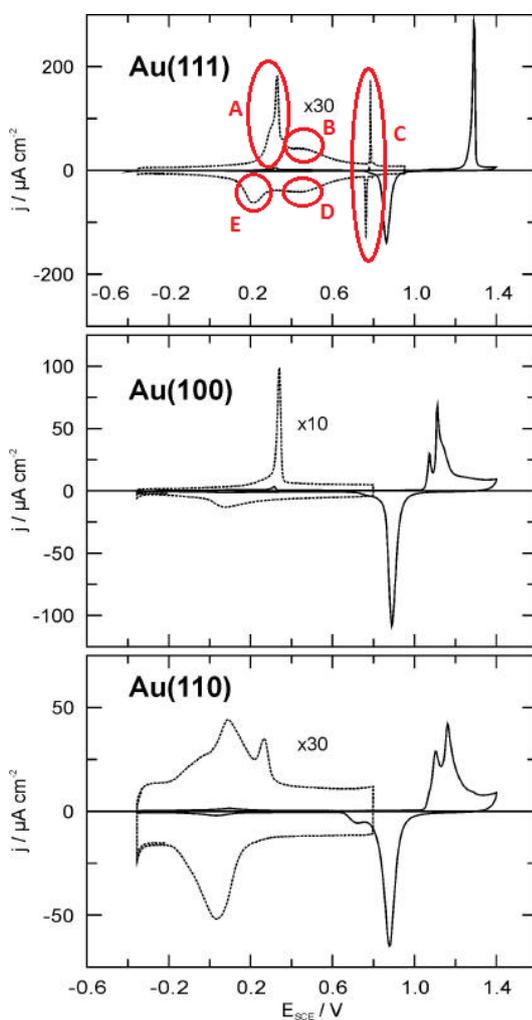


Abb. 4.5 - Zyklische Voltammogramme von H₂SO₄ (0,1 Mol/L) auf verschiedenen Goldoberflächen. Sweeprate 10 mV/s. [24] Die in der Literatur verwendete Referenzelektrode (SCE) weicht etwa um +45mV von der Ag/AgCl/Cl⁻ 3M Referenzelektrode ab. Au(111) spezifische Peaks wurden markiert. (Vgl. Abb. 4.6)

Ausheilen von größeren Oberflächendefekten auch einige Minuten („Flame Annealing“). Hierbei wird die Flamme in einem abgedunkelten Raum schnell und gleichmäßig über die Oberfläche geschwenkt bis der Goldfilm anfängt leicht rötlich zu glühen. Der Schmelzpunkt von Gold (1064°C) darf dabei keinesfalls überschritten werden, da sonst jegliche kristalline Struktur zerstört und die Elektrode unbrauchbar wird. [24] Eine weitere Möglichkeit ist das Tempern der Elektrode in einem Ofen bei 950°C über 12 Stunden. [21] Neben der Entstehung von großen Au(111) Terrassen führt die thermische Behandlung zur Glättung der Oberfläche und steigert somit die Oberflächenqualität. Zur Erzeugung von (111) Oberflächen besteht auch die Möglichkeit des Aufdampfens von Gold auf gespaltenem Glimmer (Mica). Da die Oberflächenstruktur von Mica ähnlich der von Au(111) ist, entsteht epitaktisch kristallines Gold. Für die Untersuchung mittels Oberflächenplasmonen ist letztere Methode allerdings ungeeignet, da sich das Gold auf einem Glsträger befinden muss.

Mittels zyklischer Voltammetrie ist es möglich Aussagen über die Oberflächenqualität und -struktur

zu treffen (Abb. 4.5). Wie in Abb. 4.6 zu sehen ist, zeichnen sich nach dem Flame Annealing im zyklischen Voltammogramm für Schwefelsäure typische Au(111) Peaks ab.

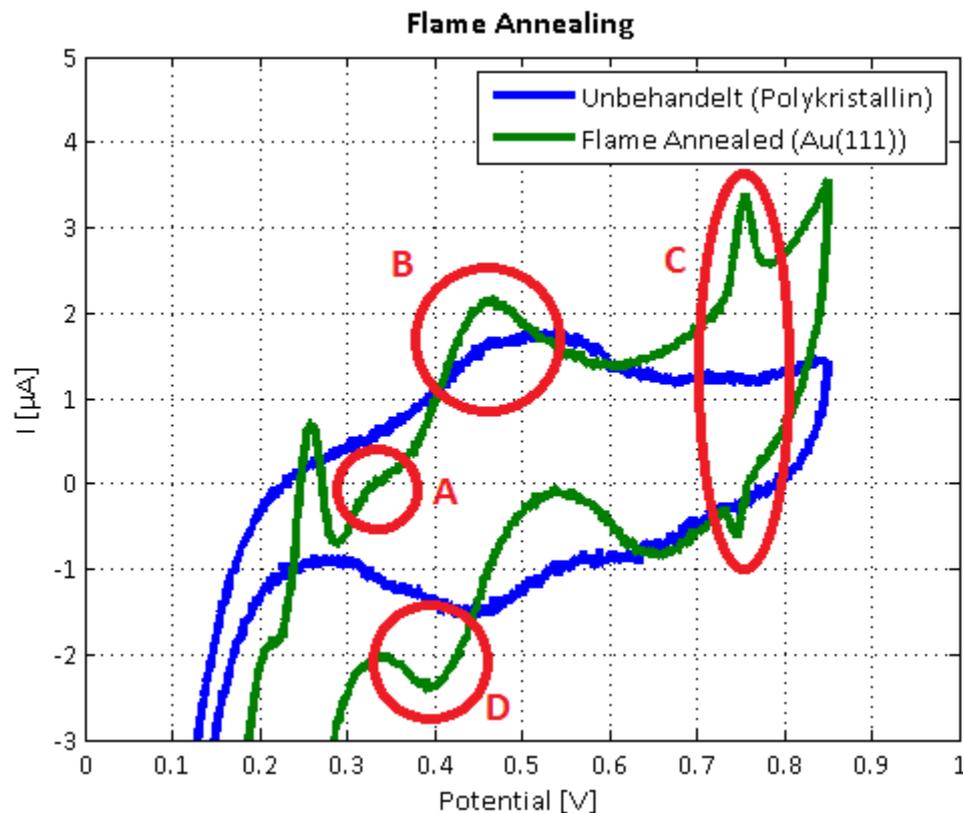


Abb. 4.6 - Flame Annealed Gold auf Quarzglas. Das behandelte Substrat weist im Vergleich zum unbehandelten Substrat eine erheblich verbesserte Oberflächenqualität auf. Nach der thermischen Behandlung zeichnen sich im zyklischen Voltammogramm typische Au(111) Peaks ab (rot markiert). Dass sich nicht alle markierten Peaks (Abb. 4.5) im Vergleich zur Literatur abzeichnen (E fehlt) ist durch suboptimale Versuchsbedingungen begründet. 1 Mol/L H_2SO_4 , Sweeprate 5 mV/s, Referenzelektrode $Ag/AgCl/Cl^- 3M$.

Die Abweichungen des Kurvenverlaufs im Strom-Spannungs-Diagramm im Vergleich zur Literatur sind bedingt durch die Messumgebung (offenes Becherglas). Durch Diffusion von Sauerstoff in die Lösung und Verunreinigungen wird das zyklische Voltammogramm verfälscht.

Unter ideal elektrochemischen Bedingungen verhält sich der behandelte Goldfilm wie eine einkristalline Gold(111)-Elektrode (Abb. 4.8).

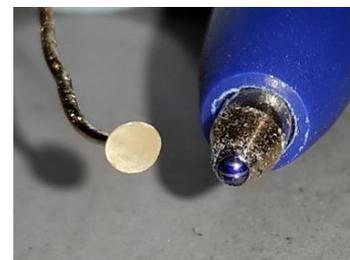


Abb. 4.7 - Einkristalline Gold(111)-Elektrode im Größenvergleich zu einer Kugelschreiberspitze.

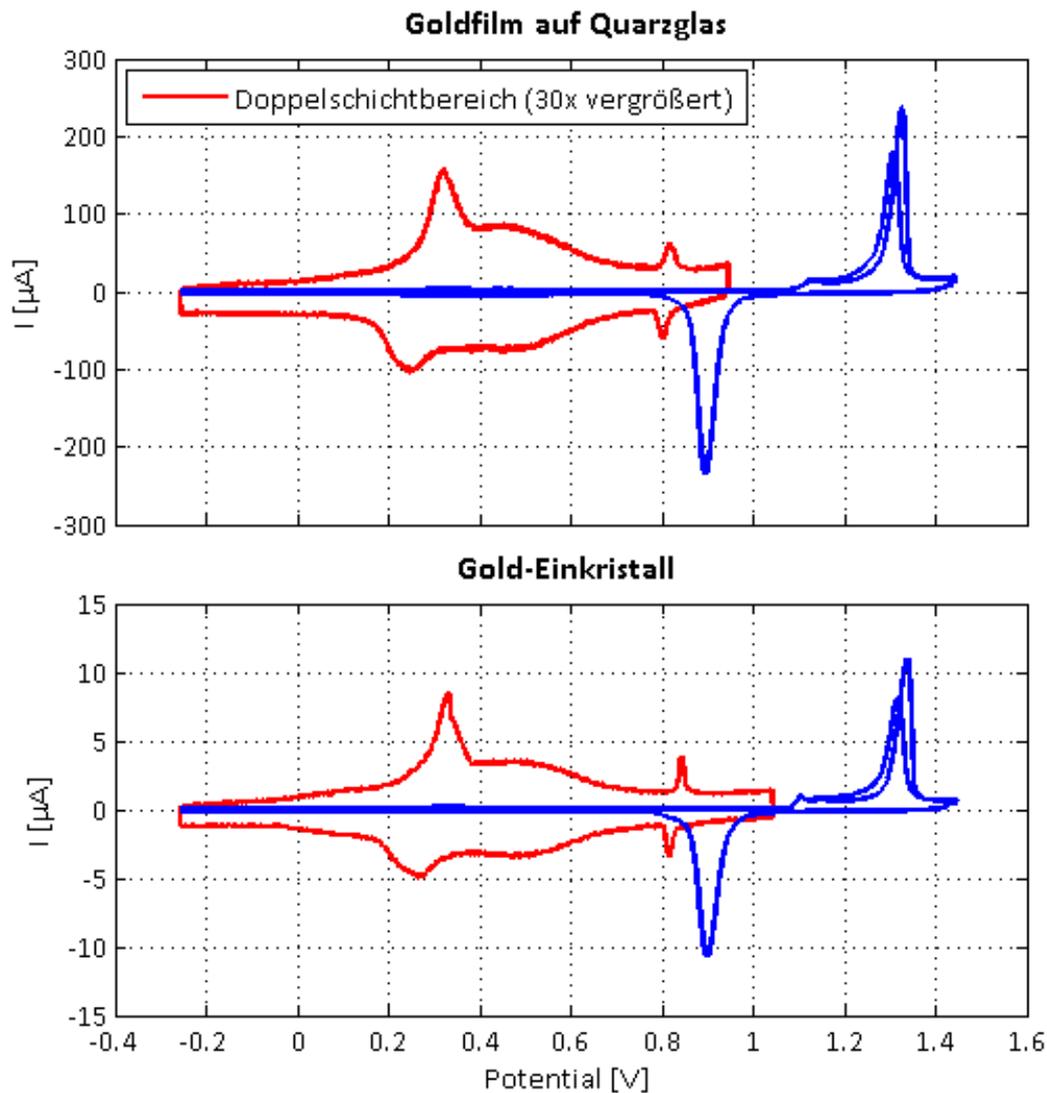


Abb. 4.8 – Gegenüberstellung des behandelten Goldfilms mit einer einkristallinen Gold(111)-Elektrode unter ideal elektrochemischen Bedingungen. Der Doppelschichtbereich wurde 30x vergrößert (rote Kurve). Die Kurvenverläufe beider Elektroden sind identisch und decken sich mit der Literatur. 0,1 Mol/L H_2SO_4 , Sweeprate 25 mV/s, Referenzelektrode Mercury-Mercurous Sulfate Electrode (MSE) (umgerechnet auf $Ag/AgCl/Cl^-$ 3M).

Bei SPR-Messungen hat sich gezeigt, dass sich das Flame Annealing erheblich auf die optischen Konstanten des aufgedampften Goldfilms auswirkt (Tabelle 2). Dieser wird um $\approx 13\%$ „optisch dichter“ und die Absorption verringert sich um $\approx 46\%$. Letzteres kann auf verringerte Verluste durch Streuung aufgrund der Glättung der Oberfläche, das Ausheilen von Defektstellen und die Ausbildung großer, einkristalliner Bereiche, zurückgeführt werden.

Tabelle 2 - Änderung der optischen Konstanten von Gold durch Flame Annealing

Unbehandelt	$\epsilon' = -12,6098$	$\epsilon'' = 1,2489$
Flame Annealed	$\epsilon' = -14,2227$	$\epsilon'' = 0,5785$

Flame Annealing von Goldfilmen auf Glas ist nur bei der Verwendung von Quarzglas als Trägermaterial möglich. Substrate aus LaSFN9 oder BK7 Glas werden innerhalb von etwa 3 bis 5 Sekunden zerstört (Zersplitterung und Verformung), wohingegen Quarzglas minutenlang bis zum Glühen und darüber hinaus formstabil bleibt und auch in Wasser abgeschreckt werden kann.

Quarzglas hat den Nachteil, dass es von den drei erwähnten Glassorten den niedrigsten Brechungsindex ($n=1,46$) hat. Durch den großen Unterschied der Brechungsindizes von Prisma und Substrat kommt es zu Interferenzeffekten und der maximal messbare Resonanzwinkel der Oberflächenplasmonen verringert sich auf ca. 57° . Messungen gegen höher konzentrierte Elektrolyte sind dadurch nicht mehr möglich. Beispielsweise liegt der Resonanzwinkel für $2,5 \text{ Mol/L } H_2SO_4$ nahe 60° .

Zur Erzeugung von Au(111) Oberflächen auf Glas mit höherem Brechungsindex gibt es die Methode des „Template-Stripped-Gold“ (TSG). Ähnlich der Bedampfung von Mica wird zur Herstellung von TSG ein Si(100)-Wafer mit Gold bedampft, das Gold durch Klebstoff auf ein Glassubstrat gebunden und anschließend vom Silizium abgehoben (das Gold ist nur sehr schwach auf dem Silizium gebunden). Die dadurch entstandene Goldoberfläche soll (111) Strukturen aufweisen. [28] Wie Abb. 4.9 jedoch zeigt, kann keine Au(111) Oberfläche nachgewiesen werden. Versuchsreihen werden daher mit Quarzglas und geringen Konzentrationen ($\leq 1 \text{ Mol/L}$) durchgeführt.

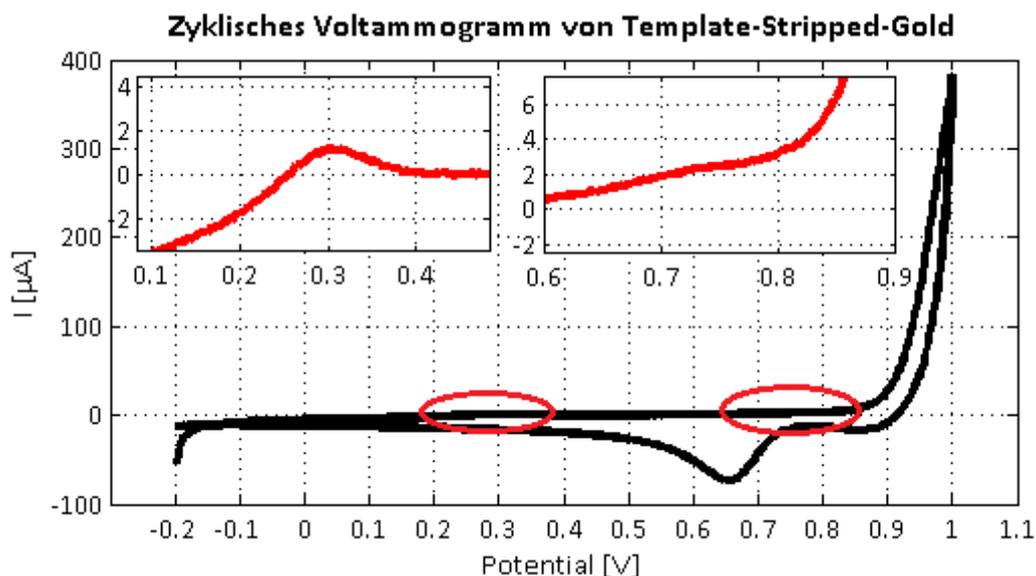


Abb. 4.9 - Zyklisches Voltammogramm von Template-Stripped-Gold. Der Strom-Spannungs-Verlauf zeigt auch bei starker Vergrößerung keine Au(111) typischen Peaks. Die leichte Erhebung bei 0,3 V ist auf die Adsorption von Sulfat zurückzuführen. $1 \text{ Mol/L } H_2SO_4$, Sweep rate 50 mV/s , Referenzelektrode $Ag/AgCl/Cl^- 3M$.

4.2.2 Adsorption und Strukturbildung von Sulfat

Wie im Kapitel „3.3 Elektrochemischer Vergleich der Zellen“ (Seite 39) erwähnt besteht eine Affinität von Chlorid-Anionen sich an Goldoberflächen anzulagern. Das selbe Verhalten zeigt auch Schwefel bzw. die Dissoziationsprodukte von Schwefelsäure (Sulfate). [2] [29] [30] [31]

Schwefelatome binden sich auf einer Au(111)-Oberfläche jeweils zwischen drei Goldatomen und besetzen dabei jede sechste Bindungsstelle. [32] Bereits ab einer Oberflächenbedeckung von 0,1 Monolagen wird durch die Abschwächung der Au-Au-Oberflächenbindungen die $(\sqrt{3} \times 22)$ -Oberflächenrekonstruktion aufgelöst und wandelt sich zu (1×1) . Sobald der Bedeckungsgrad 0,3 Monolagen erreicht, entsteht eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Schwefel-Überstruktur (Abb. 4.10). [31] Der Abstand zwischen zwei Schwefelatomen beträgt 4,97 Å.

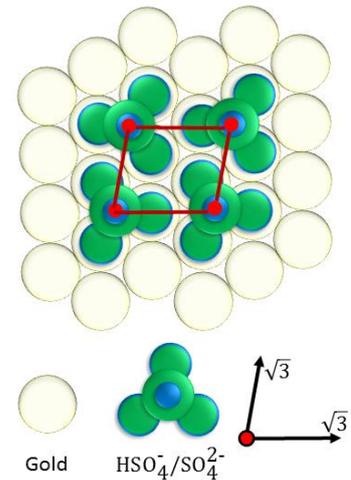


Abb. 4.10 - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf Gold(111).

Sobald Potential (+0,80 V¹⁰) an das Gold angelegt wird, entsteht im Falle der Sulfate HSO_4^- und SO_4^{2-} eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur

(Abb. 4.11), hierbei liegt die dicht gepackte Reihe des Adlayer entlang der $\sqrt{3}$ -Richtung und halbiert die Goldsubstratreihen. Die weniger dicht gepackten Reihen des Adlayers liegen entlang der $\sqrt{7}$ -Richtung, d.h. in einem Winkel von 19° und 41° bezogen auf die Reihen des Goldsubstrates. [33]

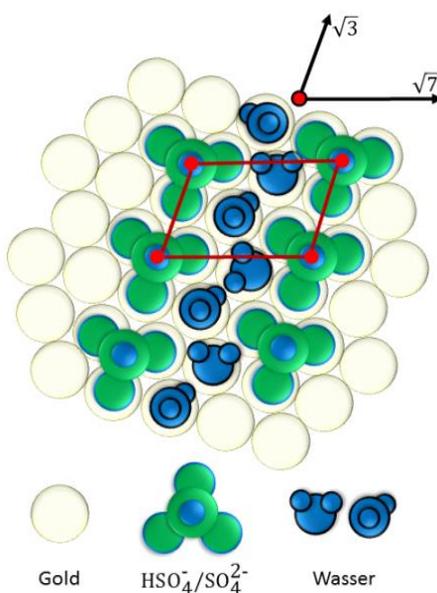


Abb. 4.11 - Strukturmodell des $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Adlayers auf Gold(111).

Neben der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur sind noch andere Überstrukturen möglich. Diese hängen von der Goldoberfläche und der Größe des anliegenden Potentials ab. Abb. 4.12 und Abb. 4.13 zeigen STM Aufnahmen von Adlayerstrukturen auf Gold. Die hellen Flecken sind Sulfationen, die dunkleren Bereiche Wasser-, oder wasserähnliche Moleküle ($H_2O, H_3O^+, H_5O_2^+$). Die Eingliederung dieser Kationen in die $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur reduziert die abstoßende Coulombkraft benachbarter Sulfat-Anionen. Bei Absenken des Potentials von 0,9 V auf 0,78 V verändert sich augenblicklich die Struktur von kleinen, hexagonal ausgerichteten Flecken zu dem in Abb. 4.12 (untere Hälfte) sichtbaren Muster. Der Abstand der hellen Punkte beträgt 0,29 nm, was dem Abstand der

¹⁰ Alle Potentiale umgerechnet und bezogen auf Ag/AgCl/Cl⁻ 3M Referenzelektrode.

Goldatome des Substrates entspricht. Durch Reduzierung des Potentials steigt die Mobilität der Sulfat-Ionen, wodurch die Oberfläche des Goldsubstrates sichtbar wird. Dies bedeutet nicht, dass kein Adlayer mehr vorhanden ist, sondern dass die Sulfat-Ionen durch das geringere Potential zu schwach an die Oberfläche gebunden sind und somit nicht mehr mittels STM beobachtet werden können. [21]

Es wurde außerdem beobachtet, dass STM Aufnahmen von Sulfat stark von der Größenordnung des Tunnelstromes abhängen. Bei Reduzierung des Tunnelstroms von 3,0 nA auf 1,0 nA zeigen sich grundlegende Änderungen der Geometrie. Aus kreisförmigen Flecken (Abb. 4.13(a)) werden dreieckige Strukturen (Abb. 4.13(b)). Jedes Dreieck in Abb. 4.13(b) besteht aus 3 hellen Flecken, diese Flecken sind jeweils 3 Sauerstoff-Atome eines Sulfat-Ions, adsorbiert auf der Spitze von jeweils einem Gold-Atom. Zwischen den Dreiecken weisen die dunkleren Bereiche (Wasser und wasserähnliche Moleküle) eine deutliche Zick-Zack-Konfiguration in $\sqrt{3}$ -Richtung auf. Der Abstand zwischen den hellen Flecken beträgt in $\sqrt{3}$ -Richtung 0,5 nm und in $\sqrt{7}$ -Richtung 0,78 nm. [21]

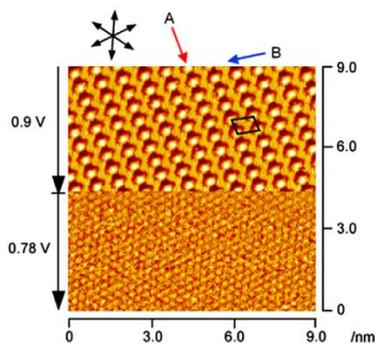


Abb. 4.12 - Potentialabhängige STM Aufnahme ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) von Gold(111) in 0,5 M Schwefelsäure aufgenommen bei 0,9 V (obere Hälfte) und 0,78 V (untere Hälfte). Tunnelstrom 3,0 nA. [21]

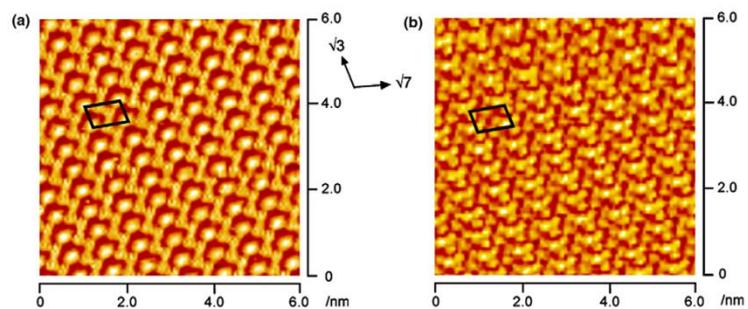


Abb. 4.13 - Hochaufgelöste STM Aufnahme ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) einer Gold(111)-Oberfläche mit Sulfat Adlayerstruktur. Durch Veränderung des Tunnelstroms von 3,0 nA (a) auf 1,0 nA (b) ändert sich die Adlayerstruktur grundlegend. [21]

Neben STM lassen sich auch mittels zyklischer Voltammetrie (CV) Rückschlüsse auf die Adsorption und Umorientierung von Sulfat bzw. Ionen ziehen.

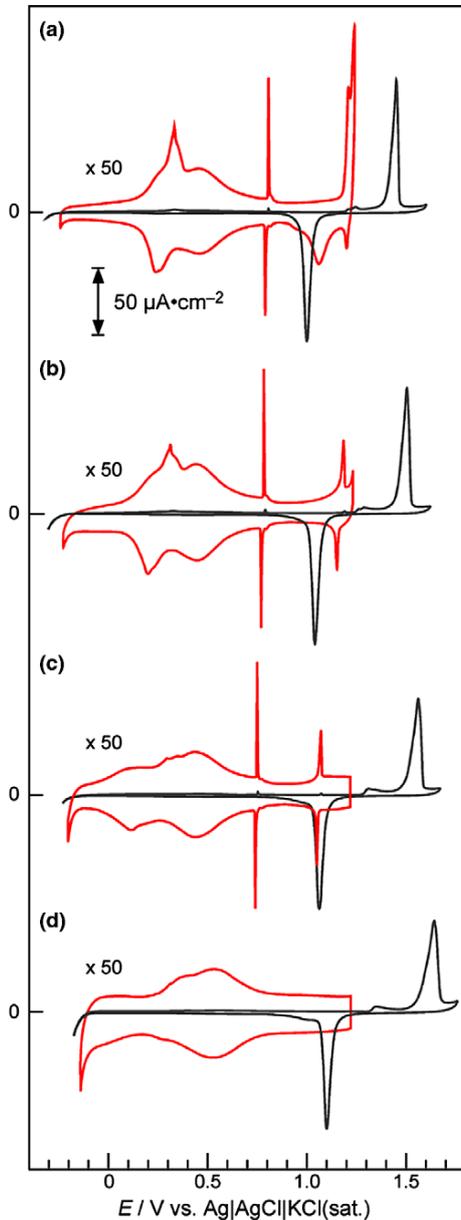


Abb. 4.15 - Zyklisches Voltammogramm von 1,0 (a), 2,5 (b), 5,0 (c) und 7,5 M (d) Schwefelsäure mit einer Gold(111) Elektrode. Mit steigender Konzentration verändert sich der Strom-Spannungsverlauf sowie Rekonstruktionspeaks zunehmend. Sweep rate 5 mV/s. Referenzelektrode Ag/AgCl/Cl⁻ Sat. [21]

Die schwarze Kurve in Abb. 4.14 zeigt das CV von 0,5 M Schwefelsäure im kompletten Potentialbereich von Gold zwischen Wasserstoffbildung

(-0,3 V) und nach Oberflächenoxidation (1,45 V – siehe Kapitel 4.3 „Goldoxidation“). Die rote Kurve wurde im Potentialbereich der sog. Double-Layer-Region aufgenommen und um den Faktor 50 hochskaliert. [21] Alle Vorgänge in diesem Bereich sind reversibel und führen nicht zu dauerhaften Änderung der Oberfläche.

Die breiten Peaks bei 0,32 und 0,5 V werden der anionen-induzierten Strukturrekonstruktion der Goldoberfläche von ($\sqrt{3} \times 22$) zu (1×1) und der Adsorption von Sulfat zugerechnet. Die beiden Spitzen bei 0,8 V entstehen durch den Ordnungs-Unordnungs-Übergang, wobei die ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)-Sulfat-Struktur entsteht bzw. wieder aufgelöst wird. [21]

Zyklische Voltammogramme mit unterschiedlichen Konzentrationen zeigen, dass sich der Peak der Goldoxidation bei steigender Konzentration zu höheren Potentialen verschiebt und verbreitert (Abb. 4.15). Die kathodischen/anodischen Peaks in einmolarer Schwefelsäure bei 1,2 und 1,0 V sind auf die Adsorption bzw. Desorption von Hydroxylgruppen zurückzuführen. [21]

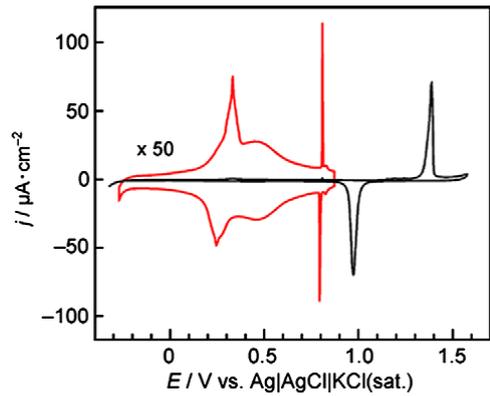


Abb. 4.14 - Zyklisches Voltammogramm von 0,5 M Schwefelsäure mit einer Gold(111) Elektrode. Sweep rate 5 mV/s. Referenzelektrode Ag/AgCl/Cl⁻ Sat. [21]

In situ STM Aufnahmen in 5 M Schwefelsäure (Abb. 4.16) zeigen bei 1,03 V, vor Auftreten der neuen Spitzen, die sehr geordnete ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)-Struktur in der unteren Bildhälfte. Durch Erhöhung des

Potentials auf 1,08 V verschwindet die geordnete Struktur augenblicklich. Das Gold ist hierbei komplett mit einem völlig ungeordneten Adlayer bedeckt. Vereinzelt sind noch einzelne Sulfatmoleküle zu erkennen (Abb. 4.16 (b) weiß eingekreist). Bei Potentialen unterhalb von 0,75 V wird das (1×1) -Gitter von Gold(111) sichtbar, bei 5,0 M genauso wie bei 0,5 M. Wie bereits erwähnt, bedeutet dies nicht, dass kein Adlayer mehr vorhanden ist, sondern dass die schwach gebundenen Sulfat-Ionen nicht mehr mittels STM beobachtet werden können. [21]

Der Mechanismus hinter der plötzlichen Unordnung des Sulfat-Adlayers bei Potentialen oberhalb von 1,1 V ist unklar. Eine mögliche Erklärung ist die Desorption von Wasser-, oder wasserähnliche Moleküle ($H_2O, H_3O^+, H_5O_2^+$). Dadurch wird das Netzwerk von Sulfat-Ionen zerstört, da diese Kationen die abstoßende Coulombkraft benachbarter Sulfat-Anionen abschirmen. Andere Experimente zeigen, dass die $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur von Sulfat auf Pt(111) sich in eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur umwandelt, sobald das Wasser durch Evakuierung verloren geht. Außerdem kann durch Co-deposition von SO_3 und H_2O auf Pt(111) ebenfalls eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur erzeugt werden, eine unzureichende Menge an H_2O führt jedoch zur Umwandlung in eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Daraus lässt sich schließen, dass Wasser bzw. wasserähnliche Moleküle einen direkten Einfluss auf die Struktur von Sulfat-Adlayern haben. [21]

Eine andere Möglichkeit der plötzlichen Unordnung könnte der chemische Zustand von Sulfat auf der Oberfläche sein. HSO_4^- formt eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur, SO_4^{2-} hingegen bildet einen ungeordneten Adlayer. D.h., dass bei höheren Potentialen eine Transformation von HSO_4^- zu SO_4^{2-} auf der Goldoberfläche stattfinden könnte. [21]

In 7,5 M Lösung wurde keinerlei geordnete Struktur gefunden. Bei dieser Konzentration könnte die Konzentration von Wasser zu gering sein um ein $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Sulfat-Wasser-Netzwerke zu bilden. [21]

Beim Anlegen negativer Potentiale zwischen Wasserstoffbildung und Sulfat-Desorption erscheint die wiederhergestellte Gold(111)-Oberfläche. Sulfat hat demnach selbst bei sehr hoher Konzentration (7.5 M) und negativen Potentialen keinen Einfluss die Oberflächenstruktur von Gold. [21]

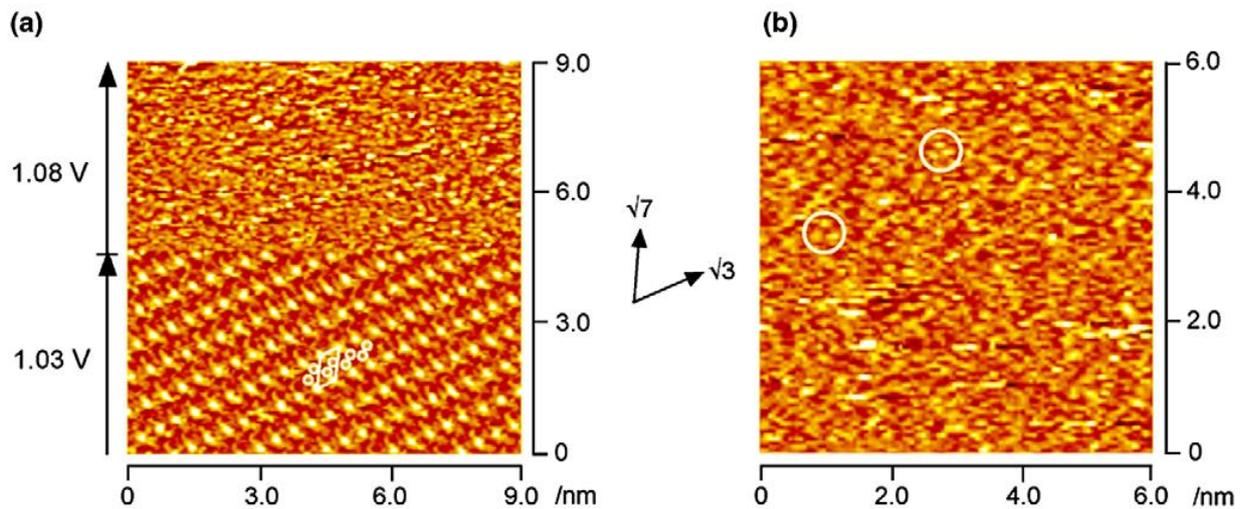


Abb. 4.16 – (a) Potentialabhängige STM Aufnahme ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) von Gold(111) in 5,0 M Schwefelsäure aufgenommen bei 1,03 V (untere Hälfte) und 1,08 V (obere Hälfte). Tunnelstrom 10,3 nA. Untere Bildhälfte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur, obere Bildhälfte ungeordneter Adlayer. (b) Hochaufgelöstes STM Aufnahme ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) bei 1,08 V. Tunnelstrom 1,2 nA. Vereinzelt sind noch Sulfationen zu erkennen (weiße Kreise). [21]

SEIRAS-Messungen, kombiniert mit ATR (Surface-Enhanced IR Adsorption Spectroscopy, Attenuated-Total-Reflection) zeigen, dass sich die Wassermoleküle potentialabhängig ausrichten (Abb. 4.17). Für positive Potentiale bis etwa 0,55 V¹¹ bilden die Wassermoleküle in der ersten Schicht auf der Oberfläche eine eisähnliche Struktur. Hierbei sind die Wasserstoffatome in Richtung Flüssigkeitsphase gerichtet. Bei höheren Potentialen ab 0,55 V verringert sich aufgrund steigender Adsorption von Sulfat die Anzahl der Wassermoleküle auf der Oberfläche. Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit adsorbiertem Sulfat. Das adsorbierte Sulfat bildet nahe geordnete Domänen ab 0,55 V und einen fern geordneten Adlayer bei ca. 0,8 V. [2]

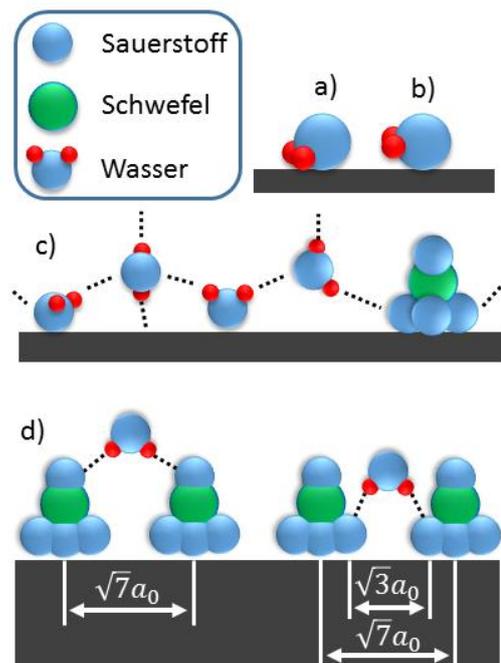


Abb. 4.17 - Ausrichtung von Wassermolekülen auf Gold(111) bei (a) negativem Potential, (b) ohne Potential, (c) positivem Potential. (c) stellt eine eisähnliche Struktur dar, hierbei ist die Belegung mit Sulfat gering. Bei höheren Potentialen (d) bilden Wassermoleküle Brücken zwischen adsorbierten Sulfaten. a_0 entspricht dem geringsten Abstand zwischen zwei benachbarten Goldatomen auf der Oberfläche.

¹¹ Umgerechnet von RHE auf $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 3M
 $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-} = E_{\text{RHE}} - 0,059 \cdot \text{pH} - 0,195 \text{ V}$
 pH für 1 Mol/L Schwefelsäure ≈ 0 (siehe Anhang Abb. 8.1)

Mittels SPR wird die Adsorption von Sulfat, zunächst ohne jegliches Potential, untersucht. Abb. 4.18 zeigt die Resonanzwinkelverschiebung der Plasmonenanregung aufgrund der Anlagerung von Sulfaten über einen Zeitraum von 4 Stunden.

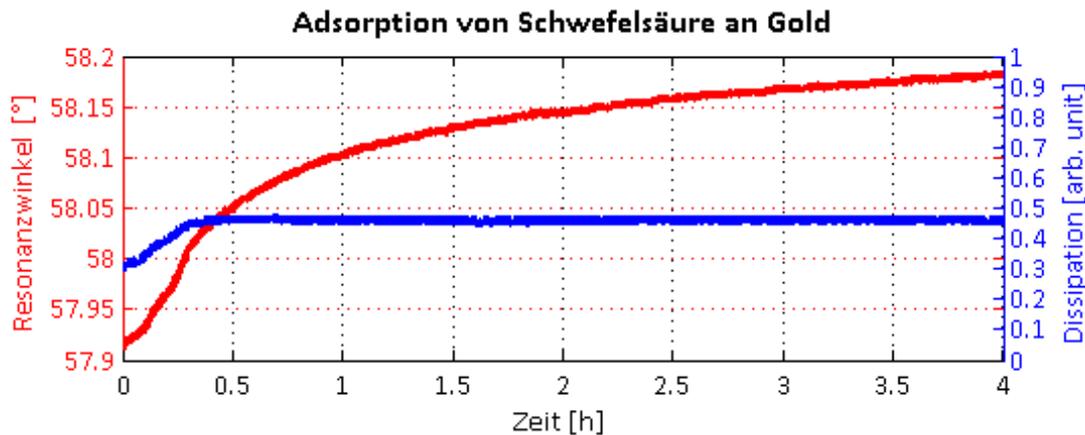


Abb. 4.18 - Kinetikmessung (Minimumtracking) der Adsorption von Schwefelsäure (H_2SO_4 , Konzentration 1 Mol/L) an Gold.

Mittels SPR ist es nicht möglich den Brechungsindex und die Schichtdicke eines Adlayers unabhängig voneinander zu bestimmen. Aus diesem Grund muss, um die Dicke des Adlayers zu bestimmen, ein Brechungsindex angenommen werden.

Ausgehend davon, dass mit jedem Sulfat, bzw. Hydrogensulfat-Ion (HSO_4^- bzw. SO_4^{2-}) ein Hydronium-Ion (H_3O^+) coadsorbiert wird [34] lässt sich für die Schwefelsäurekonzentration direkt an der Oberfläche folgende Annahme treffen:

Ion	Molekülmasse	Gesamtmasse	Massenanteil Sulfat
H_3O^+	$(3 \cdot 1 + 16)U=19U$	$(19+96)U=115U$	83,5%
SO_4^{2-}	$(32 + 4 \cdot 16)U=96U$		
HSO_4^-	$(1 + 32 + 4 \cdot 16)U=97U$	$(19+97)U=116U$	83,6%

Ein Massenanteil von 100% entspricht 18 Mol/L, für 83,5% ergibt sich somit eine theoretische Konzentration von 15 Mol/L. Experimentell wurde der Brechungsindex verschiedener Konzentrationen von Schwefelsäure bestimmt und Zwischenwerte interpoliert (Anhang, Abb. 8.2). Für 15 Mol/L beträgt der Brechungsindex $n=1,414$.

Ausgehend von dieser Annahme wird mittels Fresnel Matrix-Formalismus ein ebenes Mehrschichtsystem simuliert. Die Dicke des Adlayers nach 4 Stunden Adsorption beträgt demnach **2,1 nm**.

Die Anzahl von adsorbierten Molekülen kann durch die Formel von Feijter [35] berechnet werden:

$$M = d_A \cdot \frac{n_A - n_C}{dn/dc} \quad (4.1)$$

d_A Dicke des Adlayers

n_A Brechungsindex der adsorbierten Moleküle

n_C Brechungsindex des Bulkmediums

dn/dc Konzentrationsabhängige Änderung des Brechungsindex (experimentell ermittelter Wert, s. Anhang Abb. 8.2)

$$M = 2,1 \text{ nm} \cdot \frac{1,414 - 1,3419}{\left(\frac{1,4252 - 1,3419}{1,7474 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} - 0,097079 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)}$$

$$M = 300 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}$$

Ein Monolayer auf Gold entspricht $\Gamma = 1,39 \cdot 10^{15}$ Ionen. [36] Daraus ergibt sich für die Adsorption von Hydrogensulfat (molare Masse $M_{\text{HSO}_4^-} = 97,079$ g/mol) mit coadsorbiertem Hydronium ($M_{\text{H}_3\text{O}^+} = 18,999$ g/mol) ein Bedeckungsgrad von:

$$\theta = \frac{M}{\left(\frac{M_{\text{HSO}_4^-} + M_{\text{H}_3\text{O}^+}}{N_A} \right) \cdot \Gamma} = \frac{300 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}}{\left(\frac{97,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 18,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right) \cdot 1,39 \cdot 10^{15}} \quad (4.2)$$

$$\theta = 1,12$$

Demnach hat sich nach längerer Adsorptionszeit (ohne Potential) eine vollständige Monolage ausgebildet. Durch das Anlegen von negativen Potentialen können die ebenfalls negativ geladenen Ionen desorbiert werden.

Kontaktwinkelmessungen mit Wasser (3 μL) nach der Adsorption zeigen, dass der Kontaktwinkel auf dem Bereich der Goldoberfläche, die mit der Schwefelsäure in Kontakt kam, im Vergleich zu den unberührten Randbereichen kleiner geworden ist (60° zu 73° \pm 2°). Die Oberfläche ist somit aufgrund der Adsorption von Sulfat hydrophiler geworden.

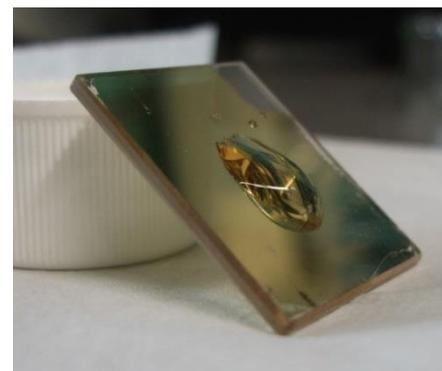


Abb. 4.19 - Mit Gold beschichtetes Glassubstrat. Der Bereich in der Mitte war 4 Stunden in Kontakt mit Schwefelsäure und ist durch die Absorption von Sulfat hydrophil geworden. Der Wassertropfen haftet selbst bei 45° Neigung noch an der Oberfläche. An den Randbereichen perlt das Wasser ab.

Abb. 4.20 zeigt das potentialabhängige Verhalten der Doppelschicht. Während das Potential kontinuierlich (1 mV/s) von 0 V auf bis zu 1,25 V gesteigert wird steigt der Resonanzwinkel bzw. die Schichtdicke (rote Kurve) abschnittsweise unterschiedlich (gestrichelte Linie). Vor der Strukturrekonstruktion der Goldoberfläche von $(\sqrt{3} \times 22)$ zu (1×1) ist die Wachstumsrate der Schichtdicke deutlich geringer als nach der Rekonstruktion. Durch die Adsorption von Sulfat-Ionen steigt der Bedeckungsgrad steil an bis zur Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur. Diese Struktur entsteht durch die bereits adsorbierten Sulfat-Ionen, die sich ab dem Grenzpotential von etwa 0,8 V zu einem Sulfat-Wasser-Netzwerk umstrukturieren. Nach Bildung der Überstruktur nimmt die Wachstumsrate deutlich ab.

Beim Absenken des Potentials zurück auf 0 V zeigt sich der selbe Effekt umgekehrt. Nach Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur verringert sich die Schichtdicke schneller.

Bei der Berechnung der Schichtdicke wird bis zu 0,8 V wie zuvor vom Brechungsindex $n=1,414$ ausgegangen. Die Einheitszelle der ab 0,8 V entstehenden $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur besteht aus 4 Sulfat-Ionen und 3 wasserähnlichen Molekülen. Analog zur vorherigen Berechnung des Massenteils beträgt der Massenanteil des Sulfats hierbei 87,2%. Dies entspricht einer theoretischen Konzentration von 15,7 Mol/L und einem Brechungsindex von $n=1,4165$ (Anhang, Abb. 8.2).

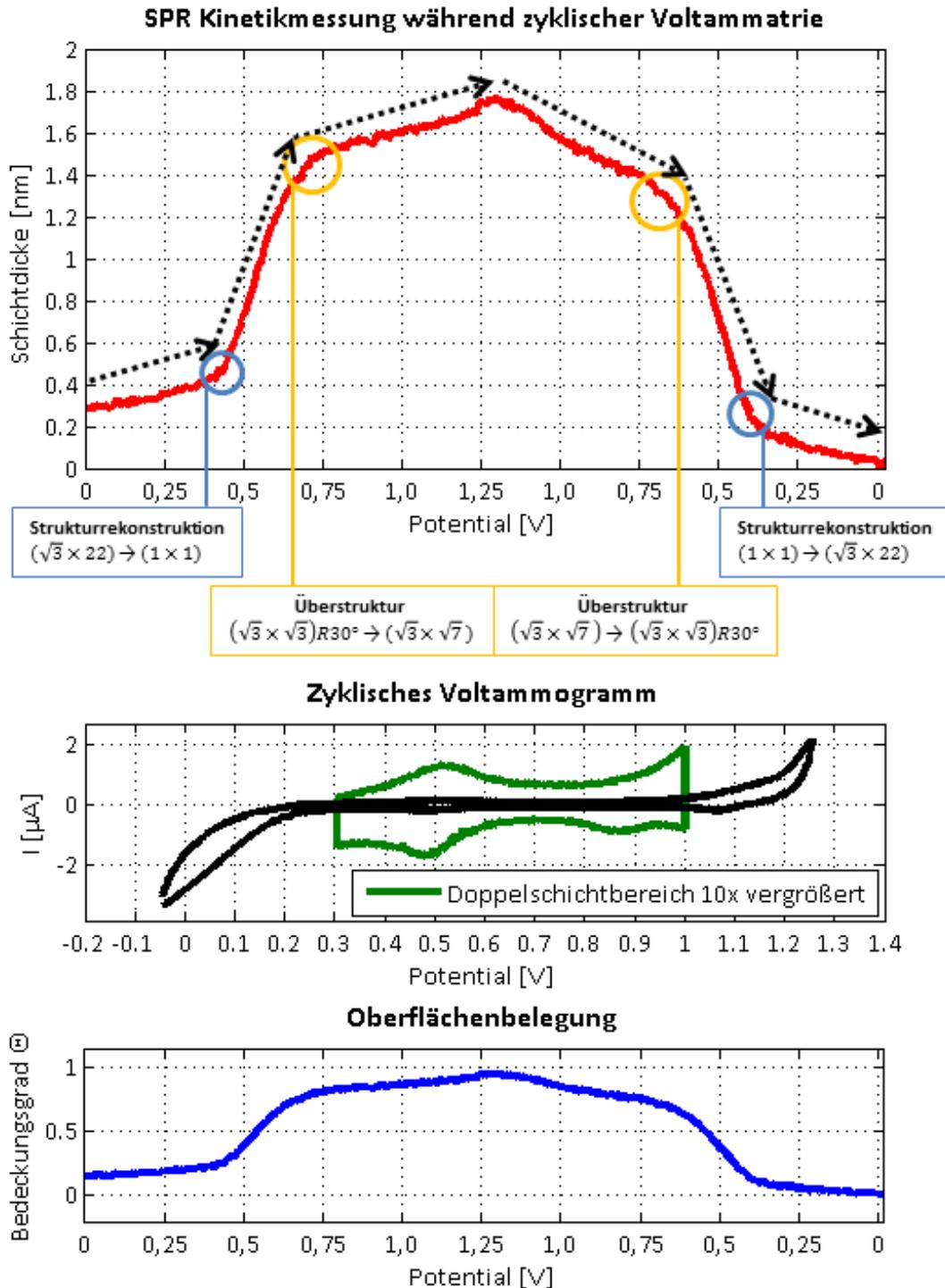


Abb. 4.20 – Kinetikmessung (Minimumtracking, Resonanzwinkel in Schichtdicke umgerechnet) während der Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms. Die eingekreisten Bereiche markieren die Änderung der Oberflächenstruktur. Nach Änderung der Struktur verändert sich die Geschwindigkeit des Adlayerwachstums (Steigung der gestrichelten Linie). Beim Erreichen des Umkehrpunktes bei 1,25 V hat sich eine vollständige Monolage ausgebildet. Aufgrund der extrem langsamen Geschwindigkeit des zyklischen Voltammogramms sind die Peaks der ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)-Überstruktur bei 0,8 V nicht mehr sichtbar. 1 Mol/L H_2SO_4 , Sweeprate 1 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

Das elektrochemische System wurde mehrere Tage unverändert stehen gelassen. Die erste SPR-Scanmessung zeigt, dass sich erneut ein etwa 2 nm dicker Adlayer ausgebildet hat. Um reproduzierbare Versuchsbedingungen zu schaffen wird das System mittels zyklischer Voltammetrie in den Gleichgewichtszustand gebracht. Hierbei werden einige Zyklen zwischen -0,045 V bis 0,855 V mit 40 mV/s gefahren. Anschließend wird die selbe Kinetikmessung mit 0,5 Mol/L wiederholt (Abb. 4.21).

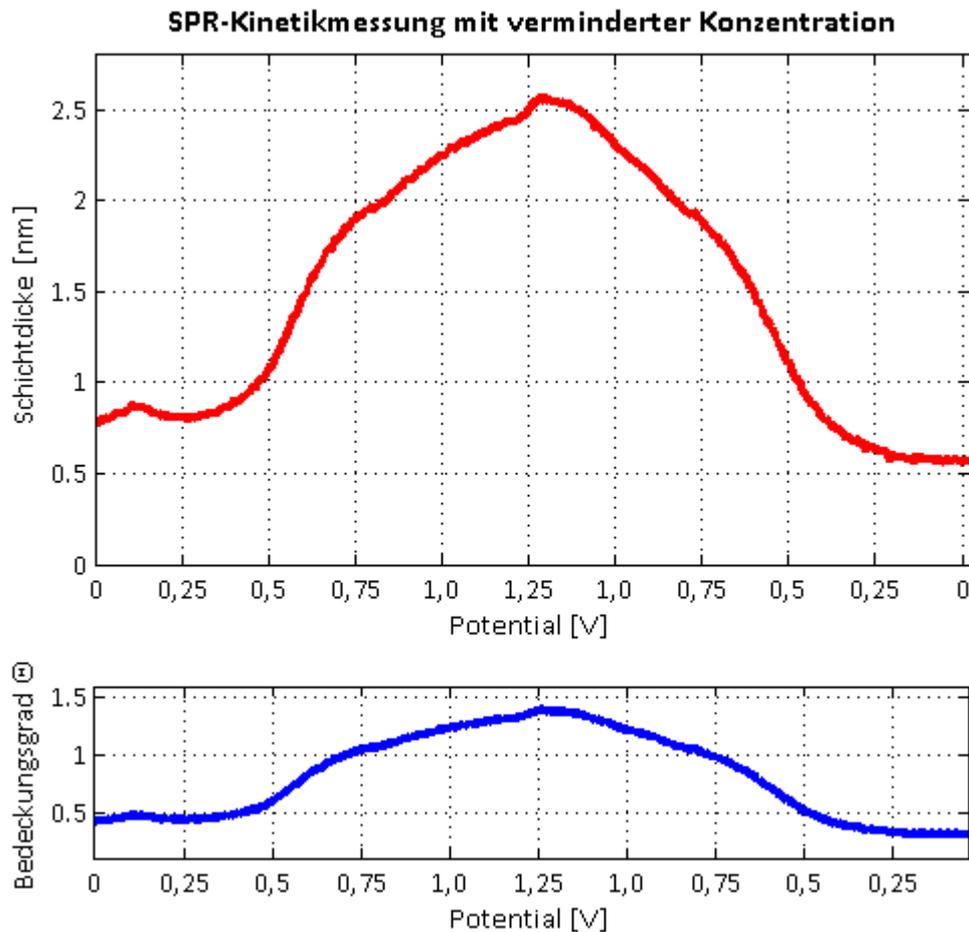


Abb. 4.21 - SPR-Kinetik des selben Substrates mit 0,5 Mol/L H_2SO_4 . Zu Beginn der Messung war die Goldoberfläche bereits mit einer halben Monolage Sulfat bedeckt. Wie in Abb. 4.20 sind Bereiche mit unterschiedlicher Steigung zu erkennen. Sweeprate 1 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

Beide Kinetikmessungen (Abb. 4.20, Abb. 4.21) haben den selben glockenförmigen Kurvenverlauf. Die Bereiche mit unterschiedlicher Steigung sind bei der Messung mit 0,5 Mol/L weniger stark ausgeprägt. Vermutlich liegt dies an der bereits vorhandenen Oberflächenbelegung zu Beginn der Messung. Bei Erreichen des Umkehrpotentials hat die Schichtdicke des Adlayers um ca. 2 nm zugenommen. Die Erhöhung des Umkehrpotentials auf >1,25 V würde nicht wie vermutet zu noch größeren Schichtdicken führen, sondern zur Oxidation der Goldoberfläche und damit einhergehend

zu weiteren Effekten. Goldoxidation verursacht große Veränderungen der Goldstruktur und Oberfläche, weshalb Auswertungen mittels SPR nicht mehr sinnvoll sind (siehe Kap. 4.3 „Goldoxidation“ Seite 65).

Für das einmolare System ergibt sich im Mittel eine Zunahme von 0,12 nm und eine Abnahme von 1,144 nm je $\pm 0,1$ V Schritt. Für das 0,5 molare 0,144 nm Zunahme und 1,16 nm Abnahme. In beiden Systemen verringert sich beim Rücklauf die Schichtdicke schneller als sie entstanden ist. Als mögliche Erklärung wird die negative Ladung der Ionen in Betracht gezogen. Mit zunehmend steigendem Potential werden durch die elektrischen Kräfte mehr Sulfat-Ionen an die Oberfläche gezogen und fester gebunden. Wird das Potential hinterher abgesenkt, so lässt auch die anziehende Coulombkraft zunehmend nach und die gebunden Ionen desorbieren durch ihre gegenseitig abstoßende Kraft schneller.

Der Resonanzwinkel bzw. die theoretische Schichtdicke ist nach dem Potentialdurchlauf von 0 V auf 1,25 V und zurück auf 0 V stets geringer als zu Beginn. Dies lässt darauf schließen, dass sich vor Beginn der Messung bereits Moleküle auf der Oberfläche angelagert haben und diese aufgrund der Potentialänderungen wieder (teilweise) desorbierten.

Ein ebenfalls interessanter Aspekt ist, dass sich potentialabhängig die Absorptionskonstante (ϵ''_{Au}) des Goldfilmes zu ändern scheint, sie wird mit steigendem Potential geringer (Abb. 4.21). Ob dies durch Änderungen des freien Elektronengases (Änderung der dielektrischen Konstanten) oder durch Strukturänderungen der Goldoberfläche begründet ist, ist unklar. Wie in Kapitel 4.2 „Goldoberflächen und Überstrukturen“ erwähnt, kann das Anlegen von Potential die Struktur (oberste Atomlage) des Goldes beeinflussen [25], hat aber ebenfalls Einfluss auf die Dichte des freien Elektronengases [18] [19].

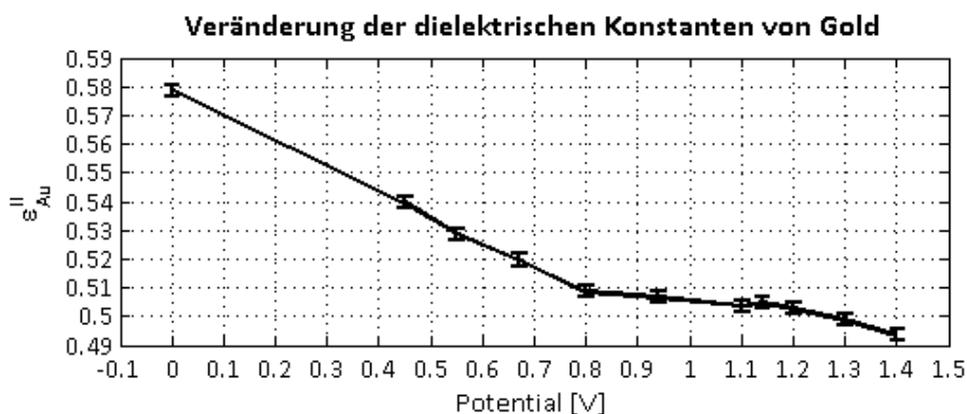


Abb. 4.22 - Durch das Anlegen von Potential verändern sich die dielektrischen Konstanten von Gold.

4.2.3 Doppelschicht und Scherkräfte

Mit Hilfe der mikrofluidischen Durchflusszelle wird das Verhalten der diffusen Doppelschicht auf Scherkräfte untersucht. Abb. 4.23 a) stellt die Auswirkungen von verschiedenen Durchflussraten auf das SPR Signal dar, hierbei liegt kein Potential an. Bis zu einer Durchflussrate von knapp 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ verhält sich die Schichtdicke auf 0,25 nm. Das Signal/Rauschverhältnis wird zwischen 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ und 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$ schlechter. Messungen oberhalb von 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ werden demnach von Nebeneffekten überlagert.

Sobald Potential anliegt und die elektrochemische Doppelschicht besteht, ist zu erwarten, dass sich mit steigender Durchflussrate die Schichtdicke verringert, da die oberen, schwächer gebundenen Moleküle verdrängt werden. Im Experiment zeigt sich genau das gegenteilige Verhalten (Abb. 4.23 b)). Die steigende Durchflussrate bewirkt ein Wachstum der Schichtdicke. Es scheint, als würde der Durchfluss die Adsorption von Ionen begünstigen, da mehr Ionen in den Wirkungsbereich des elektrischen Feldes kommen und somit eingefangen werden. Die Schicht wächst auch nach Absenken der Durchflussrate weiter (x-Achse beachten). Ein im Anschluss durchgeführter Versuch mit doppelter Konzentration (1 Mol/L) zeigt, dass die Schicht auf 2,65 nm Dicke praktisch konstant bleibt. Die Dissipationskurve zeigt ebenfalls praktisches konstantes Verhalten.

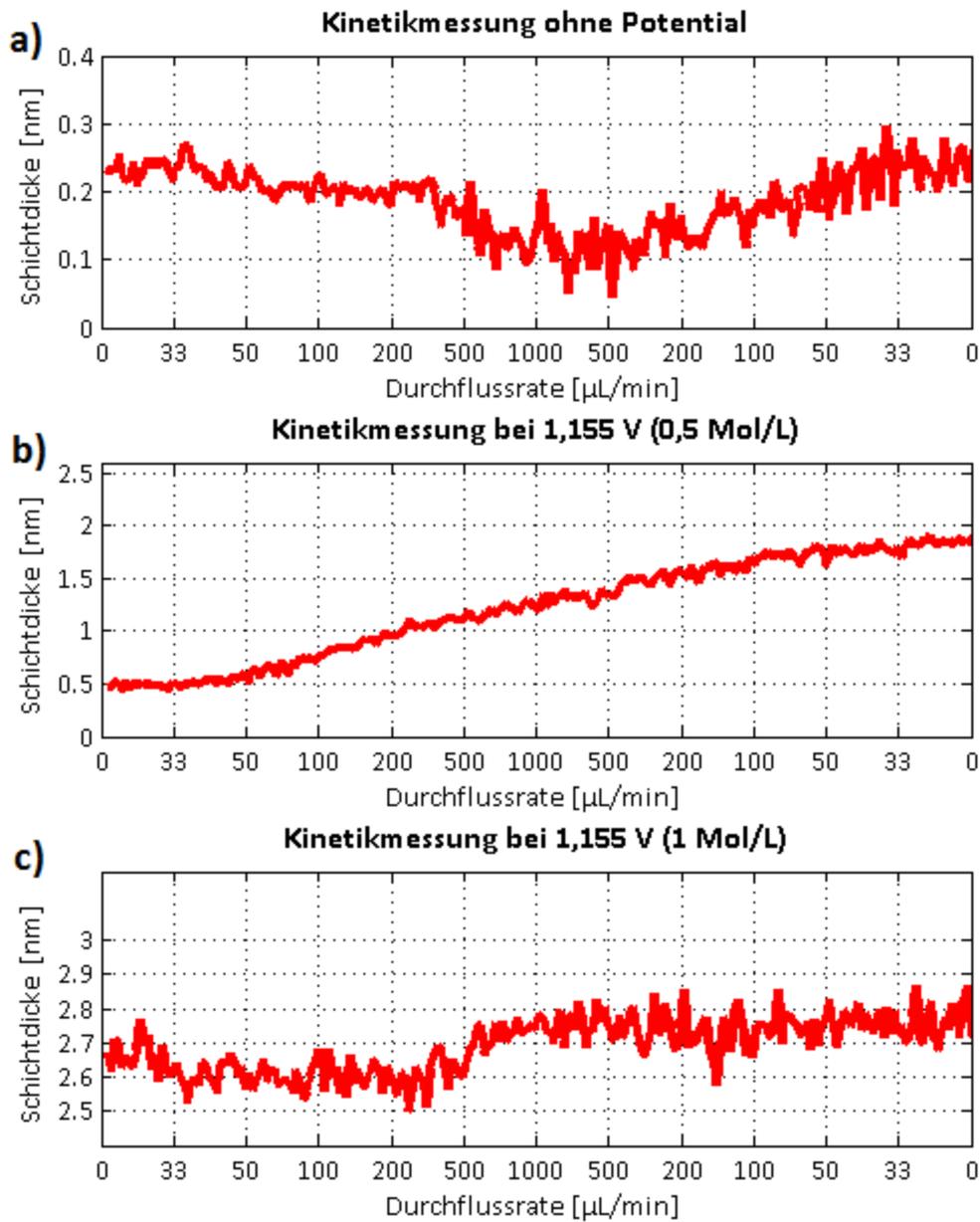


Abb. 4.23 – SPR-Kinetikmessungen in der mikrofluidischen Durchflusszelle. Zwischen jeder Steigerung der Durchflussrate liegen 2 Minuten. Alle Messungen werden hintereinander auf mit der selben Elektrode durchgeführt. a) Auswirkung von Durchfluss ohne anliegendes Potential. b) das Anlegen von 1,155 V führt in Kombination mit Durchfluss zu schnellem Schichtwachstum, da mehr Ionen durch die Strömung in den Wirkungsbereich des elektrischen Feldes kommen. c) Wiederholung mit erhöhter Konzentration. Die Goldoberfläche ist offenbar vollständig belegt, die Schichtdicke verändert sich kaum in Abhängigkeit vom Durchfluss.

4.3 Goldoxidation

Gold ist aufgrund seines Edelmetallcharakters chemisch inert¹² und oxidiert üblicherweise nicht. Legt man jedoch ausreichend hohes Potential an, so lässt sich selbst Gold oxidieren.

Beim Anlegen von $>1,165$ V an eine Goldelektrode in 1M Schwefelsäure ist ein linearer Anstieg des kathodischen Stromes bis 1,35 V zu beobachten (Abb. 4.24).

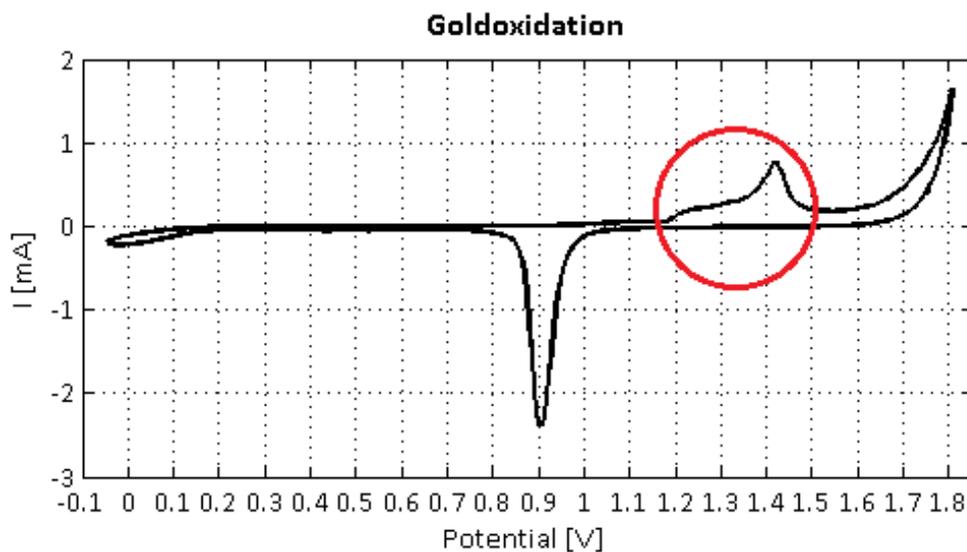


Abb. 4.24 - Zyklisches Voltammogramm von Gold(111) von $-0,045$ V bis $1,805$ V. Rot markiert sind Prozessstufen kurz vor der Goldoxidation. 1 Mol/L H_2SO_4 , Sweeprate 100 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (Potentiale umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

Vergrößert man den markierten Bereich aus Abb. 4.24, so ist ein welliger Kurvenverlauf zu erkennen (Abb. 4.25). Die eingekreisten Bereiche markieren die Ausbildung von jeweils einem Monolayer aus adsorbierten OH^- Ionen. [37] Ab $1,255$ V hat sich ein erster, ab $1,35$ V ein zweiter und ab $1,455$ V ein dritter Monolayer gebildet (Abb. 4.25 A, B, C). Während die OH^- Ionen adsorbiert werden findet ein Restrukturierungsprozess der Oberfläche statt. Während dieses Vorgangs gehen Elektronen vom Gold auf die OH^- Ionen über und es wird Goldoxid gebildet. [38] Durch die Adsorption von 3 Monolayern OH^- kann dadurch entweder ein Monolayer aus $Au(OH)_3$, oder ein halber Monolayer aus Au_2O_3 entstehen. Wird das Potential weiter erhöht entsteht ab ca. $1,8$ V ein zweiter $Au(OH)_3$ -Monolayer. [37] Noch höhere Potentiale führen zur ungehemmten Oxidation des Bulkmaterials (Abb. 4.26). Das Goldoxid ist als dunkelbraune Schicht sichtbar.

¹² Mit Ausnahme von Königswasser und Selensäure.

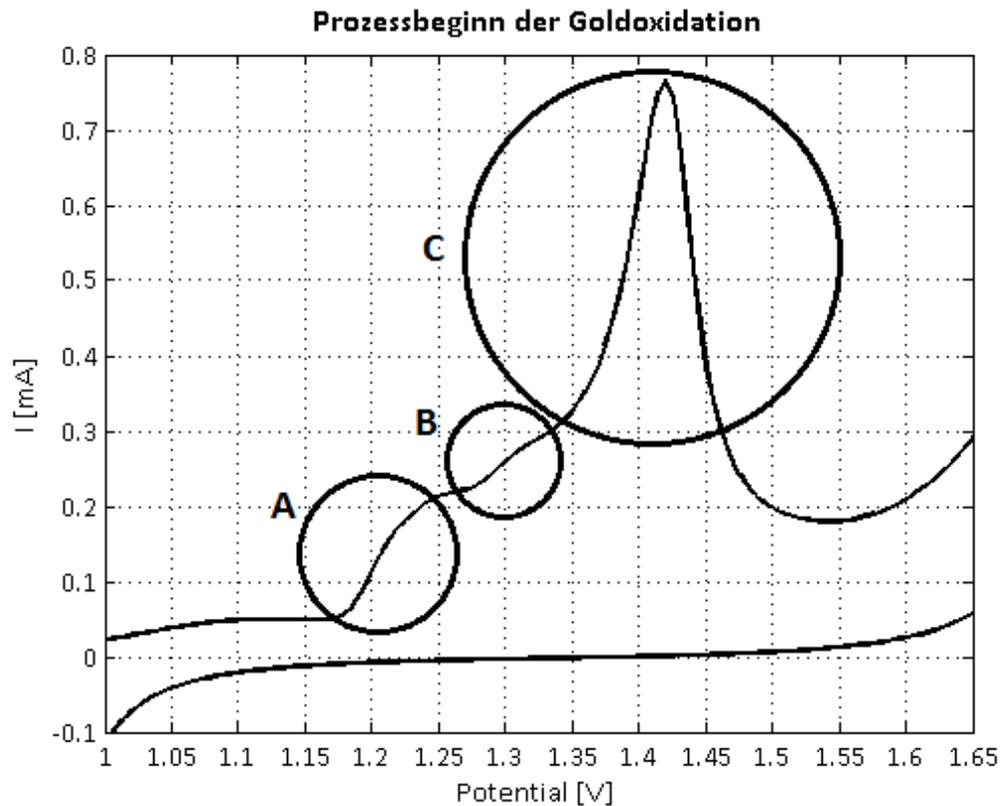


Abb. 4.25 – Vergrößerung des markierten Ausschnitts von Abb. 4.24. Die markierten Bereiche zeigen die Ausbildung von 3 OH^- Monolayern.

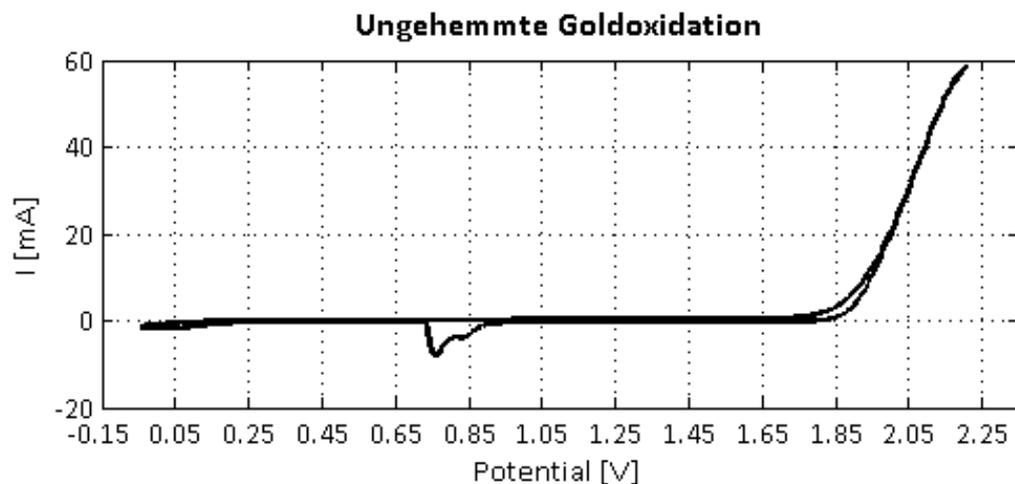


Abb. 4.26 - Ab 1,8 V beginnt die ungehemmte Oxidation von Gold, der kathodische Strom steigt mit zunehmendem Potential stark an. In Relation zur Größenordnung dieses Stroms sind alle anderen Peaks, mit Ausnahme des Reduktionspeaks zwischen 0,7 und 0,9 V, nicht mehr zu erkennen. 1 Mol/L H_2SO_4 , Sweep rate 100 mV/s, Referenzelektrode Pd/ H_2 (Potentiale umgerechnet auf Ag/AgCl/ Cl^- 3M).

Die Position des anodischen Peaks (der Peak, der beim Rücklauf des Potentials durch die Reduktion von Goldoxid entsteht, Abb. 4.27 a) schwarz eingekreist) kann als Indikator von Reaktionen bei bestimmten Potentialen genutzt werden. Abb. 4.27 zeigt mehrere übereinander gezeichnete

Voltammogramme. Diese wurden nacheinander unter identischen Bedingungen mit der selben Elektrode aufgezeichnet. Sie unterscheiden sich einzig in der Wahl des maximalen Potentials. Mit steigendem, maximalem Potential verschiebt sich der anodische Peak beim Rücklauf hin zu niedrigeren Potentialen. Dies ist mit dem Potentialabfall (iR-Drop), bedingt durch die entstandene Oxidschicht, zu erklären. Wird die Grenze von 2,1 V überschritten, bildet sich beim Rücklauf im Reduktionspeak eine „Schulter“ aus (Abb. 4.27 b), gelb eingekreist). Da diese erst nach der Bildung des zweiten oxidierten Monolayers auftritt, kann dies als Entstehung eines weiteren Oxidationsproduktes interpretiert werden. Eine Möglichkeit ist die Umwandlung von $Au(OH)_3$ in $AuOOH$. [37]

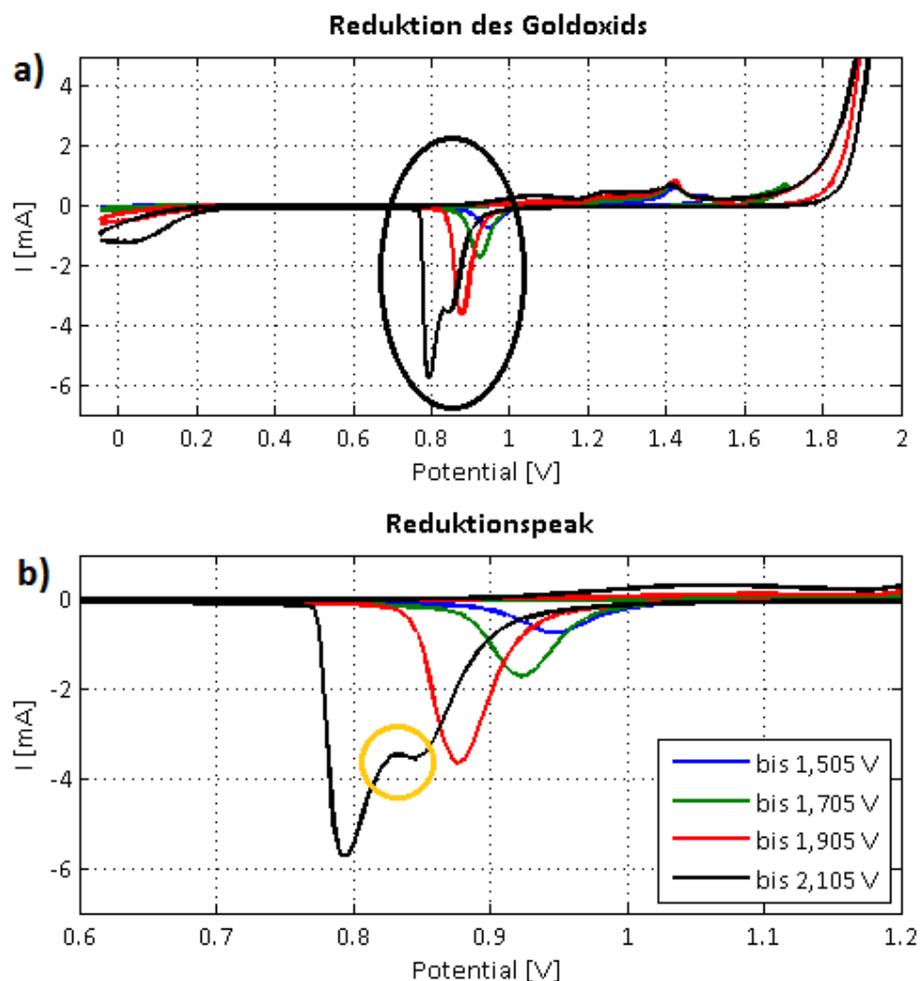


Abb. 4.27 – Zyklische Voltammogramme bei denen die obere Potentialgrenze unterschiedlich gewählt wurde. Die untere Grenze liegt stets bei -0,045 V. Der Oxidationspeak wurde bei a) abgeschnitten damit die Reduktionspeaks (schwarz eingekreist) noch zu erkennen sind. Abbildung b) ist die Vergrößerung dieser Peaks. Es ist zu erkennen, dass sich die Position der Peaks mit steigendem Maximalpotential nach links verschiebt. Sobald das Potential 2,1 V überschreitet entsteht ein weiteres Oxidprodukt, erkennbar durch die „Schulter“ im Reduktionspeak (gelb eingekreist).

Die Oxidation von Gold und das damit einhergehende Einbauen von Sauerstoffatomen in die Goldoberfläche sowie Platzwechsellvorgänge führen zur Zerstörung der Au(111) Rekonstruktions- und sämtlicher adsorptionsbedingter Überstrukturen (Kap. 4.2 „Goldoberflächen und Überstrukturen“ und 4.2.2 „Adsorption und Strukturbildung von Sulfat“). Erkennbar ist dies u. a. an den Peaks, die bei der Bildung und Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Sulfat-Überstruktur entstehen (Abb. 4.28). Die Aufnahme eines zyklischen Voltammogramms in Potentialbereichen unterhalb der Oxidation zeigt bei ca. 0,8 V einen Peak bei der Entstehung dieser Überstrukturstruktur und einen Peak bei der Auflösung (Abb. 4.28, blaue Kurve, Markierung A und B). Bleibt man unterhalb der Oxidationsgrenze sind diese Peaks beliebig oft reproduzierbar. Die grüne Kurve in Abb. 4.28 ist der erste Zyklus eines weiteren Voltammogramms, der bis über die Oxidationsgrenze läuft. Im Hinlauf tritt der Peak noch auf (Markierung C). Im zweiten Zyklus, nach der Oxidation (rote Kurve), ist der Peak völlig verschwunden. Auch beim Aufnehmen nachfolgender Voltammogramme unterhalb der Oxidationsgrenze, treten diese Peaks aufgrund der einmaligen Oxidation, und der damit einhergehenden Veränderung der Goldoberfläche, nicht mehr auf.

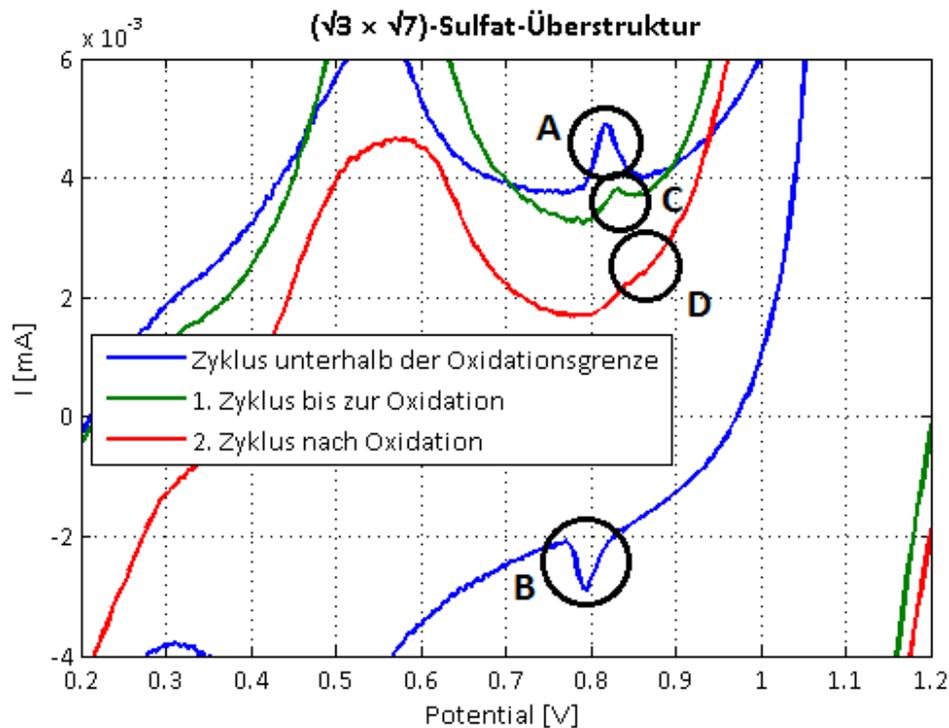


Abb. 4.28 - Bildung und Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Sulfat-Überstruktur.

Nachdem die Goldoxidation durch die Reduktion rückgängig gemacht wurde bleibt eine aufgeraute und poröse Goldoberfläche zurück. Um die Au(111) Oberfläche wiederherzustellen muss die Elektrode ausgebaut und erneut Flame Annealed werden (Kap. 4.2.1 „Herstellung und Charakterisierung von (111)-Goldoberflächen“).

Nach jedem Potentialzyklus im Bereich der ungehemmten Oxidation verringert sich die Dicke des Goldfilms, da ein Teil des Goldoxids von der Oberfläche abfällt. Quantifiziert werden kann dieser Effekt mittels SPR-Scanmessungen nach jeweils 3 Zyklen mit steigender Potentialobergrenze (Abb. 4.29, Tabelle 3).

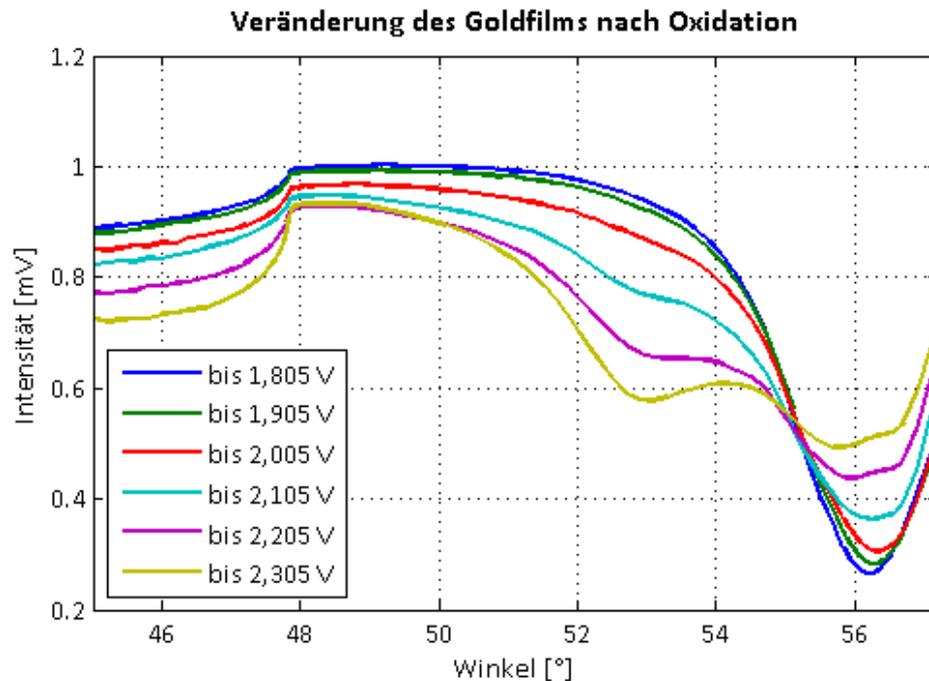


Abb. 4.29 – SPR-Scanmessungen nach jeweils 3 Zyklen mit jeweils höheren Potentialgrenzen. Der Resonanzwinkel von anfangs $56,2^\circ$ verschiebt sich aufgrund abnehmender Schichtdicke des Goldfilms. Die reflektierte Intensität nimmt mit steigender Potentialobergrenze ab und das Minimum wird zunehmend unschärfer. Die Schichtdicke verringert sich von $43,6\text{ nm}$ auf 30 nm .

Tabelle 3 - Veränderung der Schichtdicke durch Oxidation

Obere Potentialgrenze	Schichtdicke Goldfilm
1,805 V	43,6 nm
1,905 V	42,5 nm
2,005 V	41,8 nm
2,105 V	40,4 nm
2,205 V	35,5 nm
2,305 V	30 nm

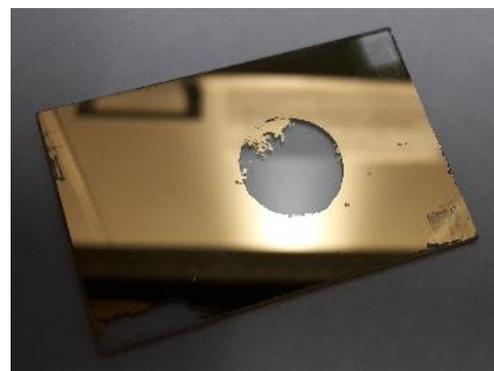


Abb. 4.30 - Nach längerer Oxidation hat sich der Goldfilm vollständig im Zellbereich vom Quarzglas abgelöst.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der Masterthesis wird mittels Plasmonenresonanzspektroskopie (SPR engl.: Surface Plasmon Resonance) die elektrochemische Doppelschicht untersucht, welche sich beim Anlegen von Potentialen an Gold-Flüssig-Grenzflächen ausbildet. Dabei werden in einem dünnen Goldfilm auf einem Glassubstrat Oberflächenplasmonen angeregt. Oberflächenplasmonen lassen sich nur unter bestimmten Bedingungen anregen und reagieren äußerst sensitiv auf Änderungen der Oberfläche oder die Bildung von Adlayern. Der Goldfilm dient als Ausbreitungsmedium für Oberflächenplasmonen und gleichzeitig als Arbeitselektrode für elektrochemische Versuche. Die Behandlung des aufgedampften Goldfilmes mittels „Flame Annealing“ führt zu einer erheblichen Steigerung der Oberflächenqualität. Das Absorptionsverhalten im Hinblick auf SPR-Messungen verringert sich um nahezu 50% und elektrochemisch betrachtet bilden sich Eigenschaften vergleichbar mit einer perfekt einkristallinen Gold(111)-Bulkelektrode aus. Durch das Anlegen von Potential im sog. Doppelschichtbereich ändert sich in Kombination mit der Adsorption von Sulfat-Ionen die Struktur der obersten Atomlage der Goldelektrode („Strukturrekonstruktion“). Außerdem entstehen aus den adsorbierten Ionen geordnete Überstrukturen. Die Wachstumsrate der Sulfatschicht ist bei kontinuierlicher Potentialsteigerung abschnittsweise unterschiedlich, je nach bereits vorhandener Strukturrekonstruktion und Überstruktur. Im Bereich der Strukturrekonstruktion ($\sqrt{3} \times 22$) von Gold nimmt die Oberflächenbelegung nur langsam zu. Die Dicke des Adlayers wächst in diesem Bereich um 0,2 nm. Durch zunehmende Adsorption von Sulfat-Ionen im Zusammenhang mit steigendem Potential ändert sich die Strukturrekonstruktion des Goldes von ($\sqrt{3} \times 22$) zu (1×1). Nach der Rekonstruktion steigt die Wachstumsrate der adsorbierten Schicht steil an. Es bildet sich hierbei ein Adlayer mit einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ Überstruktur aus. Die Schichtdicke wächst um weitere 1,1 nm. Sobald das Grenzpotential von ca. 0,8 V (in Bezug zur $Ag/AgCl/Cl^-$ 3M Referenzelektrode) erreicht ist, findet eine augenblickliche Umstrukturierung (< 10 ms) der adsorbierten Schicht von ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ zu ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) statt. Es entsteht ein geordnetes Sulfat-Wasser-Netzwerk. Bis zum Erreichen des oberen Grenzpotentials (bis kurz vor die Goldoxidation) nimmt die Oberflächenbelegung nur langsam weiter zu. Die Schichtdicke steigt auf insgesamt etwa 2 nm und bildet eine vollständige Monolage. Durch Absenken des Potentials zum Anfangswert finden die selben Prozesse in umgekehrter Reihenfolge statt. Während die ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) Überstruktur vorhanden ist, nimmt die Schichtdicke nur langsam ab. Nach Unterschreitung des Grenzpotentials von ca 0,8 V löst sich das Sulfat-Wasser-Netzwerke wieder auf und es bildet sich erneut die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ Überstruktur aus. Ab diesem Punkt fällt die Schichtdicke, bis zur Gold-Strukturrekonstruktion von (1×1) zu ($\sqrt{3} \times 22$), steil ab. Bis zum Erreichen des Anfangspotentials desorbieren die Sulfat-Ionen nahezu vollständig.

Prozesse innerhalb des Potentialbereichs der elektrochemischen Doppelschicht sind reversibel. Potentiale außerhalb dieses Bereichs führen entweder zur Bildung von Wasserstoff oder zur Oxidation der Goldoberfläche. Durch die Goldoxidation werden sämtliche Strukturkonstruktionen und Überstrukturen irreversibel zerstört und dadurch die Elektroden Eigenschaften dauerhaft verändert. In zyklischen Voltammogrammen verschwinden charakteristische Gold(111)-Peaks und bei SPR-Messungen zeigt sich eine Verringerung der Dicke des Goldfilms.

Zur Untersuchung der diffusen Doppelschicht wurde eine mikrofluidische Durchflusszelle mit integrierter 3-Elektrodenanordnung konstruiert. Aufgrund des vorbeiströmenden Elektrolyten war zu erwarten, dass sich die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht, in Abhängigkeit der Durchflussrate, verringert. Es hat sich aber gezeigt, dass die Doppelschicht dadurch noch größer wird, da wegen des Durchflusses mehr Ionen vorbeiströmen, die vom elektrischen Feld eingefangen werden. Die durch die Strömung entstehenden Scherkräfte sind offenbar nicht ausreichend um signifikante Änderungen der elektrochemischen Doppelschicht zu bewirken. Weitere Steigerung der Durchflussrate führt zu unbekanntem Nebeneffekten, die das SPR-Signal verfälschen.

Die gewonnenen Erkenntnisse verfeinern das Modell der elektrochemischen Doppelschicht unter der Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt und können dabei helfen Simulationen und Experimente zu verbessern. Die Bestimmung der Schichtdicke ist hierbei als wesentlicher Punkt zu nennen. Diese ist durch andere Techniken wie STM schwierig messbar, da die Ionen hierbei stark an die Oberfläche gebunden sein müssen. Schwach gebundene Ionen bei geringem Potential, sowie Ionen die sich nicht direkt auf der Goldoberfläche befinden, werden dadurch nicht erfasst. [21] Desweiteren versagt die Theorie zur Schichtdicke ab Konzentrationen von mehr als 0,1 Mol/L. Die zeitaufgelöste Erfassung von Vorgängen auf der Elektrodenoberfläche, in Abhängigkeit zum Potential, bietet interessante Einblicke in die Kinetik des Schichtbildungsprozesses und kann auch auf andere elektrochemische Systeme, bestehend aus anderen Elektroden und unterschiedlichen Elektrolyten, angewendet werden.

6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Abschlussarbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bernhard Menges für die Betreuung der Masterthesis am Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz, sowie für die Bereitstellung des Forschungsthemas und der damit verbundenen Investition von Zeit und Geduld. Durch kritisches Hinterfragen und dem Aufzeigen wissenschaftlicher Aspekte konnte ich viel lernen.

Desweiteren danke ich meinem Referenten, Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Bauer, für die Vermittlung des Themas und die Übernahme der hochschulinternen Betreuung. Auch während meiner Studienzeit hatte er stets ein offenes Ohr für jegliche Fragestellung.

Dank gilt auch Frau Gabriele Hermann für die Unterstützung bei der Herstellung von SPR-Substraten und Kontaktwinkelmessungen.

Ich danke außerdem Frau Martina Knecht für ihre Einweisungen und Hilfe bei chemischen Fragestellungen.

Ebenso dankbar bin ich Herrn Phillip Schäfer und Dr. Ulmas Zhumaev für Hilfestellungen und Hinweise im Bereich der Elektrochemie.

7 Literaturverzeichnis

1. **Lopatynskiy, A.M., et al.** *Factor of interfacial potential for the surface plasmon-polariton resonance sensor response.*
2. **Ataka, Ken-ichi und Osawa, Masatoshi.** *In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solution.* Sapporo : Catalysis Research Center, Hokkaido University, 1997.
3. **Speiser, Bernd.** Elektroanalytische Methoden II*: Cyclische Voltammetrie. *Chemie in unserer Zeit.* 1981.
4. **Schasfoort, Richard B M, et al.** *Handbook of Surface Plasmon Resonance.* s.l. : Royal Society of Chemistry, 2008. 978-0854042678.
5. **Raether, H.** *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings.* s.l. : Springer, 1988.
6. **Mendach, S. und Bröll, M.** *Oberflächenplasmonen.* s.l. : Universität Hamburg, 2008.
7. **Eng, Prof. Dr. Lukas M. und Leo, Prof. Dr. Karl .** *Angewandte Physik Oberflächenplasmonen (Vorlesungsskript).* [Hrsg.] Jeffrey Kelling, Felix Lemke und Stefan Majewsky. 9. Juni 2010.
8. **T.Paff, Dipl. Ing.** *Optik evaneszenter Felder (Vorlesungsskript).* 2010/2011.
9. **Sprafke, Alexander Nicolas.** *Optische Nahfeld-Wechselwirkungen von Plasmonen mit ihrer Umgebung (Dissertation).* Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University : s.n., 2014.
10. **Kittel, Charles.** *Einführung in die Festkörperphysik.* s.l. : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2013. 978-3486597554.
11. **Podgorsek, R.P.** *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderungen in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren.* [Hrsg.] Physik-Technologie. Duisburg : Gerhard-Mercator-Universität, 1999.
12. **Atkins, Peter W. und de Paula, Julio.** *Physikalische Chemie.* s.l. : Wiley-VCH, 2006. 978-3-527-31546-8.
13. **Hamann, Carl H. und Vielstich, Wolf.** *Elektrochemie.* s.l. : Wiley-VCH, 2005. 978-3-527-31068-5.
14. **Schubert, Prof. Dr. Volker und Reiningger, Prof. Dr. Gernot.** *Elektroden 2. Art.*
15. **Kickelbick, Guido.** *Chemie für Ingenieure.* s.l. : Pearson Studium, 2008. 978-3827372673.

16. **Hayes, Robert, et al.** *Double Layer Structure of Ionic Liquids at the Au(111) Electrode Interface: An Atomic Force Microscopy Investigation.* s.l. : The Journal of Physical Chemistry, 2011.
17. **Vasile, M. J. und Enke, C. G.** *The Preparation and Thermodynamic Properties of a Palladium-Hydrogen Electrode.*
18. **Lioubimov, Vladimir, et al.** Effect of varying electric potential on surface-plasmon resonance sensing. [Hrsg.] Optical Society of America. *Applied Optics.* Juni 2004, Bde. Vol. 43, No. 17, S. 3426 - 3431.
19. **Timm, Axel Eric, Nattland, Detlef und Schuster, Rolf.** *In situ determination of the surface excess upon electrochemical sulfate adsorption on Au(111) films by surface plasmon resonance.* [Hrsg.] Institut für Physikalische Chemie. Karlsruhe : s.n., 2013.
20. **Drillet, J.-F., et al.** *Oxygen reduction at Pt and Pt70Ni30 in H2SO4/CH3OH solution.* s.l. : Electrochimica Acta - Journal - Elsevier, 23. November 2001. Page 1983-1988.
21. **Sato, Kazuhiro, et al.** *Effect of sulfuric acid concentration on the structure of sulfate adlayer on Au(111) electrode.* s.l., Japan : Elsevier B.V., Department of Applied Chemistry, 2006.
22. **Margarella, Alexandria M., et al.** *Dissociation of Sulfuric Acid in Aqueous Solution: Determination of the Photoelectron Spectral Fingerprints of H2SO4, HSO4- and SO4 2- in Water.* s.l., USA : The Journal of Physical Chemistry, 2013.
23. **Kohnert, Jens.** *Synthese und Untersuchung neuartiger chinoider und aromatischer Thiole mit konjugiertem π -System zur Selbstorganisation von Monoschichten auf Metallen.* Düsseldorf : s.n., 2002. Dissertation.
24. **Kibler, Ludwig A.** *Preparation and Characterization of Noble metal Single Crystal Electrode Surfaces.* Ulm : International Society of Electrochemistry, Department of Electrochemistry, 2003.
25. **Kolb, D.M.** *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces.* [s0079-6816(96)00002-0] Ulm : Progress in Surface Science, Vol. 51, No. 2, pp. 109-173, 1996, Department of Electrochemistry, University of Ulm, 1996.
26. **Adamov, M., Perović, B. und Nenadović, T.** *Electrical and structural properties of thin gold films obtained by vacuum evaporation and sputtering.* Belgrade : Boris Kidrič Institute, 1974.
27. **Haringhuizen, P. J., Was, D. A. und Kruithof, A. M.** *Optical Properties and Structures of Thin Gold Films.* s.l. : University of Utrecht, August 1937.

28. **Lee, Sangyeob, et al.** *Scanning Tunneling Microscopy of Template-Stripped Au Surfaces*. [Hrsg.] University of California Department of Chemical Engineering and Materials Science. 2008.
29. **Weber, M. und Nart, F. C.** *New Results on the Adsorption of Sulfate Species at Polycrystalline Gold Electrodes. An in Situ FTIR Study*. s.l. : Langmuir, Dezember 1995.
30. **Endres, Frank, et al.** Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions? *Physical Chemistry Chemical Physics*. Januar 2010, S. 1724 - 1732.
31. **Biener, M.M., Biener, J. und Friend, C.M.** *Sulfur-induced corrosion of Au(111) studied by real-time STM*. Livermore : Lawrence Livermore National Laboratory, 11. November 2004.
32. **Sellers, Harrell, et al.** *Structure and Binding of Alkanethiolates on Gold and Silver Surfaces: Implications for Self-Assembled Monolayers*. s.l. : J. Am. Chem. Soc., 1993. 115, 9389 - 9401.
33. **Edens, Gregory J., Gao, Xiaoping und Weaver, Micheal J.** *The adsorption of sulfate on gold(111) in acidic aqueous media: adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscope*. s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, Dezember 1994.
34. **Simeone, Felice C., et al.** *The Au(111)/Electrolyte Interface: A Tunnel-Spectroscopic and DFT Investigation*. [Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8903 –8906] [Hrsg.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.
35. **Feijter Ja, De, Benjamins, J. und Veer, Fa.** *Ellipsometry as a tool to study the adsorption behaviour of synthetic and bi-polymers at the air-water interface*. *Biopolymers*. [17:1759–1772] 1978.
36. **Kondo, Toshihiro, et al.** *Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In Situ Surface X-ray Scattering*. [Hrsg.] 111, 13197-13204 *J. Phys. Chem. C* 2007. 2007.
37. **Peuckert, M., Coenen, F.P. und Bonzel, H.P.** *On the surface oxidation of a gold electrode in 1N H₂SO₄ Electrolyte*. Amsterdam, North-Holland : Surface Science, 1984.
38. **K. Valet, Oliver.** *Bildung und Eigenschaften von 2,3-Dimercaptopropansulfonat-Schichten auf Gold(111) (Dissertation)*. Berlin : Freien Universität Berlin, 1999.
39. **Wang, Dong und Wan, Li-Jun.** *Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy: Adlayer Structure and Reaction at Solid/liquid Interface*. *J Phys. Chem.* 2007.
40. **Horn, Natalie und Kreiter, Maximilian.** *Plasmon Spectroscopy: Methods, Pitfalls and How to Avoid Them*. [Plasmonics] [Hrsg.] LLC 2010 Springer Science+Business Media. 2010.

41. **Laaboudi, Abdellaziz.** *Sauerstoffreduktion auf Thiol-modifizierten Au(111)-Oberflächen.* 2011.
42. **Knoll, Wolfgang.** *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves.* Mainz : Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 1998.
43. **Biggs, S., et al.** *Study of Anion Adsorption at the Gold-Aqueous Solution Interface by Atomic Force Microscopy.* [Übers.] J. Am. Chem. Soc. Melbourne, Australia : s.n., 1994. 116, 9150-9157.
44. **Ignaczak, Anna und Gomes, J.A.N.F.** *Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals.* 420, Porto, Portugal : Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996.
45. **Palmer, Kent F. und Williams, Dudley.** *Optical Constants of Sulfuric Acid; Application to the Clouds of Venus?* s.l. : Optical Society of America, 1975.

8 Anhang

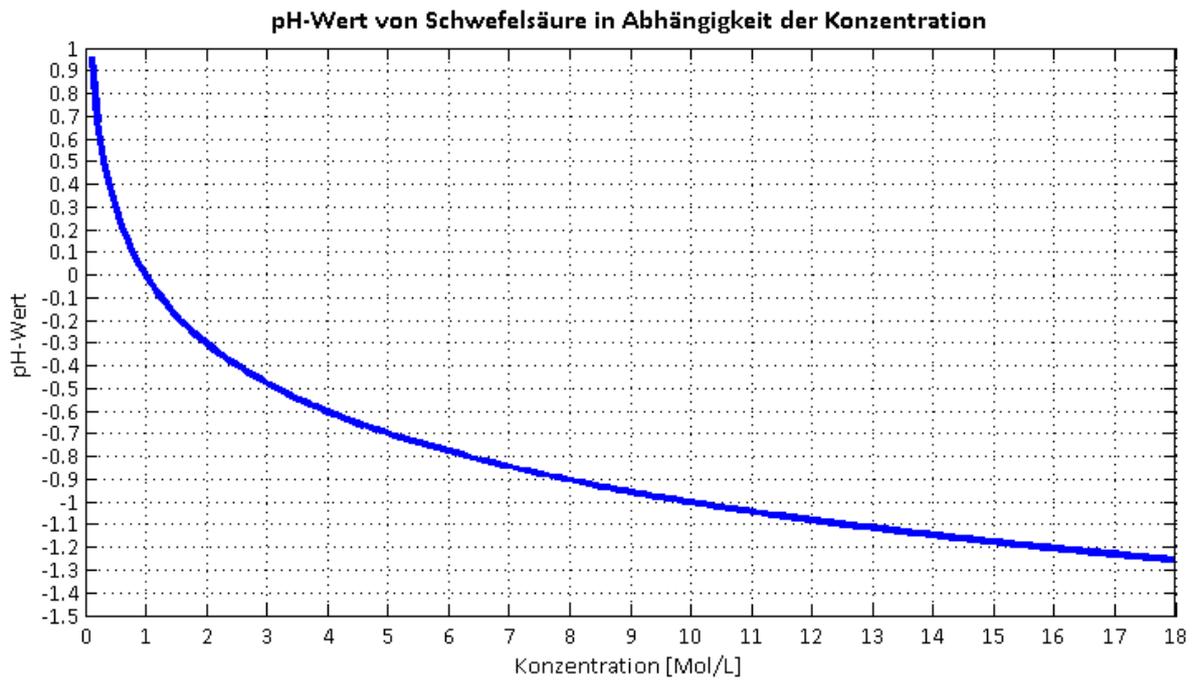


Abb. 8.1 - pH-Wert von Schwefelsäure in Abhängigkeit der Konzentration. Berechnet über das Massenwirkungsgesetz.

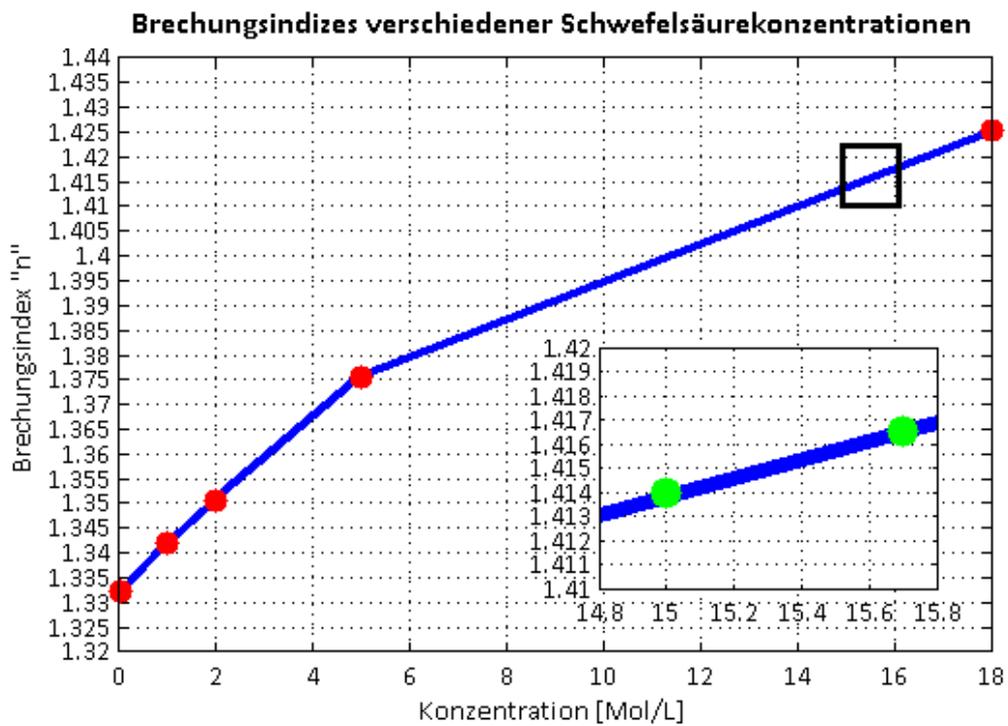


Abb. 8.2 - Brechungsindex von Schwefelsäure in Abhängigkeit der Konzentration. Daten wurden experimentell durch Totalreflektion bestimmt.

Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (8.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (8.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (8.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = j + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (8.4)$$