



MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR POLYMERFORSCHUNG



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an ionischen Flüssigkeiten

Masterarbeit zur Erlangung des Akademischen Grades

Master of Science

Vorgelegt im Fachbereich 09

von

Jana Strugatchi

Geboren am 22. September 1995 in Criuleni

Matrikelnummer: 2714706

Studienfach: Chemie

Erstgutachter: Prof. Dr. S. R. Waldvogel

Zweitgutachter: Dr. K. F. Domke

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	- 4 -
Danksagung	- 5 -
Abkürzungen	- 6 -
1. Einleitung	- 7 -
2. Theoretische Grundlagen.....	- 9 -
2.1 Ionische Flüssigkeiten	- 9 -
2.2 Niedertemperaturbrennstoffzellen	- 11 -
2.3 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie.....	- 13 -
3. Ergebnisse und Diskussion.....	- 16 -
3.1 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie.....	- 16 -
3.2 Laserauswahl Bulk [BMIM]NTf ₂	- 16 -
3.3 Kalibrierung	- 19 -
3.4 [BMIM]NTf ₂ auf SERS-Substraten.....	- 20 -
3.5 SERS-Messungen mit polykristalliner Goldelektrode in Argon und in Wasser von [BMIM]NTf ₂	- 23 -
3.6 EC-SERS	- 26 -
3.7 Laserauswahl Bulk [DMIM]NTf ₂	- 31 -
3.8 [DMIM]NTf ₂ auf SERS-Substraten	- 35 -
3.9 SERS-Messungen mit polykristalliner Goldelektrode in Argon und in Wasser von [DMIM]NTf ₂	- 37 -
3.10 [BMIM]NTf ₂ im Vergleich zu [DMIM]NTf ₂	- 40 -
4. Zusammenfassung.....	- 41 -
5. Ausblick.....	- 42 -
6. Experimentelles.....	- 43 -
6.1 Materialien.....	- 43 -
6.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten	- 43 -
6.3 Probenvorbereitung.....	- 44 -
6.5 Elektrochemische Beladung der Referenzelektrode Pd/H ₂	- 45 -
6.6 Instrumente	- 46 -
6.6.1 Senterra Ramanmikroskop	- 46 -
6.6.2 URaman-Mikroskop	- 46 -
6.6.3 SERS-Aufbau.....	- 47 -
6.7 Stammlösungen	- 50 -

6.8 SERS-Substrate	- 51 -
6.9 Fitting	- 52 -
7. Abbildungsverzeichnis	- 56 -
8. Tabellenverzeichnis	- 59 -
9. Literaturverzeichnis	- 60 -
10. Anhang	- 63 -

“Even miracles take a little time.”

(Walt Disney)

Erklärung

Masterarbeit im Studiengang Chemie oder Biomedizinische Chemie an
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ich, **Jana Strugatchi**, Matrikelnummer **2714706** versichere, dass ich meine Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen schriftlichen oder elektronischen Quellen sowie andere Hilfsmittel benutzt habe. Alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, habe ich kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Jana Strugatchi

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2018 bis Juni 2019 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt.

Hiermit möchte ich mich bei **Frau Dr. Katrin Domke** bedanken, die es mir ermöglicht hat in ihrem Arbeitskreis meine Masterarbeit anfertigen zu können. Für alle Fragen und Ideen war sie stets offen und über eine zukünftige Zusammenarbeit würde ich mich sehr freuen.

Für die Skizzen und das Designen der SERS-Zelle danke ich besonders **Marc-Jan van Zadel**.

Ein großes Dankeschön geht auch an **Herrn Prof. Dr. Ing. Bastian Etzold** für das sehr interessante Thema und die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten.

Für die tatkräftige Unterstützung und die Korrektur meiner Arbeit möchte ich **Herrn Prof. Dr. Siegfried Waldvogel** danken.

Des Weiteren spreche ich meinen Dank an den **Arbeitskreis** Domke für fachliche Diskussionen, produktive Anmerkungen, freundliche Hilfestellungen und der Bereitsstellung von Analysegeräten aus.

Für die moralische Unterstützung und Rückendeckung während meiner Arbeit gilt ein großes Dankeschön meiner **Familie**, die mich immer motiviert, angeregt und zum Lachen gebracht hat.

Abkürzungen

[BMIM]NTf ₂	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
[DMIM]NTf ₂	1-Decyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Ag/AgCl	Silber-/Silberchlorid Elektrode
<i>c</i>	Stoffmengenkonzentration
EC-SERS	Elektrochemisch kontrollierte oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie
IL	Ionische Flüssigkeit
<i>M</i>	Molar
Milli-Q	Reinstwasser
Poly Au	Polykristalline Goldelektrode
SCILL	<i>Solid catalyst with ionic liquid layers</i>
SERS	oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie
<i>U</i>	Spannung
<i>V</i>	Volumen
<i>I</i>	Strom
sym	Symmetrisch
asym	Asymmetrisch
MeOH	Methanol

1. Einleitung

Der Definition nach sind ionische Flüssigkeiten (ILs) organische oder anorganische Salze, die bei Raumtemperatur flüssig sind.¹ Ionische Flüssigkeiten weisen interessante und vielfältige Eigenschaften auf und finden aus diesem Grund ein breites Anwendungsspektrum.^{2,3} Die Handhabung ionischer Flüssigkeiten ist einfach und die Synthese erweist sich als kostengünstig.¹ Beispielsweise können ionische Flüssigkeiten in der organischen Chemie als Lösungsmittel verwendet werden und nachhaltig durch Extraktion zurückgewonnen werden.³⁻⁵ Aufgrund ihrer thermischen Stabilität über große elektrochemische Potentialfenster als auch thermische Stabilität bei höheren Temperaturen (bis zu 300°C) und der elektrischen Leitfähigkeit finden ionische Flüssigkeiten zudem in der Elektrochemie als Elektrolyt Anwendung.^{1,6,7}

Ein Anwendungsfeld ist die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in Niedertemperaturbrennstoffzellen.^{8,10} Mit Hilfe von Niedertemperaturbrennstoffzellen kann Strom erzeugt werden, ohne dabei schädliche Nebenprodukte zu produzieren, da nur Wasser als Nebenprodukt entsteht. Jedoch stellt die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktionsreaktion aktuell noch ein Problem dar.¹¹ Der Einsatz von leistungsfähigen Elektroden mit einer Katalysatorschicht aus Graphitgewebe oder Platinmischungen kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.¹²

Um die katalytischen Eigenschaften von Platin weiter zu erhöhen, wurden kleine Mengen an ionischen Flüssigkeiten zu reinen Pt/C-Mischungen hinzugegeben.¹⁰ Aktuelle Forschungen berichten von einer zweimal höheren katalytischen Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion in Anwesenheit von ionischen Flüssigkeiten.^{8,10} Weitere Vorteile für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten in Niedertemperaturbrennstoffzellen sind die chemische Stabilität der ionischen Flüssigkeiten und der Schutz des Platins vor der Oxidation, die einen lang anhaltenden und effizienten Gebrauch der Brennstoffzellen ermöglicht.¹⁰

Um die Beschleunigung der Sauerstoffreduktionsreaktion zu verstehen, sind Untersuchungen mit Hilfe von oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie (SERS) notwendig. Mit SERS kann die ablaufende Oberflächenreaktion chemisch spezifisch mit einer hohen Sensitivität und *in situ* untersucht werden. Untersuchungen mit SERS können somit Kontrolle über die Reaktionsdynamik ermöglichen.¹³

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid und 1-Decyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf die katalytische Aktivität an der Pt/C-Oberfläche zu verstehen und somit Rückschlüsse auf die Aktivitätsänderung der Sauerstoffreduktionsreaktion zu ziehen. Dazu soll die Interaktion der einzelnen Moleküle der ionischen Flüssigkeiten an der Goldelektrodenrenzfläche in Argon im Vergleich zu Wasser verstanden werden, um im Anschluss andere ionische Flüssigkeiten zu verwenden, die die katalytische Aktivität an der Pt/C-Oberfläche weiter erhöhen und somit die Kinetik an der Kathode in Niedertemperaturbrennstoffzellen verbessern. Um potentialabhängige Änderungen in Orientierung und Interaktionen an der Elektrodenoberfläche in Lösung zu detektieren, werden elektrochemisch kontrollierte oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (EC-SERS) und Zyklovoltammetrie genutzt. Durch die Ramanspektren können Rückschlüsse auf mögliche potentialabhängige Änderungen in Konformation, Bindungsgeometrie oder Interaktion mit Wasser auf der Elektrodenoberfläche gezogen werden. Durch Erkenntnisse über die Interaktionen der ionischen Flüssigkeiten an der Elektrodenrenzfläche, wird es möglich sein die katalytisch reaktive Oberfläche auf der Kathode zu erhöhen, indem andere Kationen oder Anionen eingesetzt werden, um somit die Porenfüllung in der Pt/C-Mischung zu erhöhen. Die Porenfüllung in der Mischung hat Einfluss auf die katalytische Aktivität an der Kathode.^{8,10,14} Somit ist das Wissen über die Orientierung, das Verhalten an der Elektrodenoberfläche und die Potentialabhängigkeit essenziell für die Verbesserung von Niedertemperaturbrennstoffzellen und weiteren nachhaltigen Energietechnologien wie Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder Superkondensatoren.^{8,10,14,15}

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Vor 1914 war P. Walden auf der Suche nach niedrig schmelzenden Salzen.¹⁶ Bereits 1914 berichtete er von der ersten bei Zimmertemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeit Ethylammoniumnitrat.¹ Zu dieser Zeit war die heutige elektrochemische Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten nicht absehbar.³

Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) sind Salze mit einem geringen Dampfdruck und bei Temperaturen unter 100 °C flüssig.^{3,17} ILs weisen eine elektrische Leitfähigkeit auf, die mit steigender Temperatur wächst.^{16,17} Durch Eigenschaften wie geringen Dampfdruck und hohe chemische und physikalische Stabilität finden ILs ein breites Anwendungsspektrum.⁷ Ionische Flüssigkeiten können zum Beispiel in Synthesen, in Katalysen, in Trennverfahren, in der Elektrochemie und in der Nanotechnologie eingesetzt werden.^{3,7,17,18}

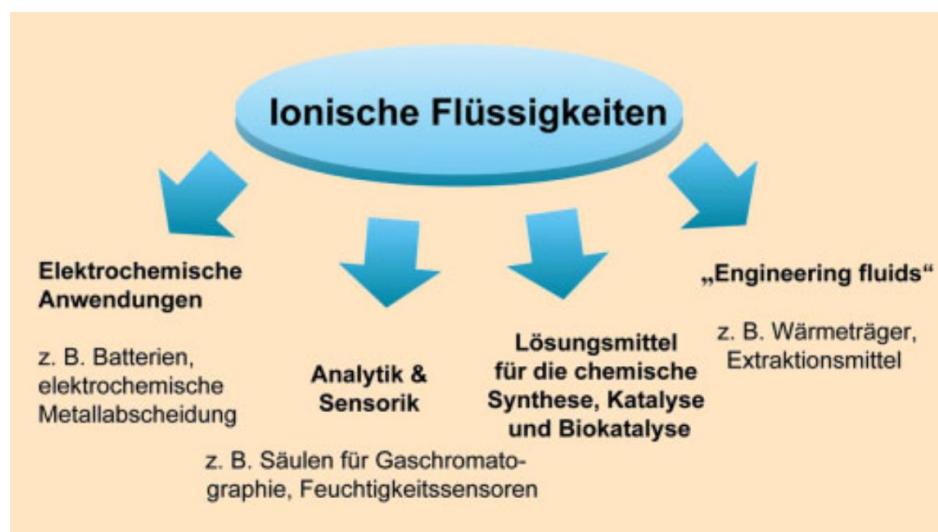


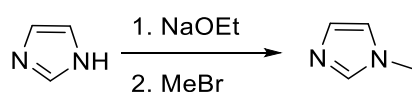
Abbildung 1 Mögliche Anwendungsfelder ionischer Flüssigkeiten.¹⁸

In der Elektrochemie werden ILs häufig als Elektrolyt eingesetzt, da sie eine hohe chemische Stabilität über große elektrochemische Potentialfenster aufweisen.^{6,15} Somit können ILs beispielsweise als Elektrolyt in Batterien und Brennstoffzellen zum Einsatz kommen. Die verwendeten ILs sind chemisch inert und ermöglichen höhere Betriebstemperaturen und können die Reaktionskinetik erhöhen.^{16,17} ILs werden oft als Lösungsmittel eingesetzt, da sie eine niedrige Viskosität aufweisen, die mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt.⁵ Ein weiterer Vorteil ist, dass ILs nicht brennbar

sind.¹⁶ Außerdem können ILs wiederverwendet werden, der Einsatz ionischer Flüssigkeiten ist weniger kostenintensiv als herkömmlicher Lösungsmittel und auch durch die Rückgewinnung umweltfreundlich.^{16,19}

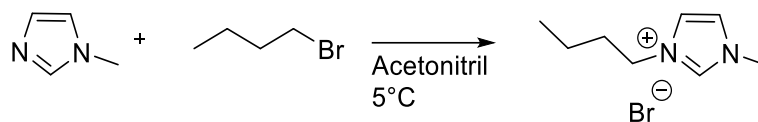
Ionische Flüssigkeiten lassen sich leicht und kostengünstig synthetisieren.^{1,9} Dabei wird zwischen zwei Abschnitten unterschieden.^{1,9} Der erste Abschnitt ist die Bildung des gewünschten Kations. In diesem Abschnitt werden meist organische Kationen verwendet.¹⁶ Im zweiten Schritt wird das benötigte Anion, das meistens anorganisch ist, eingeführt. Dieser Schritt wird Quartärnisierungsreaktion genannt.⁹ Mit Hilfe des Anions kann die Löslichkeit in Wasser eingestellt werden.¹⁶ Grundsätzlich wird bei den Quartärnisierungsreaktionen unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, um Wassereinlagerungen zu vermeiden.⁹ Bei Temperaturen über 80 °C läuft die Quartärnisierungsreaktion nicht ab.⁹

Zunächst wird das Imidazol mit Natriumethanolat und im Anschluss mit einem Alkylbromid umgesetzt. Dabei entsteht das gewünschte 1-Alkylimidazol und Natriumbromid.¹



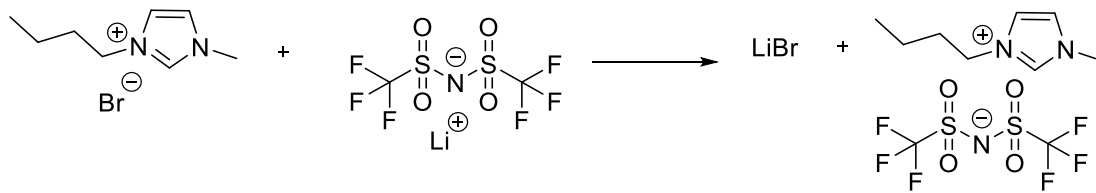
Schema 2.a Synthese des 1-Methylimidazols.

Das entstandene 1-Alkylimidazol wird mit einem Alkylhalogenid umgesetzt. Dabei werden meistens Chloride, Bromide oder Iodide eingesetzt. Alkylchloride weisen die niedrigste und Alkyljodide die höchste Reaktivität auf. Durch die Zunahme der Länge der Alkylkette nimmt die Reaktivität ab.¹



Schema 2.b Synthese des 1-Butyl-3-methyl-imidazoliums.

Durch die Zugabe von beispielsweise LiNTf₂ findet ein Anionenaustausch statt und LiBr fällt aus.⁹



Schema 2.c Synthese des 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imids.

Vorteile dieser Synthesestrategie sind, dass erstens Halogenalkane kosteneffizient sind und zweitens der einfache Syntheseweg für einen industriellen Maßstab geeignet ist.⁹ Die erhaltenen Ausbeuten der Produkte sind hoch (>90%).⁹

Durch die Variation der Ionenkombinationen ist es möglich Eigenschaften auf die gewünschten Anwendungsspektren anzupassen und so chemische, physikalische und elektrochemische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten zu verändern beziehungsweise für spezielle Anwendungszwecke zu optimieren.^{1,6,8,9}

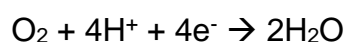
2.2 Niedertemperaturbrennstoffzellen

In der heutigen Zeit sind Niedertemperaturbrennstoffzellen vielversprechende Kandidaten zur nachhaltigen Umwandlung von Wasserstoff oder Alkoholen in elektrische und thermische Energie (Strom und Wärme).^{20,21} Die Bezeichnung Niedertemperaturbrennstoffzelle stammt von den verwendeten Temperaturen, die unter 120 °C liegen.²⁰

Der wichtigste Aspekt ist die Gewinnung von elektrischem Strom ohne umweltschädigende Abfälle zu erzeugen.²¹ Dabei laufen zwei Reaktionen ab. In Wasserstoffbrennstoffzellen wird Wasserstoff an der Anode zu Protonen oxidiert.²⁰ Statt der Verwendung von Wasserstoff kann beispielsweise auch Methanol oder Erdgas eingesetzt werden.^{20,21}



Die bei der Oxidation entstandenen Protonen diffundieren von der Anode zur Kathode und werden mit Luftsauerstoff zu Wasser reduziert, welches das einzige Abfallprodukt der Reaktion ist.²⁰



Trotz vielversprechender Ansätze gibt es einige noch zu überwindende Hindernisse in der Entwicklung von Niedertemperaturbrennstoffzellen.⁸ Zu den Einschränkungen der Brennstoffzellen gehören beispielsweise die hohen Kosten der verwendeten Membranen oder Metallkatalysatoren.²⁰ Außerdem kann die Effizienz und der Wirkungsgrad, der aktuell bei 62 % liegt, verbessert werden.²² Eine der größten Barrieren ist die kinetisch langsam verlaufende Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction* ORR).^{8,14,20} Wissenschaftler setzen sich bereits jahrzehntelang mit dem Problem der langsam ablaufenden ORR auseinander und suchen Möglichkeiten das katalytische Verhalten an der Kathode mit Hilfe von beispielsweise Graphitgewebe oder Platinmischungen zu erhöhen.¹²

Mit Hilfe von geringen Mengen ionischer Flüssigkeit in Pt/C-Mischungen, die als Katalysator dient, ist eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der ORR geschildert worden.^{8,10} Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass die Methanoltoleranz des Platins mit dem Zusatz von ionischen Flüssigkeiten verbessert wurde.^{8,14} Somit sind ionische Flüssigkeiten eine potenzielle Möglichkeit, das katalytische Verhalten von Pt/C-Mischungen für die ORR zu verbessern und diese zu beschleunigen.^{8,10} Weiterhin sind einige wichtige Anforderungen an die zu verwendenden Elektrolyten, die von ILs erfüllt werden, zu beachten: Zu diesen Anforderungen gehören hohe elektrische Leitfähigkeiten, hohe Stabilitäten im korrosiven Arbeitsmedium und dass die Arbeitspotentiale nahe dem thermischen Potential liegen.²⁰

Bereits mit Hilfe des hydrophoben 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imids wurden bemerkbare Verstärkungen der katalytischen Aktivität von Pt/C-Mischungen gegenüber der ORR festgestellt.¹⁴ Es wurde auch festgestellt, dass durch die Änderung der Alkylseitenkette des Imidazols (von C₂ bis hin zu C₁₀) unterschiedlich starke katalytische Aktivitäten zu beobachten sind. Das bisher gefundene Optimum lag bei einem Butylrest am Imidazol.^{8,10}

Für die Erhöhung der katalytischen Aktivität der ORR wird das Verständnis von Interaktionen der ionischen Flüssigkeiten an der Elektrode benötigt.⁸ Mit Hilfe von oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie ist es möglich, Erkenntnisse über die Interaktionen von ionischen Flüssigkeiten auf der Elektrodenoberfläche zu gewinnen. Mit dem Wissen über die ablaufenden Oberflächenreaktionen wäre es möglich, Rückschlüsse auf das Verhalten von ILs in Argon, in Wasser und im Elektrolyten

ziehen zu können. Kenntnisse dieses Verhaltens bieten Variationsmöglichkeiten der Struktur von ionischen Flüssigkeiten und führen zur Erhöhung und Verbesserung der katalytisch aktiven Oberfläche an der Kathode. Das Konzept des festen Katalysators mit ionischer Flüssigkeit (*solid catalyst with ionic liquid layer* „SCILL“) und viele Konzepte anderer elektrokatalytischer Anwendungen würden maßgebend verbessert werden, indem durch andere Ionenkombinationen die katalytisch aktive Oberfläche der Elektrode erhöht werden könnte.^{8,14}

2.3 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Während der Bestrahlung einer Substanz mit monochromatischem Licht kann als Konkurrenzreaktion neben der Ramanspektroskopie Fluoreszenz auftreten.^{23–25} Fluoreszenz weist eine höhere Effizienz als die Ramanspektroskopie auf und überlagert somit Ramansignale.^{23–25} Bei der Bestrahlung einer Probe durchdringt ein großer Teil des Lichtes die Probe.²⁶ Der Ramaneffekt ist ein inelastischer Lichtstreuungsprozess.²⁷ Bei der spektralen Zerlegung des restlich einfallenden Lichts wird deutlich, dass neben der gleichbleibenden Energie der Strahlung (Rayleigh-Streuung), die fünf Größenordnungen höher ist,²⁸ auch ein Teil der Energie verringert (Stokes-Verschiebung) oder erhöht (Antistokes-Verschiebung) wird.²⁷ Nur diese verschobene Strahlung trägt zu Ramansignalen bei.^{23,29}

Des Weiteren ist Ramanstreuung ein schwacher Prozess, da die gemessene Intensität proportional zum Ramanstreuquerschnitt ist.²⁷ Dieser ist sehr klein und liegt etwa in der Größenordnung von 10^{-30} cm^2 .^{30,31}

1973 wurde die erste oberflächenverstärkte Ramanmessung auf einer aufgerauten Silberelektrode mit Pyridin durchgeführt.²⁵ Bei diesen Messungen wurde jedoch die Verstärkung der gemessenen Ramansignale auf die große Anzahl der Pyridinmoleküle auf der Elektrode zurückgeführt.^{25,32} Die Abkürzung SERS steht für *surface-enhanced raman spectroscopy* (oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie).

Mit Hilfe von oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie konnten in den letzten Jahrzehnten Hürden der normalen Ramanspektroskopie umgangen werden und das wissenschaftliche Interesse an SERS gesteigert werden, da erhaltene Signalstärken der oberflächenverstärkten Ramanstreuung mit Fluoreszenz konkurrieren kann.^{3,25}

Ramansignale treten nur dann auf, wenn sich das induzierte Dipolmoment ändert. Das Dipolmoment μ ist von der Polarisierbarkeit α und der Stärke des elektrischen Feldes E abhängig.²⁷

$$\mu = \alpha \cdot E$$

Sobald der Beitrag einer dieser Komponenten gesteigert wird, wird das Ramansignal verstärkt.

Die Richtung der Polarisierbarkeit kann mit Hilfe von Ramantensoren beschrieben werden.³³ Dabei handelt es sich um eine (3x3) Matrix, mit der es möglich ist, die Verstärkung von Signalen in Richtung der z-Achse zu erklären.³³ Zur Vereinfachung kann ein zweiatomiges Molekül betrachtet werden. Rotiert man dieses um seine drei Achsen (x-, y- und z-Achse) kann Folgendes beobachtet werden: Entweder die Verteilung findet gleichmäßig in alle Raumrichtungen statt und eine klassische Verteilungsfunktion als Kugel (isotrop) wird festgestellt oder es gibt eine bevorzugte Orientierungsrichtung (anisotrop) und es kommt zu einer Hantelausbildung.^{13,33}

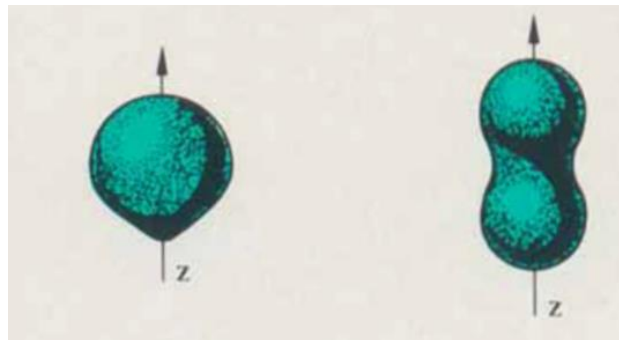


Abbildung 2 Veranschaulichung zur gleichmäßigen und bevorzugten Verteilung eines Moleküls.¹³

Für eine oberflächenverstärkte Ramanmessung wird eine metallische Nanostruktur, meist Silber oder Gold, benötigt.³¹ Die Nanostrukturen sollten eine raue Oberfläche besitzen.³⁴ Elektromagnetische Wellen können Leitungselektronen der Metalle durch sichtbares Licht zu Schwingungen anregen. Diese Schwingungen werden Oberflächenplasmonen genannt.²⁷ Bei Silber und Gold liegt die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums.²⁵ Es entstehen hohe elektrische Felder in unmittelbarer Umgebung der Metallpartikel. Diese Felder koppeln mit elektromagnetischen Feldern und erhöhen somit die elektrische Feldstärke.²⁵ Beispielsweise kann eine Silberelektrodenoberfläche die Ramansignale um einen Faktor von etwa 10^6

verstärken.³⁰ Durch elektromagnetische Verstärkung wird nur unelastische Streuung von Molekülen verstärkt, die bei SERS gemessen wird.^{25,35} Dabei können Verstärkungsfaktoren von bis zu 10^{14} erreicht werden.³¹ Die Verstärkung hängt mit der zwölften Potenz antiproportional zum Abstand der Moleküle an der Oberfläche ab.²⁵ Aus diesem Grund ist die Verstärkung von gut adsorbierenden Molekülen und dünnen Schichten wichtig.³⁵ Weiterhin ist zu beachten, dass eine Verstärkung senkrecht zur Metalloberfläche (z-Richtung) stärker ist, als in der Metallebene (xy-Ebene).²⁶ Aus diesem Grund können sich relative Intensitäten im Vergleich zum herkömmlichen Ramanspektren ändern.³⁵

SERS zeichnet sich durch die zuvor genannten Gründe, als leistungsfähige molekülspektroskopische Technik aus und ist auf vielen Gebieten wie der Einzelmoleküldetektion bis hin zur Katalyse einsetzbar.^{25,35}

Vor allem im Umwelt-Monitoring, in der Diagnostik und der Biodetektion wird SERS genutzt.²⁵ SERS ermöglicht es Informationen über toxische, empfindliche und lebende Systeme zu erhalten ohne die Probe bei der Messung zu beschädigen.³⁵ Ein weiterer Vorteil an SERS-Messungen ist eine nachgewiesene hohe molekulare Spezifität.³⁴ Durch lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanzen können Signale, die in der herkömmlichen Ramanspektroskopie nicht sichtbar sind, stark verstärkt werden und eine hohe Sensitivität gewährleisten.^{25,34} Für die Untersuchungen werden kleinste Mengen an Proben benötigt, da die Sensitivität so hoch ist, dass einzelne Moleküle detektiert werden können.²⁵

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

Für die durchgeführten Messungen wurden die kommerziell erworbene ionische Flüssigkeit [BMIM]NTf₂ und die von der Technischen Universität Darmstadt bereitgestellte ionische Flüssigkeit [DMIM]NTf₂ verwendet. In Abbildung 3 sind die verwendeten ionischen Flüssigkeiten dargestellt.

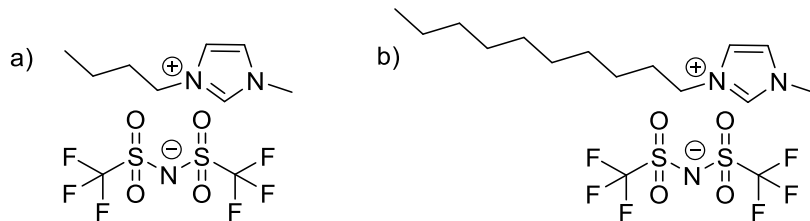


Abbildung 3 Verwendete ionische Flüssigkeiten. Links a) [BMIM]NTf₂ rechts b) [DMIM]NTf₂.

3.2 Laserauswahl Bulk [BMIM]NTf₂

Die reinen ionischen Flüssigkeiten wurden am Senterra-Mikroskop in einer Präzisionsküvette aus Quarzglas Suprasil (Hellma) mit Laserwellenlängen 488 nm, 532 nm und 785 nm vermessen. Weiterhin wurden die ionischen Flüssigkeiten in einer selbst gebauten Flusszelle am URaman-Mikroskop bei einer Wellenlänge von 633 nm untersucht. Dem Anhang sind die einzelnen Ramanspektren von [BMIM]NTf₂ bei unterschiedlichen Wellenlängen und dem Fitting zu entnehmen. In Abbildung 4 ist die gemessene Intensität gegen die Ramanverschiebung des *Bulks* bei allen vier Laserwellenlängen aufgetragen. Als *Bulk* wird das gesamte Volumen der ionischen Flüssigkeit im Gegensatz zu Molekülen direkt an der Oberfläche betrachtet. Die dargestellten Ramanspektren sind auf eine Integrationszeit von einer Sekunde auf eine Laserleistung von 1 mW normiert und besitzen einen y-Offset von 200 counts damit ein besserer visueller Vergleich möglich ist. Des Weiteren können durch die Normierung relative Intensitäten verglichen werden. In Tabelle 1 sind die verwendeten Laserleistungen und Integrationszeiten der Messungen von [BMIM]NTf₂ aus Abbildung 4 zusammengefasst.

Tabelle 1 Verwendete Laserleistungen und Integrationszeiten der Bulk Messung von [BMIM]NTf₂ der vier Laserwellenlängen.

	488 nm	532 nm	633 nm	785 nm
Laserleistung	10 mW	10 mW	21 mW	25 mW
Integrationszeit	10 s	10 s	10 s	10 s

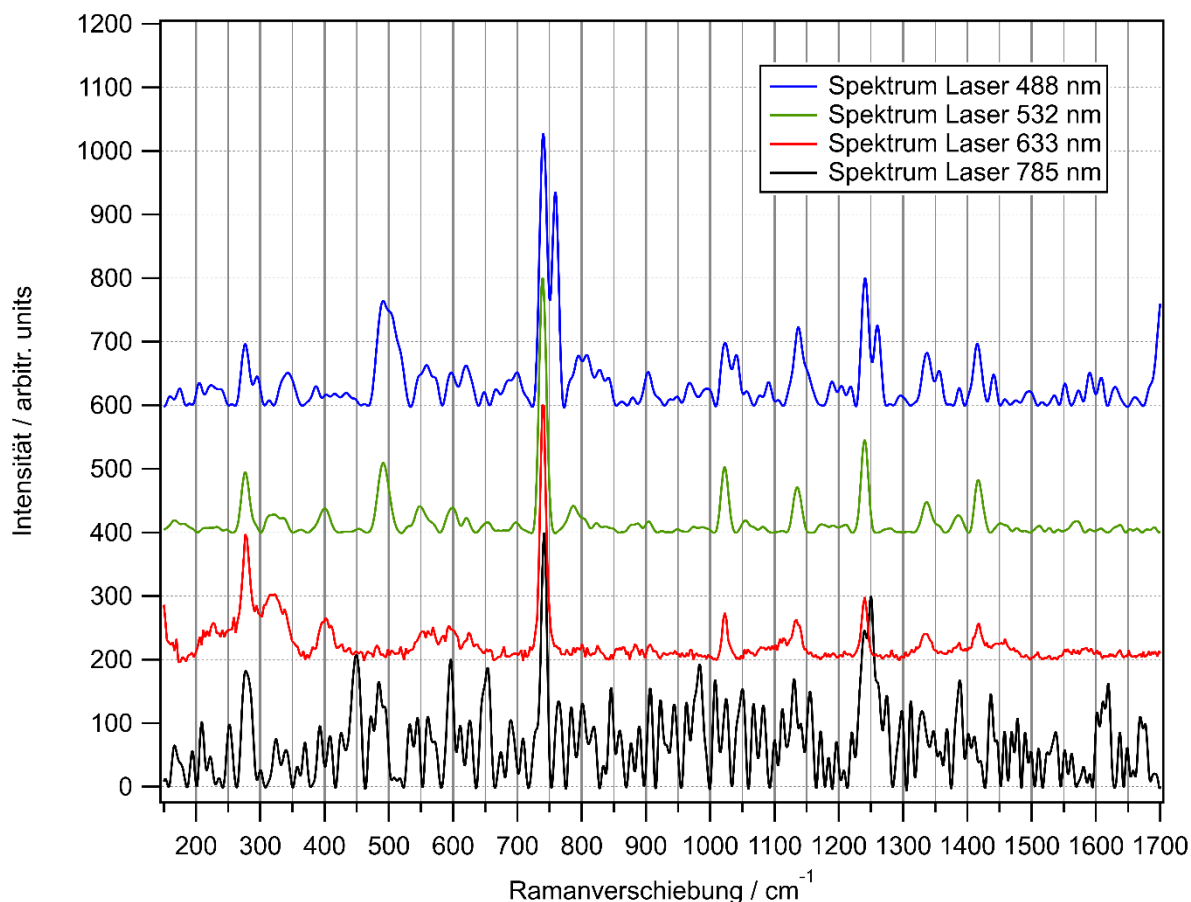


Abbildung 4 Ramanspektren der Laserwellenlängen 488 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm des aus der TU Darmstadt bereitgestellten [BMIM]NTf₂ Bulks.

In Tabelle 2 sind die gemeinsamen Signalpositionen mit ihren Fehlern zusammengefasst. Die Signalpositionen wurden bestimmt indem Lorenzkurven in die Ramanspektren hinzugefügt wurden. Dafür wurden nur Signale über 100 counts und einer Halbwertsbreite zwischen 10 cm⁻¹ bis 20 cm⁻¹ verwendet. Der jeweilige Fehler zur Signalposition wurde mit Hilfe der Standardabweichung aus verschiedenen Messtagen berechnet. Die spektrale Auflösung bei einem Gitter von 600 g/mm beträgt 1,6 cm⁻¹.³⁶ Es wird aus Abbildung 4 deutlich, dass die Ramanspektren gemeinsame Signalpositionen aufweisen. Bei der Laserwellenlänge von 785 nm ist das Signal-zu-Rauschverhältnis (2:1) geringer als bei den anderen Laserwellenlängen (40:1). Dies liegt daran, dass die Ramanintensität antiproportional zur vierten Potenz der

eingestrahlenen Laserwellenlänge ist und somit bei höheren Anregungswellenlängen die Ramanintensität abnimmt und das Signal-zu-Rauschverhältnis sich verschlechtert.³⁷ Aus diesem Grund gehen einige, in anderen Spektren sichtbare Signale bei der Laserwellenlänge 785 nm im Rauschen unter.

Bei allen vier Ramanspektren ist das Signal bei etwa 740 cm⁻¹ im Vergleich zu den anderen Signalen sehr ausgeprägt. In der Literatur wird berichtet, dass dieses scharfe Signal bei etwa 740 cm⁻¹ auf die symmetrische H-C=C-H-Ringschwingung zurückzuführen ist.¹⁹

Alle erhaltenen Signale weisen unter Berücksichtigung ihrer Fehler vergleichbare Positionen im Ramanspektrum auf.

Tabelle 2 Zusammenfassung der Signalpositionen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen des [BMIM]NTf₂ Bulks.

488 nm		532 nm		633 nm		785 nm	
740,3 cm ⁻¹	±1,0 cm ⁻¹	739,4 cm ⁻¹	±1,0 cm ⁻¹	740,1 cm ⁻¹	±1,0 cm ⁻¹	741,5 cm ⁻¹	±1,0 cm ⁻¹
1023,0 cm ⁻¹	±4,0 cm ⁻¹	1022,5 cm ⁻¹	±4,0 cm ⁻¹	1022,3 cm ⁻¹	±4,0 cm ⁻¹		
1240,9 cm ⁻¹	±4,9 cm ⁻¹	1240,2 cm ⁻¹	±4,9 cm ⁻¹	1239,1 cm ⁻¹	±4,9 cm ⁻¹	1251,4 cm ⁻¹	±4,9 cm ⁻¹
1336,8 cm ⁻¹	±6,1 cm ⁻¹	1337,1 cm ⁻¹	±6,1 cm ⁻¹	1336,3 cm ⁻¹	±6,1 cm ⁻¹		
		1385,2 cm ⁻¹	±2,7 cm ⁻¹	1385,2 cm ⁻¹	±2,7 cm ⁻¹		
1415,5 cm ⁻¹	±6,8 cm ⁻¹	1417,5 cm ⁻¹	±6,8 cm ⁻¹	1417,5 cm ⁻¹	±6,8 cm ⁻¹		

In Tabelle 3 wurden die erhaltenen Signalpositionen der Laserwellenlänge 633 nm mit der Literatur¹⁹ verglichen und zugeordnet, um sicherzustellen, dass es sich um die zu untersuchende Probe handelt und keine groben Verunreinigungen vorlagen. In der Literatur wurde die ionische Flüssigkeit mit einem Nicolet Nexus 870 Ramanmikroskop mit einem HeNe-Laser (633 nm) in einer inerten Atmosphäre untersucht.¹⁹ Genaue Angaben über die verwendete Laserleistung, das Objektiv und die inerte Atmosphäre wurden nicht angegeben. Somit ist nur die verwendete Laserwellenlänge bei 633 nm mit der Literatur vergleichbar.

Tabelle 3 Zuordnung der Signalpositionen des [BMIM]NTf₂ Bulks der Laserwellenlänge 633 nm zu den Schwingungen aus der Literatur.¹⁹

Signalposition / cm ⁻¹	Literatur/ cm ⁻¹	Schwingungszuordnung
739,4±1,0	741	sym. HCCH Ringdeformationsschwingung, NC(H)N Deformationsschwingung
1022,5±4,0	1025	sym. Ringstretschwingung
1240,2±4,9	1230	asym. CCCC Streckschwingung
1337,1±6,1	1340	CH ₃ (N) Streckschwingung, CH ₂ (N) Streckschwingung
1385,2±2,7	1386	CCCC Streckschwingung
1417,5±6,8	1420	asym. Ringstretschwingung, CH ₃ (N) Streckschwingung

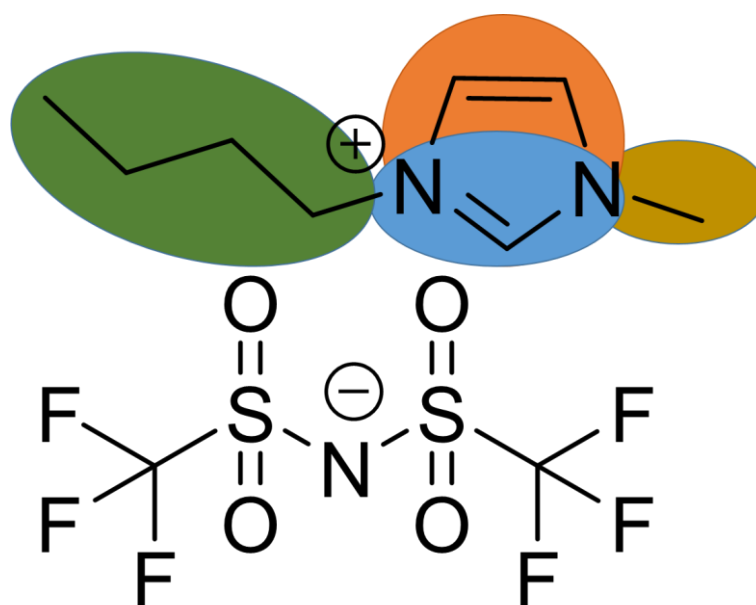


Abbildung 5 Zuordnung möglicher Ramanschwingungen des [BMIM]NTf₂ Bulks aus Tabelle 3.

Die Literaturwerte liegen im Bereich der gemessenen Signale unter Berücksichtigung ihrer Fehler.¹⁹ Durch Übereinstimmung der Signale konnte sichergestellt werden, dass es sich um die zu untersuchende ionische Flüssigkeit handelte. Jedoch konnten grobe Verunreinigungen durch das Signal bei 500 cm⁻¹ nicht ausgeschlossen werden.

3.3 Kalibrierung

Für die Durchführung der SERS-Messungen musste zunächst der Aufbau kalibriert werden. Um Kontaminationen durch Staubpartikel in den verwendeten Chemikalien zu vermeiden, wurde der gesamte Aufbau mit einem Mikrofasertuch abgewischt. Der Laser wurde angeschaltet und nach 30 Minuten, nachdem der Laser eine konstante Laserleistung (mit einem Multimeter gemessen) und Temperatur aufwies, wurde die Kalibrierung gestartet. In dieser Zeit wurden das Filterrad, die Piezobühne und die

Kamera angeschaltet. Am Computer wurden die dazugehörigen Computerprogramme gestartet und mit den Geräten verbunden. Für die Kamera wurde das Programm *FW102* und für die Piezobühne das Programm *FMD Contoller* verwendet. Der Spektrograph wurde eingeschaltet und es wurden zwei Kannen (insgesamt 3 Liter) Stickstoff in den Kühler der CCD Kamera eingefüllt. Nachdem eine Temperatur von -133°C vom Programm *LabSpec5* angezeigt wurde, wurde ein planarer Silizium(111)-Einkristall zur Kalibrierung in den TERS (*tip-enhanced raman spectroscopy*) Lichtpfad gelegt. Am Vordereingang des Spektrographen wurde eine Spaltbreite von $200\ \mu\text{m}$ eingestellt. Zunächst wurde die Laserleistung im Strahlengang hinter dem Objektiv mit einem Multimeter überprüft. Als Richtwert wurde bei der TERS-Linie etwa eine Laserleistung von $32\ \text{mW}$ und bei der SERS-Linie eine Laserleistung von $7\ \text{mW}$ gemessen. Im Anschluss wurde der Laser auf den Silizium-Einkristall fokussiert, das Graufilter heruntergeklappt, Filter 1 (höchste Laserleistung) eingestellt und die *counts* bei einer Wellenzahl von $520,7\ \text{cm}^{-1}$ abgelesen. Bei jeder dieser Messungen lagen die *counts* zwischen 30000 und 36000 . Die Messung der *counts* wurden bei jeder Kalibrierung als „Si counts“ abgespeichert. Direkt danach wurde das Graufilter wieder hochgeklappt und Filter 9 (niedrigste Laserleistung) verwendet, um die bestehende Rayleigh-Streuung zu messen. Die Rayleigh-Streuung lag bei jeder Messung zwischen 1000 und $1500\ \text{counts}$. Die Messungen wurden als „zero counts“ abgespeichert. Zum Schluss wurde noch einmal bei $520,7\ \text{cm}^{-1}$ die Position des Silizium-Signals mit Hilfe des Koeffizienten verschoben, sodass das Signal genau bei der Halbwertsbreite auf $520,7\ \text{cm}^{-1}$ lag. Für diese Messung wurden wieder das Graufilter heruntergeklappt und Filter 1 verwendet. Die Änderung des Koeffizienten zur Verschiebung des Signals wurde als „Koeffizient“ gespeichert. Nach den beschriebenen Schritten war der Aufbau kalibriert. Der Silizium-Einkristall wurde aus dem TERS-Lichtpfad entfernt und die Probe wurde in den SERS-Lichtpfad eingebaut.

3.4 [BMIM]NTf₂ auf SERS-Substraten

Nach der Untersuchung der ionischen Flüssigkeit mit unterschiedlichen Laserwellenlängen wurde deutlich, dass die Laserwellenlänge von $785\ \text{nm}$ nicht geeignet war, da die erhaltenen Signale eine Breite von $100\ \text{cm}^{-1}$ aufwiesen und das Signal-zu-Rauschverhältnis (2:1) geringer als das der anderen Laserwellenlängen (40:1) war, wodurch zu erwartende Signale durch das Rauschen nicht aufgelöst werden konnten. Zwischen den anderen drei Wellenlängen waren keine signifikanten

Unterschiede festzustellen. Signifikant bedeutet, dass die Signal-zu-Rauschverhältnisse in der gleichen Größenordnung (40:1) waren. Für weitere Messungen wurde eine Laserwellenlänge von 633 nm verwendet, da der Laser dieser Wellenlänge bereits in das SERS Setup verbaut, ein hohes Signal-zu-Rauschverhältnis zu beobachten (40:1) und die Anregung bei 633 nm für oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie an Goldoberflächen geeignet ist.³⁸ Um sicherzustellen, dass durch eine Goldoberfläche verstärkte Ramansignale der ionischen Flüssigkeiten entstehen, wurden zunächst Messungen an SERS-Substraten der Firma Silmeco durchgeführt. Auf das Substrat wurden 8 μL einer 0,005 M [BMIM]NTf₂ in MeOH pipettiert. Das SERS-Substrat wurde unter einem Argonstrom getrocknet und in Argon vermessen. Abbildung 34 (siehe Anhang) stellt ein Beispielspektrum der Messungen an SERS-Substraten bei einer Laserwellenlänge von 633 nm dar. Die Integrationszeit dieser Messung betrug 5 Sekunden bei Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,21 mW). In Abbildung 6 ist das Ramanspektrum des Bulks und des SERS-Substrates von [BMIM]NTf₂ dargestellt.

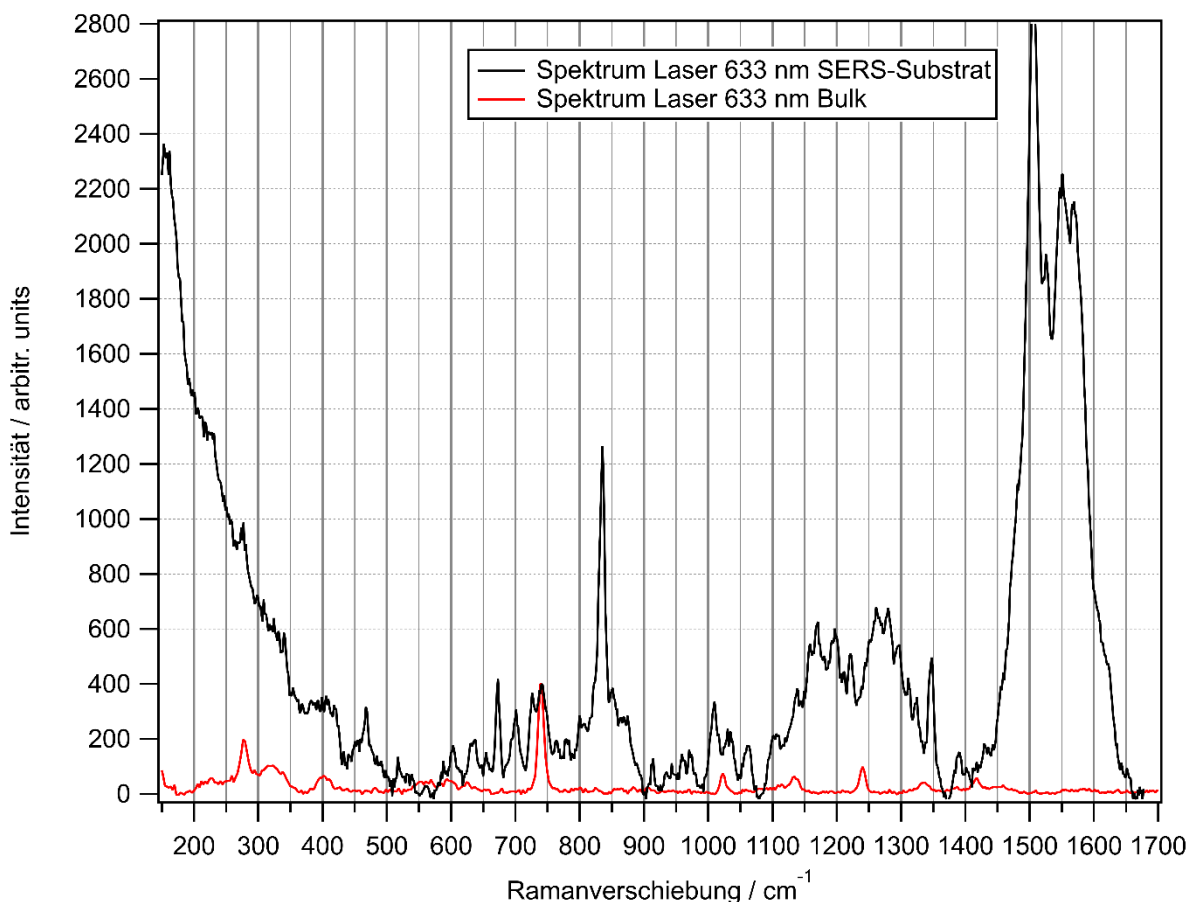


Abbildung 6 Bulk im Vergleich zum SERS-Substrat des [BMIM]NTf₂ bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

Beide Ramanspektren wurden auf die Bande bei 740 cm^{-1} normiert, um den Vergleich der relativen Intensitäten zu ermöglichen. Die Position wurde ausgewählt, weil die Literatur das Signal bei 740 cm^{-1} als stark ausgeprägt beschreibt.¹⁹ Um alle Ramanspektren vergleichen zu können, wurden alle weiteren Ramanspektren auf das gleiche Signal normiert.

Das Ramanspektrum des SERS-Substrates weist nur einige gemeinsame Signale im Vergleich zum Ramanspektrum des Bulks auf. Vor allem in dem Bereich zwischen 1450 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} tritt beim Ramanspektrum des SERS-Substrats ein sehr breites Signal auf. Dieses Signal lässt sich auf die Butyl-H-C-H Deformationsschwingungen zurückführen.^{19,39} Durch den starken Unterschied der Ramanspektren ist zu vermuten, dass sich die ionische Flüssigkeit anders auf dem SERS-Substrat als in der Küvette verhält. Die relativen Intensitäten des SERS-Substrates ändern sich durch eine stärkere Polarisierung Richtung z-Achse, die parallel zum verstärkenden Feld liegt. Jedoch ändert sich die Polarisierung und somit das induzierte Dipolmoment in der xy-Ebene (Elektrodenebene) kaum.³³ Aus diesem Grund werden nur Signale (beispielsweise die N-butyl Streckschwingung⁴⁰), die Richtung z-Achse stärker polarisiert werden, deutlich verstärkt.⁴¹ Mögliche Verunreinigungen der ionischen Flüssigkeit oder Kontaminationen der SERS-Substrate sind nicht auszuschließen.

Die Bande bei 740 cm^{-1} ist in beiden Ramanspektren vorhanden. Jedoch unterscheiden sich die relativen Intensitäten. Im Bulk weist die Bande bei 740 cm^{-1} das intensivste Signal auf, wohingegen das Signal des SERS-Substrates nur einem Achtel des Signals zwischen 1450 cm^{-1} bis 1650 cm^{-1} entspricht. Des Weiteren erscheint bei der Messung des SERS-Substrates bei etwa 860 cm^{-1} ein ausgeprägtes Signal, das einer N-butyl Streckschwingung zuzuordnen ist.⁴⁰

In Tabelle 4 sind gemeinsame Signalpositionen von [BMIM]NTf₂ auf SERS-Substraten im Vergleich zum Bulk und ihre mögliche Zuordnung der Schwingungen zusammengefasst.¹⁹ Die Literaturwerte liegen im Bereich der gemessenen Signale unter Berücksichtigung ihrer Fehler.^{19,39,40} Es wurden nur Signale über 200 *counts* und einer Halbwertsbreite zwischen 10 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} ausgewählt.

Tabelle 4 Zusammenfassung der Signalposition der Messung von [BMIM]NTf₂ auf einem SERS-Substrat und des Bulks bei der Laserwellenlängen 633 nm und möglichen der Zuordnung der Schwingungen.^{19,39,40}

Bulk	Literatur	SERS-Substrat	Zuordnungen
739,4±1,0 cm ⁻¹	741 cm ⁻¹	740,2±1,1 cm ⁻¹	sym. HCCH Ringdeformationsschwingung, NC(H)N Deformationsschwingung ¹⁹
	893 cm ⁻¹	863,2±5,5 cm ⁻¹	C-N Streckschwingung ⁴⁰
1022,5±4,0 cm ⁻¹	1025 cm ⁻¹	1032,6±2,4 cm ⁻¹	sym. Ringstreckschwingung ¹⁹
1240,2±4,9 cm ⁻¹	1230 cm ⁻¹		asym. S-N ³⁹
	1191 cm ⁻¹	1196,7±0,1 cm ⁻¹	sym. SO ₂ Streckschwingung, CF ₃ ³⁹
1337,1±6,1 cm ⁻¹	1340 cm ⁻¹	1346,4±3,4 cm ⁻¹	asym. SO ₂ Streckschwingung ³⁹
1385,2±2,7 cm ⁻¹	1386 cm ⁻¹	1392,0±0,6 cm ⁻¹	CCCC Streckschwingung ¹⁹
1417,5±6,8 cm ⁻¹	1420 cm ⁻¹		asym. Ringstreckschwingung, CH ₃ (N) Streckschwingung ¹⁹
	1500 cm ⁻¹ bis 1600 cm ⁻¹	1525,1±4,6 cm ⁻¹	C-H Deformationsschwingung ¹⁹
	1500 cm ⁻¹ bis 1600 cm ⁻¹	1549,1±5,1 cm ⁻¹	H-C-H Deformationsschwingungen ¹⁹

3.5 SERS-Messungen mit polykristalliner Goldelektrode in Argon und in Wasser von [BMIM]NTf₂

In Abbildung 7 ist das gemessene Ramanspektrum des Bulks im Vergleich zur Messung an einer Goldelektrode in Argon beziehungsweise in Wasser dargestellt. Die Ramanspektren wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben bearbeitet, auf das Signal bei 740 cm⁻¹ normiert und haben einen y-Offset von 300 *counts* zur besseren visuellen Darstellung. Das Ramanspektrum in Argon wurde mit einer Laserleistung von 0,22 mW und einer Integrationszeit von einer Sekunden aufgenommen. Das Ramanspektrum in Wasser wurde mit einer Laserleistung von 3,20 mW und einer Integrationszeit von zehn Sekunden aufgenommen.

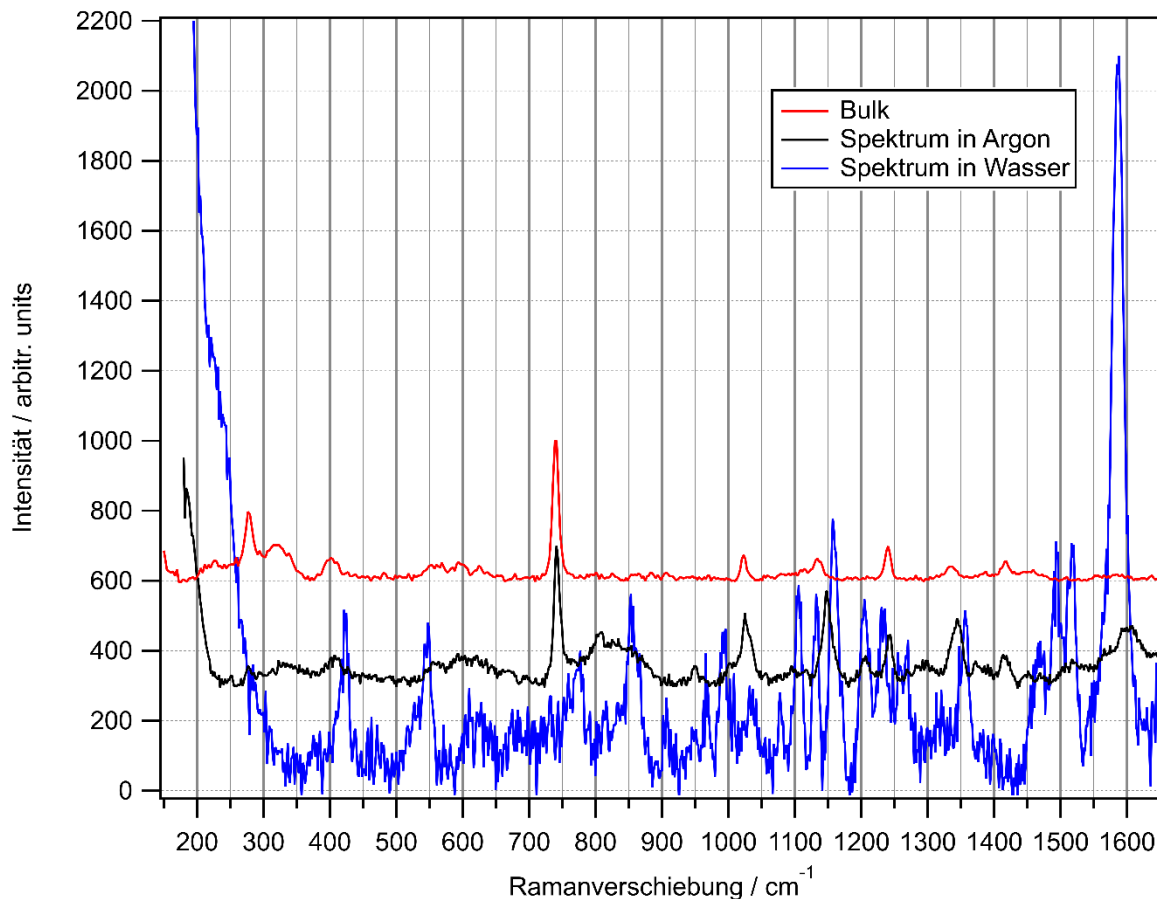


Abbildung 7 Bulk Messung im Vergleich zur Elektrode in Argon und in Wasser mit 80 μL der 1 M [BMIM]NTf₂ in MeOH bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

Das Ramanspektrum des Bulks weist das gleiche Signal-zu-Rauschverhältnis (40:1) im Vergleich zum Ramanspektrum der Elektrode in Argon auf. Außerdem besitzen beide Ramanspektren bei 740 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} und 1415 cm^{-1} gemeinsame Signale. Der einzige Unterschied im Ramanspektrum der Elektrode in Argon ist, dass im Bereich von 1500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} Signale auftreten, die im Ramanspektrum des Bulks fehlen. Vergleicht man das gemessene Ramanspektrum in Wasser mit den anderen zwei in Argon gemessenen Ramanspektren, ist zu sehen, dass die Spektren sich sehr stark, bis auf einige gemeinsame Signale (740 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 1201 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} und 1415 cm^{-1}), unterscheiden. Das Signal-zu-Rauschverhältnis in Wasser (10:1) ist niedriger als das in Argon (40:1). Dies könnte daran liegen, dass die ionischen Flüssigkeiten mit der Zeit von der Elektrodenoberfläche diffundieren und sich weniger Moleküle an der Oberfläche befinden.

In Tabelle 5 sind die gemeinsamen Positionen der Bulkmessungen und der Messung in Argon beziehungsweise Wasser zusammengefasst. Die jeweiligen Fehler in

Tabelle 5 wurden mit Hilfe der Standardabweichung aus verschiedenen Messtagen berechnet.

Tabelle 5 Zusammenfassung der Signalpositionen bei der Laserwellenlängen 633 nm des Bulks und der Goldelektrode in Argon beziehungsweise in Wasser von [BMIM]NTf₂.

Bulk		Argon		Wasser	
740,1 cm ⁻¹	±1,0 cm ⁻¹	741,6 cm ⁻¹	±1,8 cm ⁻¹	741,5 cm ⁻¹	±8,9 cm ⁻¹
1022,3cm ⁻¹	±4,0 cm ⁻¹	1026,5 cm ⁻¹	±4,7 cm ⁻¹	1026,5 cm ⁻¹	±5,6 cm ⁻¹
1239,1 cm ⁻¹	±4,9 cm ⁻¹	1206,2 cm ⁻¹	±8,2 cm ⁻¹	1201,4 cm ⁻¹	±8,8 cm ⁻¹
1336,3 cm ⁻¹	±6,1 cm ⁻¹	1343,9 cm ⁻¹	±1,6 cm ⁻¹	1347,0 cm ⁻¹	±5,9 cm ⁻¹
1385,2 cm ⁻¹	±2,7 cm ⁻¹			1393,3 cm ⁻¹	±3,7 cm ⁻¹
1417,5 cm ⁻¹	±6,8 cm ⁻¹	1415,4 cm ⁻¹	±3,1 cm ⁻¹	1414,3 cm ⁻¹	±7,8 cm ⁻¹
				1515,2 cm ⁻¹	±7,3 cm ⁻¹
				1542,8 cm ⁻¹	±7,7 cm ⁻¹

Der Unterschied in den Signalen der Ramanspektren könnte daher kommen, dass die ionische Flüssigkeit sich mit der Zeit umorientiert oder sich bereits bei Kontakt mit Wasser direkt anders ausrichtet und somit bestimmte Schwingungen geringer (Ringdeformationsschwingung bei 740 cm⁻¹)¹⁹ werden und neue hinzukommen (C-H-Deformationsschwingung 1500 cm⁻¹ bis 1600 cm⁻¹).^{19,39} In der Literatur wird beschrieben, dass der Imidazolring parallel zur Ebene liegt und das dazugehörige Anion darüber Domänen ausbildet.³

Es ist ausserdem festzustellen, dass das Signal in Wasser bei fast 1600 cm⁻¹ dreimal so hoch ist, wie die anderen gemessenen Signale. Vergleicht man die relativen Intensitäten des Signals bei 1600 cm⁻¹ mit dem 740 cm⁻¹ Signal, ist festzustellen, dass bei Argon ein Verhältnis von 1:4 und in Wasser 11:1 vorliegt. Dieses Verhalten könnte ein Indikator dafür sein, dass die ionische Flüssigkeit sich anders ausgerichtet hat, da das Signal bei 740 cm⁻¹ (Ringdeformationsschwingung)¹⁹ in Wasser nicht mehr so ausgeprägt ist, wie bei der Messung der Elektrodenmessung in Argon. Durch Wasser könnte eine Solvatation verursacht werden, sodass es zu einer Umorientierung des Kations um 90° und des Anions um 180° kommt.⁴² Der Fünfring dreht sich um 90° aus der Ebene heraus und das azide Proton entfernt sich von der Oberfläche. Somit würde

ebenfalls die Butylgruppe mehr in Richtung der Feldlinien (z-Achse, senkrecht zur Metalloberfläche) zeigen und ein verstärktes Ramansignal erzeugen.³ Wegen der Solvatation durch Wasser kann das Anion sich an der Elektrodenoberfläche anlagern und die Kationen befinden sich dann über den Anionen.⁴² Die hydrophobe Butylgruppe zeigt vom Wasser weg.^{8,42} Aufgrund hydrophober Wechselwirkung verursacht eine Anziehung der Butylgruppen eine Doppelschicht der Kationen.⁸ Über dieser Doppelschicht liegt planar eine Anionenschicht.³ Die mögliche Orientierungsänderung von Argon (a) zu Wasser (b) ist in Abbildung 8 dargestellt.

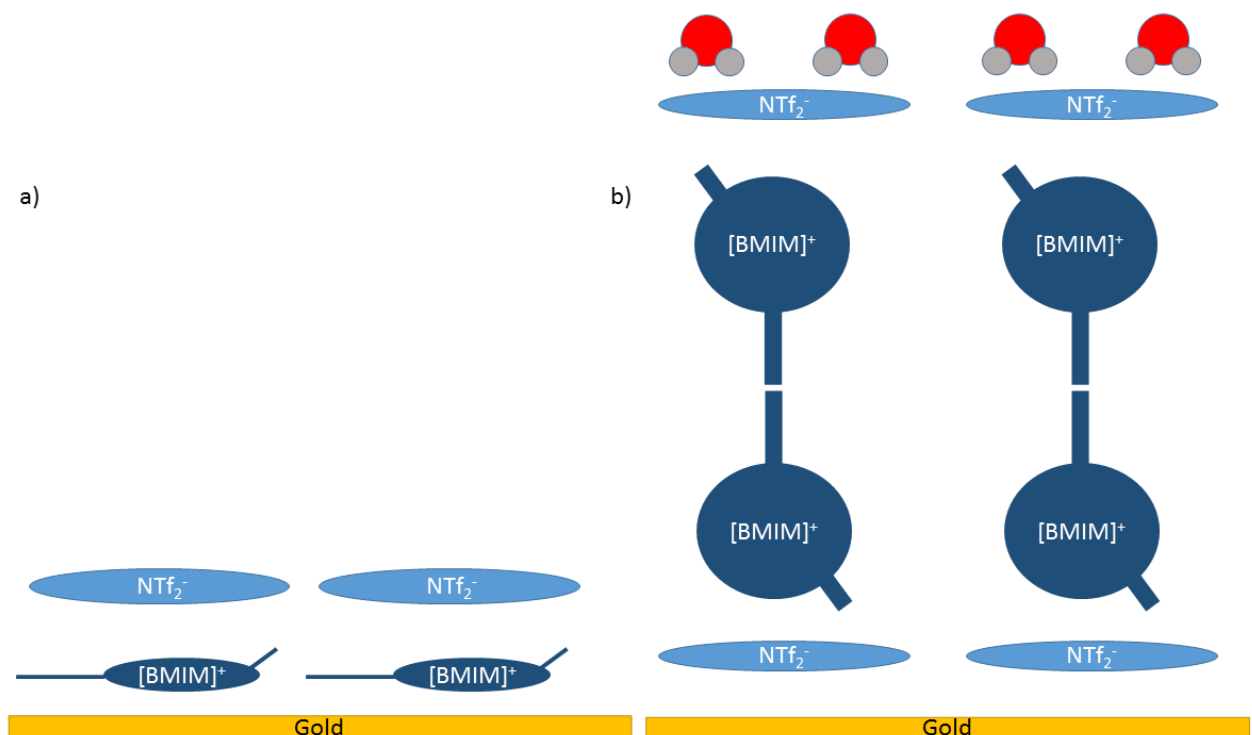


Abbildung 8 Umorientierung der ionischen Flüssigkeit an der Golddelektrode in Argon (a) und in Wasser (b). In Wasser kommt es zu einer Doppelschichtausbildung der Kationen.⁸ Der lange Strich am Kation [BMIM]⁺ soll die Butylgruppe am Imidazolring andeuten, der kurze Strich die Methylgruppe.

3.6 EC-SERS

Für die elektrochemisch kontrollierten Ramanmessungen wurde als Elektrolyt eine 0,1 M HClO₄-Lösung verwendet. Der Elektrolyt wurde 30 Minuten lang vor dem Einfüllen in die SERS-Zelle entgast. Als Arbeitselektrode wurde die aufgeraute Golddelektrode verwendet. Als Referenzelektrode diente ein mit Wasserstoff beladener Pd-Draht. Die Gegenelektrode war ein Golddraht. Zunächst wurde ein Zyklovoltogramm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen. Das Zyklovoltogramm war für die Bestimmung der zu verwendenden Potentialbereiche

notwendig. Für diese Messung war es wichtig die Oxidation des Goldes auf der Elektrode zu vermeiden und durch Oxidation die ionische Flüssigkeit von der Goldelektrodenoberfläche zu entfernen. Um die Oxidation des Goldes zu vermeiden, wurde für weitere Messungen ein Potentialfenster von 0,2 V bis 0,6 V ausgewählt, da bereits ab 0,8 V die Goldoxidation beobachtet wurde.

Für elektrochemisch kontrollierte Messungen betrug die Integrationszeit jedes oberflächenverstärkten Ramanspektrums 5 Sekunden. Um alle 25 mV ein Ramanspektrum zu erhalten, wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s gewählt. Um Rückschlüsse auf die Stabilität der ionischen Flüssigkeit auf der Elektrode zu ziehen, wurden drei Zyklen aufgenommen. Die verwendeten Einstellungen für die dargestellte Messung (aus Abbildung 9) sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Verwendete Einstellungen für die elektrochemisch kontrollierte Messung von [BMIM]NTf₂ in 0,1 M Perchlorsäure. Als Referenzelektrode wurde ein H₂ beladener Pd-Draht verwendet.

Vorschubgeschwindigkeit	Startpotential	Endpotential	Potentialminimum	Stoppotential	Zyklen
5 mV/s	0,3 V	0,6 V	0,2 V	0,3 V	3

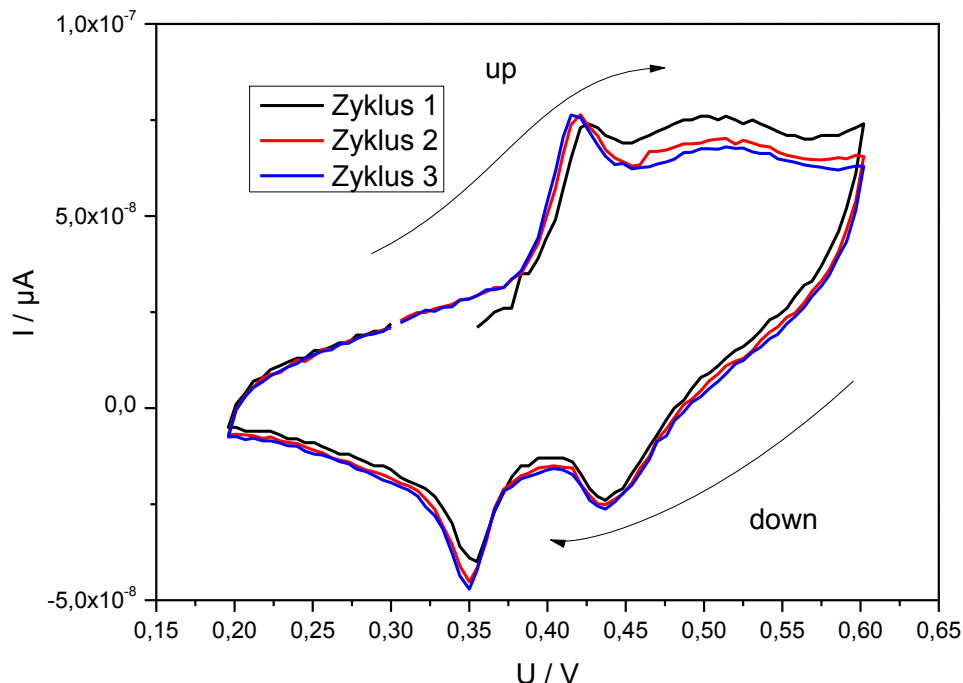


Abbildung 9 Gemessene Zyklovoltagramms von [BMIM]NTf₂ in 0,1 M HClO₄ auf einer Goldelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s. Als Referenzelektrode wurde ein H₂ beladener Pd-Draht verwendet.

Die aufgenommenen Ramanspektren wurden in einem Bereich von 0,2 V bis 0,6 V in Abbildung 10 verglichen. Das oberste Ramanspektrum wurde bei einer Spannung von 0,3 V aufgenommen. Die Spannung wurde konstant auf 0,6 V erhöht (*up*). Danach wurde die Spannung auf 0,2 V verringert (*down*). Ab 0,2 V wurde die Spannung erneut auf 0,6 V erhöht. Der ganze Ablauf von 0,3 V bis erneut 0,3 V wird als Zyklus definiert. Gleiche Spannungen sind in derselben Farbe markiert. Um zwischen *up* und *down* zu unterscheiden, ist auf der y-Achse eine Skalierung dargestellt.

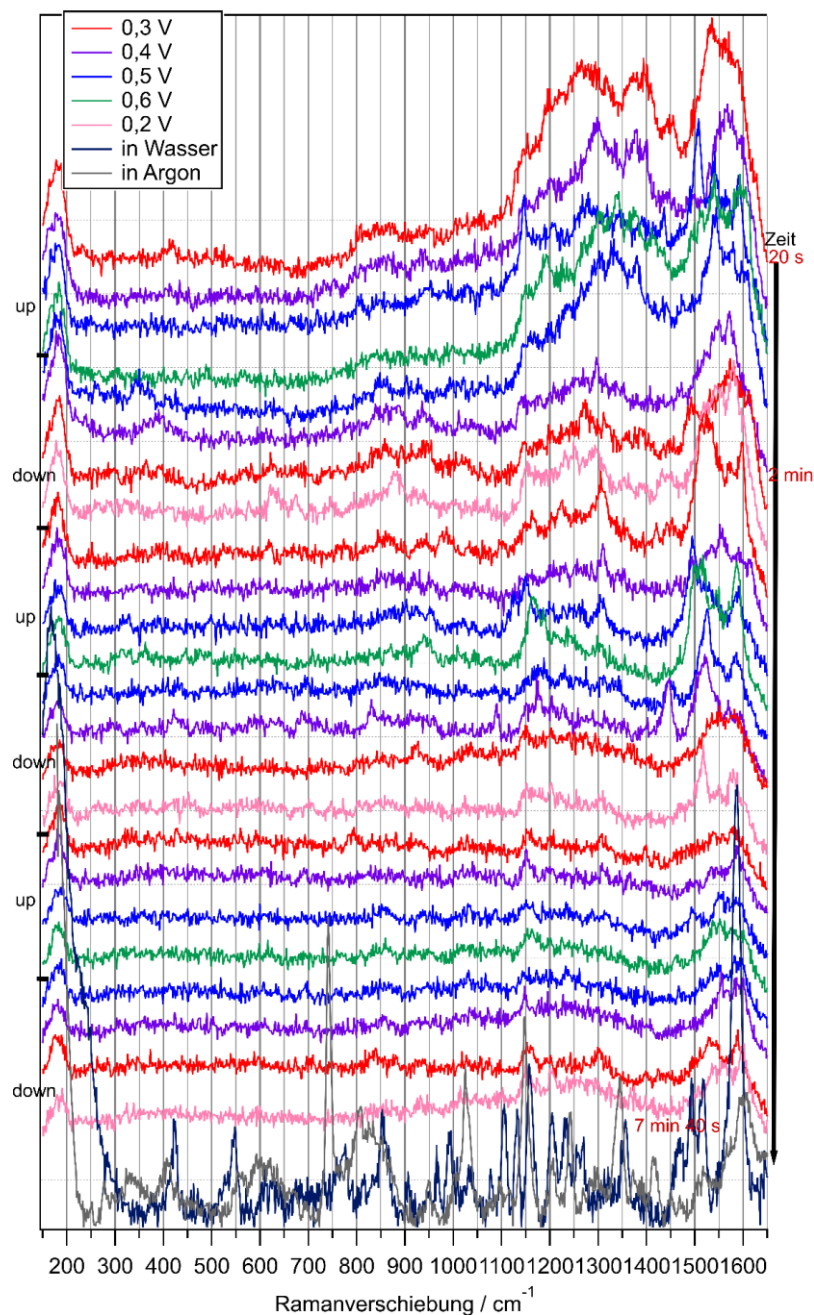


Abbildung 10 Elektrochemisch kontrollierte oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie von $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$ an einer aufgerauten Goldelektrode. In der Abbildung wird zwischen dem *up* und *down* Scan unterschieden.

Nach Betrachtung des Signal-zu-Rauschverhältnis als Funktion der Zeit in Abbildung 10 wird ersichtlich, dass das Verhältnis sich vom ersten (40:1) zum letzten Zyklus (10:1) verschlechtert. Außerdem nehmen die totalen Signale mit der Zeit ebenfalls ab. Diese Verschlechterung kann auf mehrere Aspekte zurückzuführen sein. Einerseits könnte die Signal-zu-Rauschverhältnisänderung, wie bei Wasser bereits vermutet, durch die Diffusion der ionischen Flüssigkeit von der Elektrodenoberfläche verursacht werden. Die Diffusion der ionischen Flüssigkeit in Lösung weg von der Elektrodenoberfläche würde weniger Moleküle auf der Elektrodenoberfläche bedeuten und somit eine geringere Signal-zu-Rauschverhältnis im Ramanspektrum verursachen. Andererseits könnte die Verschlechterung des Signal-zu-Rauschverhältnisses an der Stabilität des Aufbaus liegen. Durch minimale Schwingungen des Aufbaus oder der SERS-Zelle, verändert sich die Position, auf die fokussiert wurde. Durch die Verwendung eines 200fachen-Objektivs sind somit kleinste Änderungen im Fokus für hohe Änderungen des Signal-zu-Rauschverhältnisses verantwortlich.

Auffällig in Abbildung 10 ist, dass zwischen dem ersten *up* und *down* Scan Verschiebungen den Banden (1143 cm^{-1} auf 1156 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} auf 1544 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} auf 1606 cm^{-1}) zu beobachten sind. Die Verschiebung deutet daraufhin, dass die ionische Flüssigkeit sich bei der Oxidation (ab 0,5 V auf 0,6 V) anders auf der Elektrode ausrichtet und bei der Reduktion (von 0,6 V auf 0,5 V) nicht schnell genug in die Ausgangsposition zurückkehrt. Die beobachteten Verschiebungen weisen auf einen reversiblen Vorgang hin, weil die Positionen bei 0,5 V nach einem Zyklus erneut die Gleichen sind.

Bei dem Potential von 0,2 V ist das Signal bei 740 cm^{-1} sichtbar. Dieses wird der symmetrischen Ringschwingung zugeordnet.¹⁹ Bei höheren Potentialen (ab 0,5 V) verschwindet das Signal nahezu. Aus dieser Änderung kann geschlossen werden, dass der Imidazolring sich wie bereits in Wasser umorientiert oder Moleküle von der Oberfläche desorbieren. Außerdem verändert sich die Region der C-H-Deformationsschwingungen (1500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1}) bei hohem Potential (0,6 V). Bei hohem Potential sind zwei Banden sichtbar, die bei niedrigem Potential (0,2 V) in eine Bande übergehen. Diese Veränderung der Bandenzahl könnte dadurch verursacht werden, dass bei hohem Potential die Elektronendichte an der Goldelektrode abnimmt und diese somit positiver polarisiert als bei 0,2 V ist. Das Anion wird aus diesem Grund

stärker zur Oberfläche angezogen. Das Kation jedoch separiert sich vom Anion durch die Abstoßung von der positiv polarisierten Elektrode. Die Anionen über der Kationendoppelschicht spüren eine Anziehung Richtung Elektrode und schieben somit die Butylgruppen der Kationendoppelschicht enger zusammen. Dies schränkt die Bewegungsmöglichkeit der Butylgruppen ein und ein starkes Signal in Richtung der Feldlinien (z-Achse) entsteht. Durch die Spannungserniedrigung von 0,6 V auf 0,2 V hat das Anion wieder die Möglichkeit, sich von der Goldelektrode zu entfernen. Durch die Entfernung ist zwischen den Anionen wieder genug Platz, dass die Butylgruppen sich reversibel auf ihre Ausgangsposition ausrichten. Eine mögliche potentialabhängige Komprimierung der ionischen Flüssigkeit an der Goldelektrodenoberfläche ist in Abbildung 11 dargestellt.

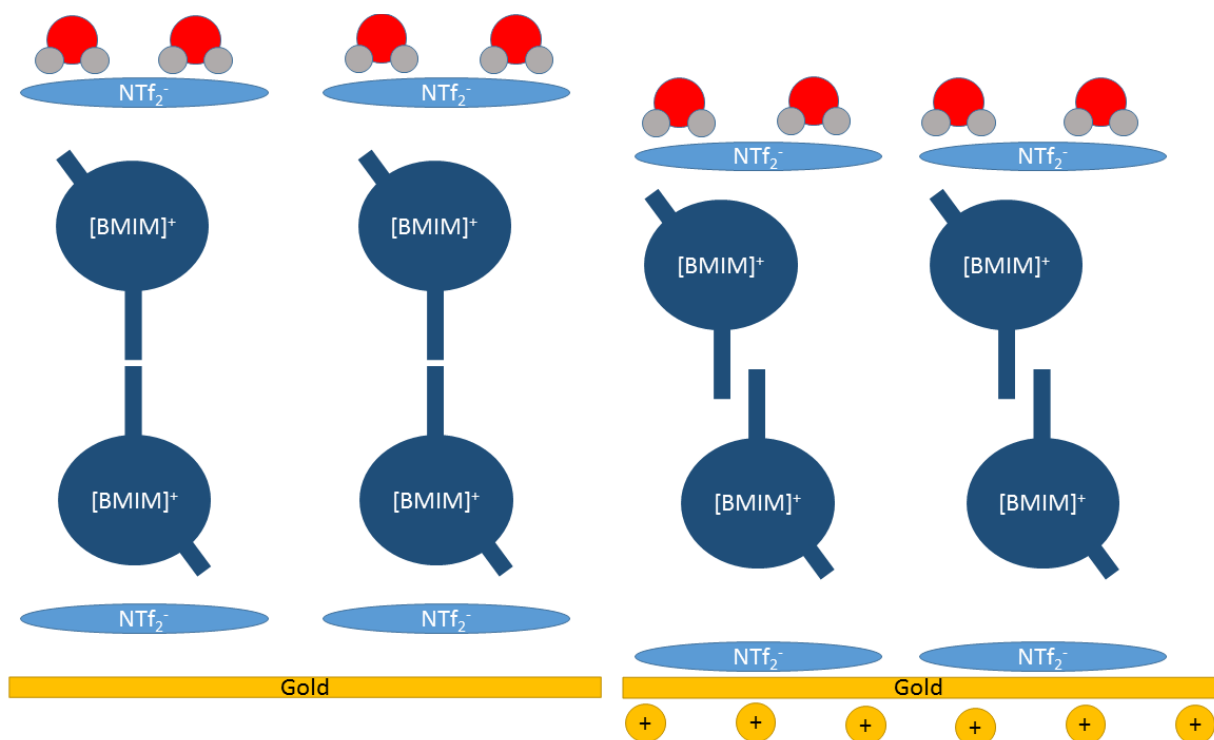


Abbildung 11 Mögliche Komprimierung der ionischen Flüssigkeit auf der Goldelektrode von einem niedrigen Potential (0,2 V links) zu einem hohen Potential (0,6 V rechts). Als Referenzelektrode wurde ein H₂ beladener Pd-Draht verwendet

3.7 Laserauswahl Bulk [DMIM]NTf₂

Um den Einfluss der Länge der Alkylketten auf Interaktionen mit der Elektrodenoberfläche zu untersuchen, wurde neben [BMIM]NTf₂ eine zweite ionische Flüssigkeit [DMIM]NTf₂ untersucht. Für die Messungen wurde das gleiche Vorgehen wie bei [BMIM]NTf₂ verwendet. Wie jedoch in Abbildung 12 und Abbildung 13 deutlich wird, verhält sich die ionische Flüssigkeit mit der sechs Kohlenstoff längeren Alkylkette anders. In diesen Ramanspektren sind keine Ramansignale zu sehen, sondern ein breites Spektrum. Im Vergleich zu [BMIM]NTf₂, das farblos ist, weist [DMIM]NTf₂ eine hellgelbe Farbe auf. Aus beiden Ramanspektren geht hervor, dass [DMIM]NTf₂ bei der Anregungswellenlänge von 488 nm und 532 nm fluoresziert. Fluoreszenz stellt eine Konkurrenzreaktion zur Ramanspektroskopie dar und überlagert aus diesem Grund die zu erwartenden Ramansignale.³⁸

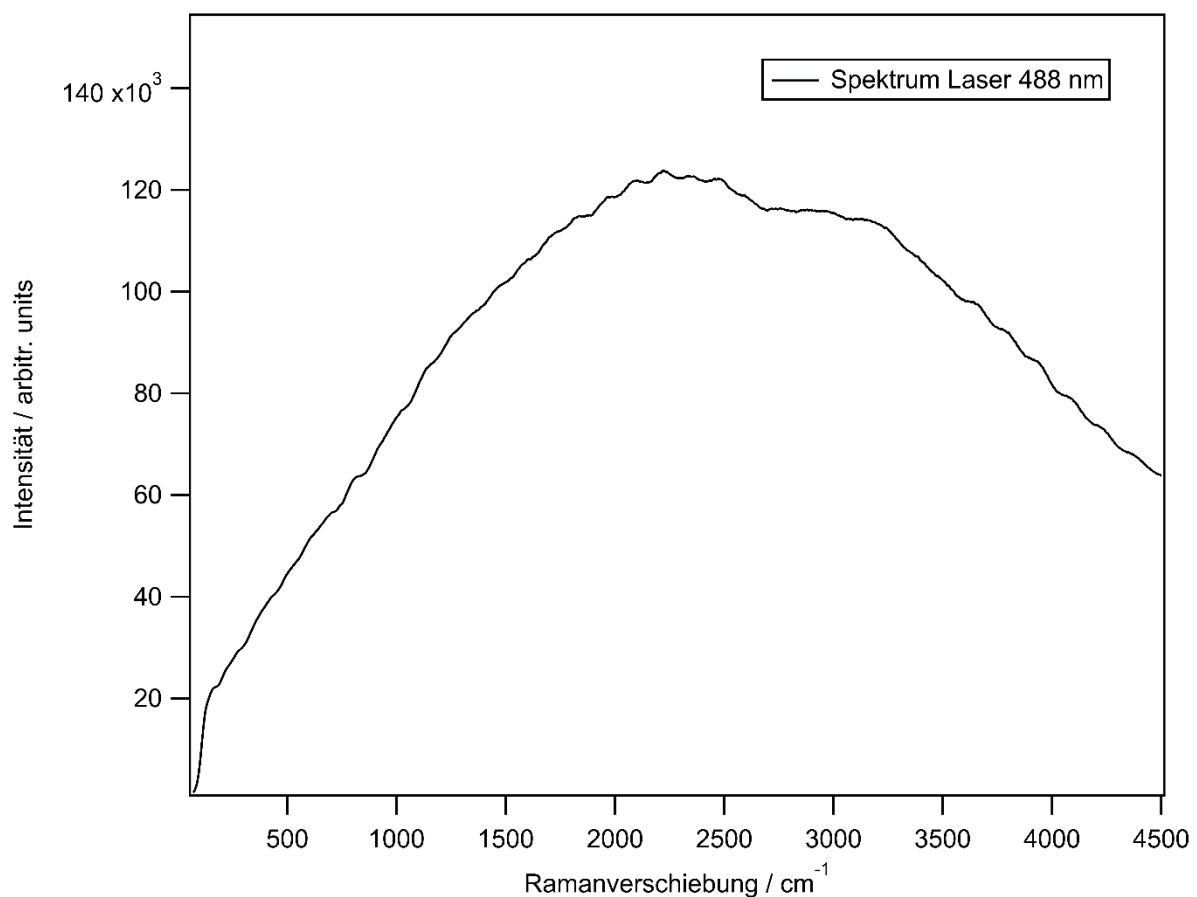


Abbildung 12 Ramanspektrum des [DMIM]NTf₂ Bulks gemessen bei der Laserwellenlänge von 488 nm.

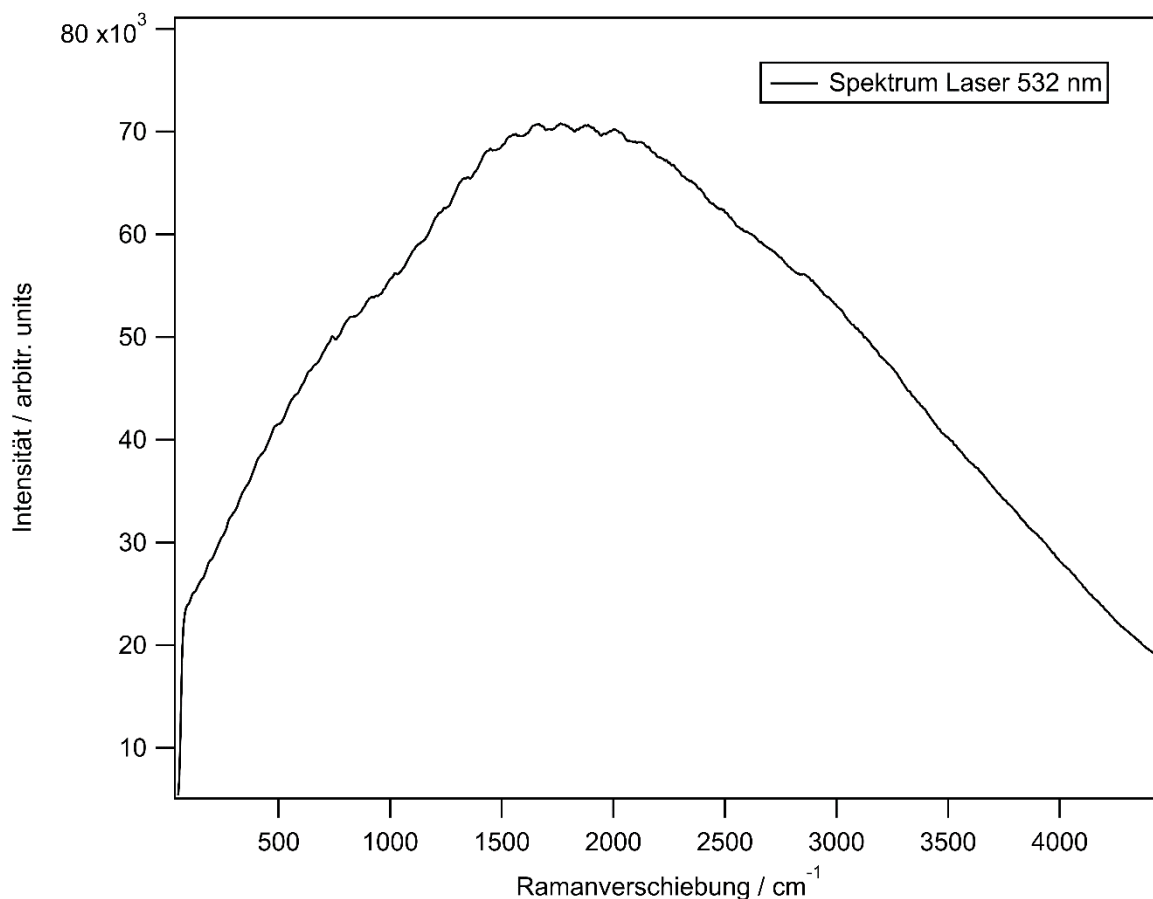


Abbildung 13 Ramanspektrum des [DMIM]NTf₂ Bulks gemessen bei der Laserwellenlänge von 532 nm.

Die Ramanspektren des [DMIM]NTf₂ Bulks bei der Laserwellenlänge 633 nm und 785 nm sind dem Anhang (Abbildung 38 und Abbildung 40) zu entnehmen. In Abbildung 14 sind die beiden gemessenen Ramanspektren der Laserwellenlänge 633 nm und 785 nm zum Vergleich aufgetragen.

Die dargestellten Ramanspektren in Abbildung 14 sind auf eine Integrationszeit von einer Sekunde auf eine Laserleistung von 1 mW normiert und besitzen einen y-Offset von 200 counts, damit ein besserer visueller Vergleich möglich ist. Durch die Normierung können die relativen Intensitäten verglichen werden. In Tabelle 7 sind die verwendeten Laserleistungen und Integrationszeiten der Messungen von [DMIM]NTf₂ aus Abbildung 14 zusammengefasst.

Tabelle 7 Verwendete Laserleistungen und Integrationszeiten der Bulk Messung von [DMIM]NTf₂ der vier Laserwellenlängen.

	488 nm	532 nm	633 nm	785 nm
Laserleistung	20 mW	5 mW	21 mW	50 mW
Integrationszeit	10 s	10 s	10 s	10 s

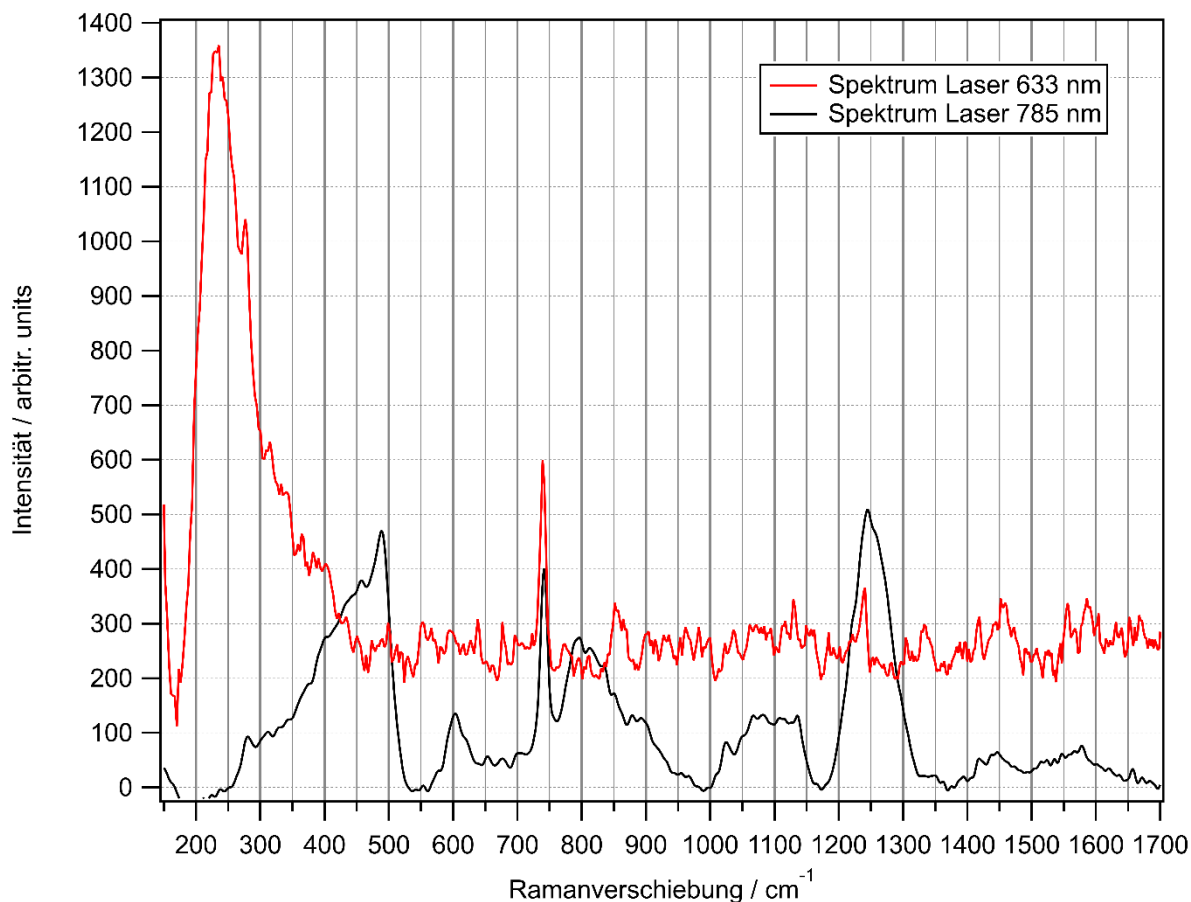


Abbildung 14 Ramanspektren der Laserwellenlängen 633 nm und 785 nm des aus der TU Darmstadt bereitgestellten [DMIM]NTf₂ Bulks.

In Tabelle 8 sind die gemeinsamen Signalpositionen mit ihren Fehlern der Laserwellenlängen 633 nm und 785 nm zusammengefasst. Die Signalpositionen wurden bestimmt indem Lorenzkurven in die Ramanspektren hinzugefügt wurden. Dafür wurden nur Signale über 200 counts und einer Halbwertsbreite zwischen 10 cm⁻¹ und 20 cm⁻¹ verwendet. Der jeweilige Fehler wurde mit Hilfe der Standardabweichung aus verschiedenen Messtagen berechnet.

Tabelle 8 Zusammenfassung der Signalpositionen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen des [DMIM]NTf₂ Bulks.

633 nm		785 nm	
741,6 cm ⁻¹	±0,3 cm ⁻¹	739,4 cm ⁻¹	±1,2 cm ⁻¹
851,2 cm ⁻¹	±0,7 cm ⁻¹	855,9 cm ⁻¹	±2,5 cm ⁻¹
1130,4 cm ⁻¹	±0,7 cm ⁻¹	1128,3 cm ⁻¹	±3,1 cm ⁻¹
1239,3 cm ⁻¹	±0,2 cm ⁻¹	1236,6 cm ⁻¹	±3,1 cm ⁻¹
1443,3 cm ⁻¹	±1,4 cm ⁻¹	1455,5 cm ⁻¹	±2,5 cm ⁻¹

Die beiden Ramanspektren weisen nur einige gemeinsame Signale auf. Beim Vergleich der relativen Intensitäten ist festzustellen, dass bei der Laserwellenlänge von 633 nm die Bande bei 740 cm⁻¹ im Vergleich zu weiteren Signalen doppelt so intensiv ist, wohingegen die Bande des 785 nm Lasers weniger ausgeprägt ist und die Bande bei 1200 cm⁻¹ bis 1300 cm⁻¹ noch intensiver (3:4) ist. Das Signal der 740 cm⁻¹ Bande ist auf die symmetrische H-C=C-H Ringschwingung zurückzuführen.¹⁹

Wie bei [BMIM]NTf₂ bei der Laserwellenlänge von 785 nm weisen die Signale auch bei [DMIM]NTf₂ eine Breite von 100 cm⁻¹ auf. Das breite auftretende Signal zwischen 200 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹ konnte nicht zugeordnet werden.

In Tabelle 9 wurden die erhaltenen Signalpositionen der Laserwellenlänge 633 nm mit der Literatur¹⁹ verglichen und zugeordnet, um sicherzustellen, dass es sich um die zu untersuchende Probe handelte und keine groben Verunreinigungen vorlagen. Die Reaktionsbedingungen der Literatur¹⁹ sind vergleichbar mit den durchgeführten Messungen (633 nm, inerte Atmosphäre). Der einzige Unterschied zwischen der Literatur und den durchgeführten Messungen ist die Länge der Alkylkette am Imidazol. In der Literatur¹⁹ wurde eine Butylgruppe untersucht. In [DMIM]NTf₂ ist die Alkylkette um sechs Kohlenstoffatome länger.

Tabelle 9 Zuordnung der Signalpositionen des [DMIM]NTf₂ Bulks der Laserwellenlänge 633 nm zu Schwingungen aus der Literatur.¹⁹

Signalposition	Literatur	Schwingungszuordnung
741,6±0,3 cm ⁻¹	741 cm ⁻¹	sym. HCCH Ringdeformationsschwingung, NC(H)N Deformationsschwingung ¹⁹
851,2±0,7 cm ⁻¹	893 cm ⁻¹	C-N Streckschwinung ⁴⁰
1130,4±0,7 cm ⁻¹	1133 cm ⁻¹	Trans Stellung des Anions ⁴⁰
1239,2±0,2 cm ⁻¹	1230 cm ⁻¹	asym. CCCC Streckschwingung ¹⁹
1443,3±1,4 cm ⁻¹	1420 cm ⁻¹	asym. Ringstreckschwingung, CH ₃ (N) Streckschwingung ¹⁹

Die Literaturwerte liegen im Bereich der gemessenen Signale unter Berücksichtigung ihrer Fehler.¹⁹ Durch die Übereinstimmung der Signale konnte sichergestellt werden, dass es sich um die zu untersuchende ionische Flüssigkeit handelte. Jedoch konnten grobe Verunreinigungen durch das breite Signal zwischen 200 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹ nicht ausgeschlossen werden.

Aufgrund der breiten Banden (über 100 cm⁻¹) bei der Laserwellenlänge von 785 nm wurde auch bei [DMIM]NTf₂ mit der Laserwellenlänge 633 nm weitergearbeitet.

3.8 [DMIM]NTf₂ auf SERS-Substraten

Im nächsten Schritt wurde [DMIM]NTf₂ auf SERS-Substraten der Firma Silmeco vermessen. Das dazugehörige Ramanspektrum ist dem Anhang (Abbildung 42) zu entnehmen. Für die Messungen mit dem SERS-Substrates wurden 8 µL einer 0,05 M [DMIM]NTf₂ in MeOH pipettiert. Das SERS-Substrat wurde unter einem Argonstrom getrocknet und in Argon vermessen. Die Integrationszeit einer Messung betrug eine Sekunden bei Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,22 mW).

In Abbildung 15 ist das Ramanspektrum des Bulks und des SERS-Substrates von [DMIM]NTf₂ dargestellt. Beide Ramanspektren wurden auf die Bande bei 740 cm⁻¹ normiert, um den Vergleich der relativen Intensitäten zu ermöglichen. Um alle Ramanspektren vergleichen zu können, wurden alle weiteren Ramanspektren auf das gleiche Signal normiert. Zur besseren Veranschaulichung wurde ein y-Offset von 200 counts gewählt.

Das Ramanspektrum des SERS-Substrates weist nur einige gemeinsame Signale im Vergleich zum Ramanspektrum des Bulks auf. Das Signal bei etwa 740 cm⁻¹ ist weiterhin bei beiden Ramanspektren vorhanden. Wie bei der Messung von

[BMIM]NTf₂ auf dem SERS-Substrat tritt auch im Ramanspektrum des [DMIM]NTf₂ ein breites Signal zwischen 1450 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ auf. Dieses Signal ist auf die Decyl-H-C-H-Deformationsschwingung zurückzuführen.^{19,39} Durch den starken Unterschied der Ramanspektren ist zu vermuten, dass sich die ionische Flüssigkeit anders auf dem SERS-Substrat als in der Küvette verhält. Die relativen Intensitäten des SERS-Substrates ändern sich möglicherweise durch eine stärkere Polarisierung Richtung z-Achse, die parallel zum verstärkenden Feld liegt. Aus diesem Grund werden Signale (beispielsweise N-decyl Streckschwingung⁴⁰), die Richtung z-Achse stärker polarisiert werden, deutlich verstärkt. Mögliche Verunreinigungen der ionischen Flüssigkeit oder Kontaminationen der SERS-Substrate sind nicht auszuschließen.

Die relativen Intensitäten bei 740 cm⁻¹ im Vergleich zu anderen Signalen unterschieden sich in beiden Spektren. Im Bulk weist das Signal bei 740 cm⁻¹ das intensivste Signal auf und ist viermal so ausgeprägt wie das Signal zwischen 1450 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹, wohingegen das Signal des SERS-Substrats bei 740 cm⁻¹ nur einem fünftel des Signals zwischen 1450 cm⁻¹ und 1650 cm⁻¹ entspricht.

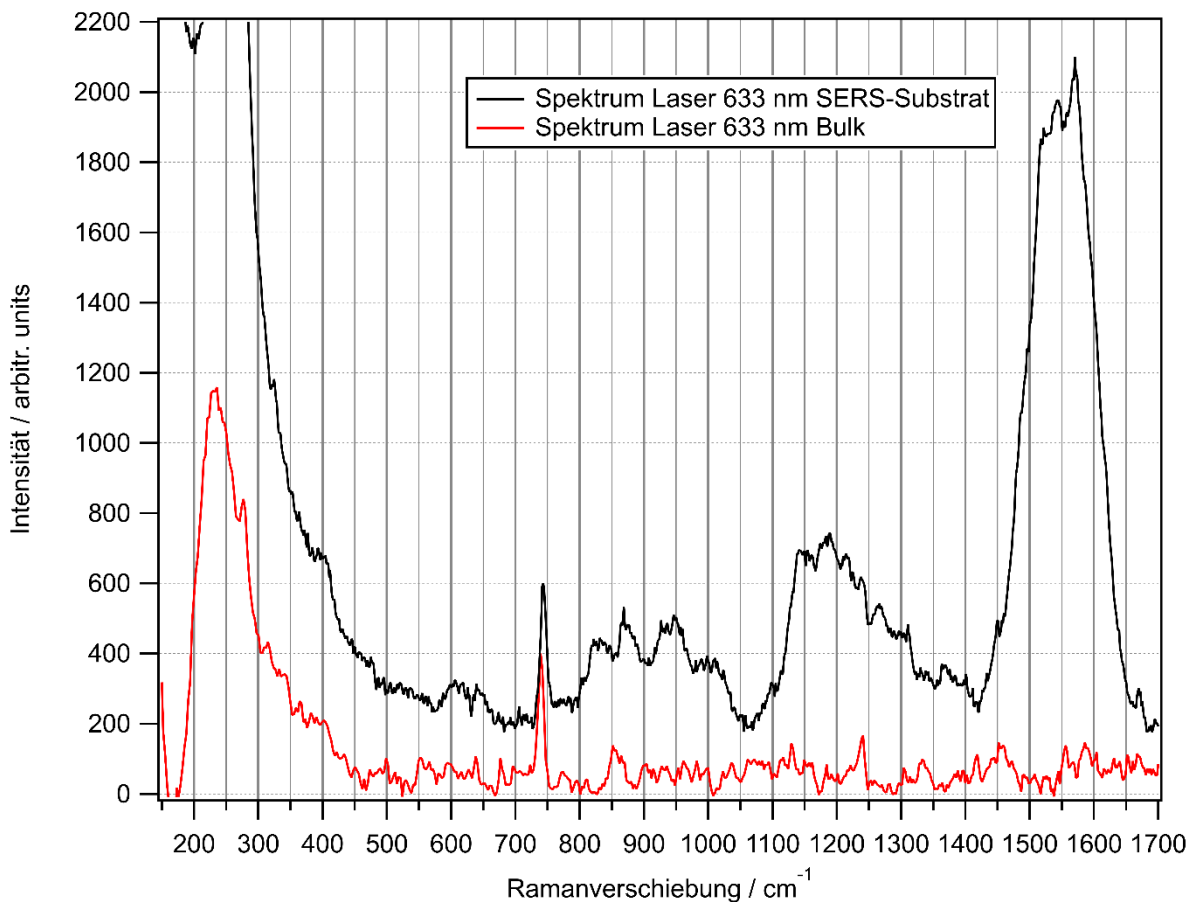


Abbildung 15 Bulk im Vergleich zum SERS-Substrat des [DMIM]NTf₂ bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

In Tabelle 10 sind die gemeinsamen Signalpositionen des [DMIM]NTf₂ auf SERS-Substraten im Vergleich zu Bulk und ihrer möglichen Zuordnung der Schwingungen zusammengefasst. Die Literaturwerte liegen im Bereich der gemessenen Signale unter Berücksichtigung ihrer Fehler.^{19,39,40} Es wurden nur Signale über 100 counts ausgewählt.

Tabelle 10 Zusammenfassung der Signalposition der Messung von [DMIM]NTf₂ auf einem SERS-Substrat und des Bulks bei der Laserwellenlängen 633 nm und der möglichen Zuordnung der Schwingungen.^{19,40}

Bulk	Literatur	SERS-Substrat	Zuordnung
741,6±0,3 cm ⁻¹	741 cm ⁻¹	743,8±3,3 cm ⁻¹	sym. HCCH Ringdeformationsschwingung, NC(H)N Deformationsschwingung ¹⁹
851,2±0,7 cm ⁻¹	893 cm ⁻¹	869,7±3,0 cm ⁻¹	C-N Streckschwinung ¹⁹
1130,4±0,7 cm ⁻¹	1133 cm ⁻¹		Trans Stellung des Anions ⁴⁰
	1180 cm ⁻¹	1186,2±1,7 cm ⁻¹	asym. Ringstreckschwingung sym. SO ₂ Streckschwingung, CF ₃ ⁴⁰
1239,2±0,2 cm ⁻¹	1230 cm ⁻¹		asym. CCCC Streckschwingung ¹⁹
	1300 cm ⁻¹ bis 1400 cm ⁻¹	1367,0±6,2 cm ⁻¹	asym. SO ₂ Streckschwingung ⁴⁰
1443,3±1,4 cm ⁻¹	1420 cm ⁻¹		asym. Ringstreckschwingung, CH ₃ (N) Streckschwingung ¹⁹
	1500 cm ⁻¹ bis 1600 cm ⁻¹	1565,3±0,8 cm ⁻¹	H-C-H Deformationsschwingung ¹⁹

3.9 SERS-Messungen mit polykristalliner Goldelektrode in Argon und in Wasser von [DMIM]NTf₂

In Abbildung 16 ist das gemessene Ramanspektrum des Bulks im Vergleich zur Messung an einer Goldelektrode mit der ionischen Flüssigkeit in Argon beziehungsweise in Wasser dargestellt. Die Ramanspektren wurden wie im experimentellen Teil beschrieben bearbeitet, auf das Signal bei 740 cm⁻¹ normiert und haben einen y-Offset von 300 counts zur besseren visuellen Darstellung. Das Ramanspektrum in Argon wurden mit einer Laserleistung nach dem Objektiv von 0,22 mW und einer Integrationszeit von 3 Sekunden aufgenommen. Das Ramanspektrum in Wasser wurden mit einer Laserleistung nach dem Objektiv von 1,49 mW und einer Integrationszeit von zehn Sekunden aufgenommen.

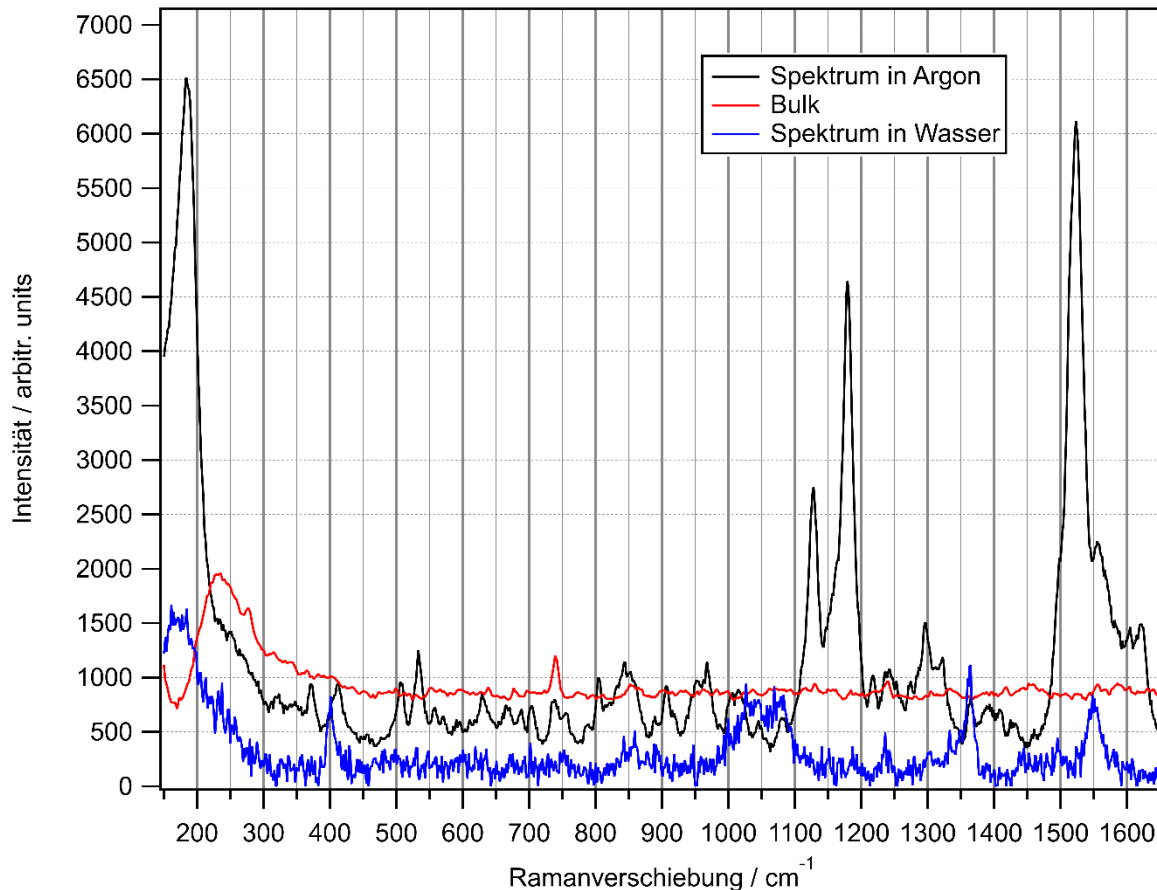


Abbildung 16 Bulk Messung im Vergleich zur Elektrode in Argon und in Wasser mit 80 μL der 1 M [DMIM]NTf₂ in MeOH bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

Das Ramanspektrum des Bulks weist drei gemeinsame Signale mit dem Ramanspektrum der Elektrode in Argon bei 742 cm^{-1} , 848 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} auf. Ein großer Unterschied im Ramanspektrum des Argons ist in dem Bereich von 1500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} . Die dort auftretenden Signale könnten C-H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.^{19,39}

Das Ramanspektrum in Argon auf der Elektrode weist im Vergleich zu dem in Wasser sehr große Unterschiede, bis auf einige gemeinsame Signale, auf. Das Signal-zu-Rauschverhältnis in Wasser (10:1) ist niedriger als das in Argon (60:1). Dies könnte wie bereits bei [BMIM]NTf₂ vermutet daran liegen, dass die ionische Flüssigkeit mit der Zeit in von der Elektrodenoberfläche diffundiert und sich somit weniger Moleküle an der Oberfläche befinden.

In Tabelle 11 sind die gemeinsamen Positionen der Bulkmessung und der Messung in Argon beziehungsweise in Wasser zusammengefasst. Die jeweiligen Fehler in

Tabelle 11 wurden mit Hilfe der Standardabweichung aus verschiedenen Messtagen berechnet.

Tabelle 11 Zusammenfassung der Signalpositionen bei der Laserwellenlängen 633 nm des Bulks und der Goldelektrode in Argon beziehungsweise in Wasser.

Bulk		Argon		Wasser	
741,6 cm ⁻¹	±0,3 cm ⁻¹	742,1 cm ⁻¹	±2,0 cm ⁻¹	743,1 cm ⁻¹	±2,9 cm ⁻¹
851,2 cm ⁻¹	±0,7 cm ⁻¹	847,9 cm ⁻¹	±1,7 cm ⁻¹	856,2 cm ⁻¹	±0,2 cm ⁻¹
		1025,4 cm ⁻¹	±1,1 cm ⁻¹	1029,5 cm ⁻¹	±0,2 cm ⁻¹
		1176,4 cm ⁻¹	±3,0 cm ⁻¹	1186,3 cm ⁻¹	±3,8 cm ⁻¹
1239,3 cm ⁻¹	±0,2 cm ⁻¹	1239,7 cm ⁻¹	±2,4 cm ⁻¹	1236,9 cm ⁻¹	±0,1 cm ⁻¹
		1365,2 cm ⁻¹	±1,6 cm ⁻¹	1361,5 cm ⁻¹	±2,7 cm ⁻¹
		1570,8 cm ⁻¹	±6,7 cm ⁻¹	1448,6 cm ⁻¹	±4,7 cm ⁻¹

Der Unterschied in den Signalen der Ramanspektren könnte daher kommen, dass die ionische Flüssigkeit sich mit der Zeit umorientiert oder sich bereits bei Kontakt mit Wasser direkt anders ausrichtet und somit bestimmte Schwingungen geringer (Ringstrettschwingung bei 740 cm⁻¹)¹⁹ werden und neue hinzukommen (asym. SO₂ Strettschwingung 1361 cm⁻¹)⁴⁰.

Es ist ausserdem festzustellen, dass das Signal in Wasser bei fast 1600 cm⁻¹ genauso hoch ist wie die anderen gemessenen Signale. Vergleicht man die relativen Intensitäten des Signals bei 1600 cm⁻¹ mit dem 740 cm⁻¹ Signal, ist festzustellen, dass bei Argon ein Verhältnis von 16:1 und in Wasser 1:1 vorliegt. Dieses Verhalten könnte ein Indikator dafür sein, dass die ionische Flüssigkeit sich anders ausgerichtet hat, da das Signal bei 740 cm⁻¹ (Ringstrettschwingung)¹⁹ in Wasser nicht mehr so ausgeprägt ist wie bei der Messung der Elektrodenmessung in Argon. Durch Wasser könnte eine Solvation verursacht werden, sodass es zu einer Umorientierung des Kations um 90° und des Anions um 180° kommt.⁴² Der Fünfring dreht sich um 90° aus der Ebene heraus und das azide Proton entfernt sich von der Oberfläche. Somit würde ebenfalls die Decylgruppe mehr in Richtung der Feldlinien (z-Achse, senkrecht zur Metalloberfläche) zeigen und ein verstärktes Ramansignal erzeugen.³ Durch die

Solvatation des Wassers kann das Anion sich an der Elektrodenoberfläche anlagern und die Kationen befinden sich dann über den Anionen.⁴² Die hydrophobe Decylgruppe dreht sich vom Wasser weg.^{8,42} Aufgrund hydrophober Wechselwirkung verursacht eine Anziehung der Decylgruppen eine Doppelschicht der Kationen.⁸ Über dieser Doppelschicht liegt planar eine Anionenschicht.³

3.10 [BMIM]NTf₂ im Vergleich zu [DMIM]NTf₂

In Tabelle 12 sind die Signalpositionen beider gemessener ionischer Flüssigkeiten im Vergleich dargestellt. Es wird sichtbar, dass bei allen Messungen das Signal bei etwa 740 cm⁻¹ auftritt. Diese Bande wird in der Literatur als intensiv beschrieben und lässt sich der Ringstretschwingung zuordnen.¹⁹ Ebenfalls gemeinsam ist das Signal bei etwa 1025 cm⁻¹, die der symmetrischen Ringschwingung zuzuordnen ist.¹⁹ Beim Vergleich der anderen Signale ist festzustellen, dass diese nicht immer einheitlich auftreten. Dies könnte auf das unterschiedliche Verhalten der ionischen Flüssigkeiten im Bulk und auf der Elektrode in Argon beziehungsweise Wasser zurückzuführen sein.

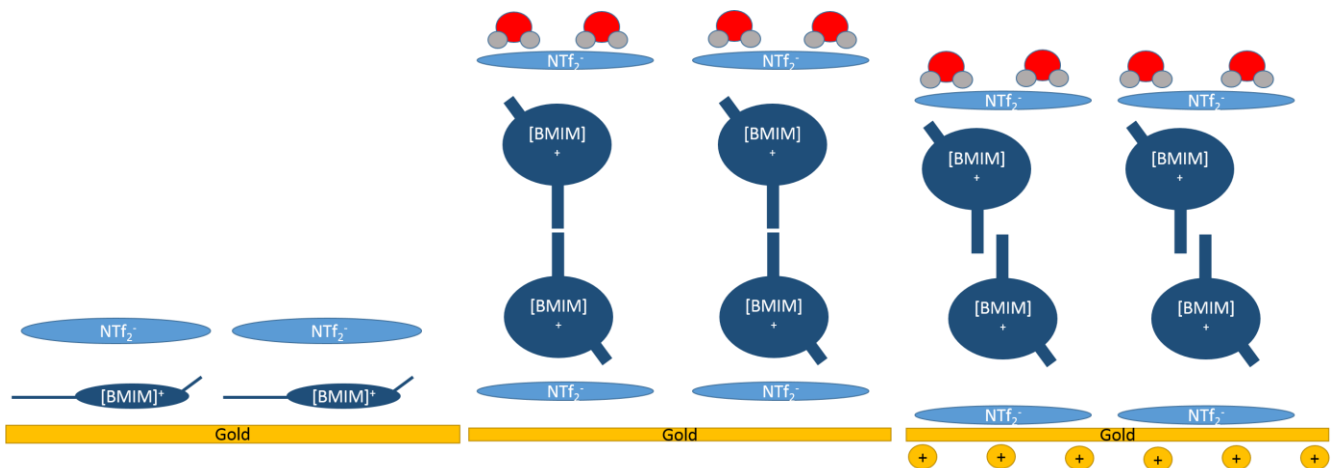
Tabelle 12 Vergleich der erhaltenen Signalpositionen beider ionischer Flüssigkeiten.

Bulk [BMIM]NTf₂	Bulk [DMIM]NTf₂	Argon [BMIM]NTf₂	Argon [DMIM]NTf₂	Wasser [BMIM]NTf₂	Wasser [DMIM]NTf₂
739,4±1,0 cm ⁻¹	741,6±0,3 cm ⁻¹	741,6±1,8 cm ⁻¹	742,1±2,0 cm ⁻¹	741,5±8,9 cm ⁻¹	743,1±2,9 cm ⁻¹
	851,2±0,7 cm ⁻¹		847,9±1,7 cm ⁻¹		856,2±0,2 cm ⁻¹
1022,5±4,0 cm ⁻¹		1026,5±4,7 cm ⁻¹	1025,4±1,1 cm ⁻¹	1026,5±5,6 cm ⁻¹	1029,5±0,2 cm ⁻¹
	1130,4±0,7 cm ⁻¹	1206,2±8,2 cm ⁻¹	1176,4±3,0 cm ⁻¹	1201,4±8,8 cm ⁻¹	1186,3±3,8 cm ⁻¹
1240,2±4,9 cm ⁻¹	1239,2±0,2 cm ⁻¹		1239,7±2,4 cm ⁻¹		1236,9±0,1 cm ⁻¹
1337,1±6,1 cm ⁻¹		1343,9±1,6 cm ⁻¹		1347,0±5,9 cm ⁻¹	
			1365,2±1,6 cm ⁻¹		1361,5±2,7 cm ⁻¹
1385,2±2,7 cm ⁻¹				1393,3±3,7 cm ⁻¹	
1417,5±6,8 cm ⁻¹		1415,4±3,1 cm ⁻¹			
	1443,3±1,4 cm ⁻¹				1448,6±4,7 cm ⁻¹

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die bereitgestellten ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe von oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie zu untersuchen und potentialkontrollierte Messungen durchzuführen. Die angewendete Technik liefert erste Hinweise auf die Ausrichtung der ionischen Flüssigkeiten auf einer Goldelektrodenoberfläche in Argon, in Wasser und im Elektrolyten.

Eine mögliche Interpretation der Daten ist folgende: Das Kation liegt in Argon parallel planar zur Goldelektrode.^{19,39} Bei Kontakt mit Wasser wird die Position des Kations mit der Position des Anion ausgetauscht und das Kation bildet mit den Butylgruppen eine Kationendoppelschicht aus. Diese Kationendoppelschicht wird durch Potentiale über 0,5 V (Referenzelektrode H₂ beladener Pd-Draht) beeinflusst, indem die obere Anionenschicht stärker zur positiv polarisierten Goldelektrodenoberfläche gezogen wird und somit die Kationendoppelschicht stärker zusammenrückt.



Mit Hilfe von Zyklovoltammetrie wurde gezeigt, dass keine chemische Veränderung (Oxidation oder Reduktion) der ionischen Flüssigkeit bei einem Potential bis 0,6 V vorlag. Somit konnte die Stabilität der ionischen Flüssigkeit bei Spannungen bis zu 0,6 V bestätigt werden.¹⁰

Des Weiteren wurden die ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge verglichen. Die beiden gemessenen ionischen Flüssigkeiten wiesen vergleichbare Ramanspektren auf. Als signifikanter Unterschied ist die Ramanbande im Bereich von 1500 cm⁻¹ bis 1600 cm⁻¹ anzumerken, die auf die jeweilige Butyl- beziehungsweise Decylgruppe zurückzuführen ist.

5. Ausblick

Aus zeitlichen Gründen konnten keine elektrochemisch kontrollierten Messungen von [DMIM]NTf₂ durchgeführt werden. Elektrochemisch kontrollierte Messungen sind für die Unterscheidung der beiden untersuchten ionischen Flüssigkeiten an der Elektrodenoberfläche essenziell. Durch die Decylgruppe könnte die Mobilität in Wasser und im Elektrolyten eingeschränkt sein und zu einer anderen Umorientierung kommen. Ebenfalls könnte es sein, dass für [DMIM]NTf₂ keine Potentialabhängigkeit besteht, da die Anionen über der ausgebildeten Kationendoppelschicht zu weit von der Goldelektrode entfernt sind und somit keine Wechselwirkung mehr möglich wäre. Hier müssten somit im Anschluss dieser Arbeit noch weitere Messungen durchgeführt werden.

Interessant wäre eine Variation des Elektrolyten für die elektrochemisch kontrollierte Messung. Aus der Variation des Elektrolyten wäre ersichtlich, ob sich die ionischen Flüssigkeiten pH-abhängig an der Goldelektrodenoberfläche anlagern. In der Literatur wird beschrieben, dass die Aktivität von ionischen Flüssigkeiten sowohl temperatur- als auch pH-Wert-abhängig ist.⁴³ Da die Aktivität der ionischen Flüssigkeiten von ihrer Orientierung und somit der aktiven katalytischen Oberfläche abhängig ist, könnte herausgefunden werden, ob Perchlorsäure den idealen Bedingungen der IL entspricht, oder die katalytische Aktivität im alkalischen Bereich verbessert werden könnte.

Nachdem die Potential- und Elektrolytenabhängigkeit beider ionischer Flüssigkeiten untersucht wird, könnte das System einer Niedertemperaturbrennstoffzelle nachgeahmt werden. Dafür könnte eine dünne Schicht Platin auf eine Goldelektrode abgeschieden und das verwendete SCILL System aus der TU Darmstadt imitiert werden.

6. Experimentelles

Im nachfolgenden Kapitel werden die verwendeten Materialien, die Synthesen der ionischen Flüssigkeiten und ihre Charakterisierungen beschrieben.

6.1 Materialien

Alle gekauften Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Sowohl für die Reinigung als auch für die Verdünnung der Lösungen wurde Milli-Q Wasser (Widerstand über 18 M Ω /cm) verwendet. 70 %-ige Perchlorsäure (99,999% Reinheit CAS Nummer 7601-90-3) wurde bei Merck gekauft. Die ionischen Flüssigkeiten [BMIM]NTf₂ und [DMIM]NTf₂ wurden vom Arbeitskreis Etzold der Technischen Universität Darmstadt bereitgestellt und die ionische Flüssigkeit [BMIM]NTf₂ (99+% Reinheit CAS Nummer 174899-83-3) wurde zusätzlich bei Merck bestellt.

6.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Folgende Synthese wurde an der TU in Darmstadt von Herrn Danisman durchgeführt. Zur Synthese von [BMIM]NTf₂ wurde ein Rundkolben mit einem Rückflusskühler verwendet. 1-Brombutan (17,1 g; 0,125 mol) wurde innerhalb von einer Stunde in 1-Methylimidazol (10,3 g; 0,125 mol) in Acetonitril (40 mL) hinzugegeben. Dabei wurde die Temperatur unter 5°C gehalten. Danach wurde die Temperatur graduell auf 50°C für fünf Stunden erhöht. Die Reaktion war nach 18 h bei 70°C beendet. [BMIM]Br wurde erhalten und das Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Der Anionenaustausch wurde durch langsame Zugabe der wässrigen LiNTf₂-Lösung (0,037 mol) zu einer wässrigen [BMIM]Br-Lösung (0,037 mol) erhalten. Die erhaltene ionische Flüssigkeit wurde durch die Abtrennung der viskosen organischen Phase von der wässrigen Phase erhalten. Die ionische Flüssigkeit wurde solange mit Milli-Q Wasser gewaschen, bis der Nachweis mit AgNO₃ negativ war. Die ionische Flüssigkeit wurde 24 Stunden lang unter Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.⁸

Mit Unterstützung von Herrn Danisman wurde das gleiche Verfahren zur Synthese von [DMIM]NTf₂ an der TU in Darmstadt durchgeführt. Statt 1-Brombutan wurde 1-Bromdecan (27,7 g; 0,125 mol) verwendet. Die wässrige [DMIM]Br (0,026 mol) Lösung wurde mit Li[NTf₂] (0,026 mol) umgesetzt.⁸

6.3 Probenvorbereitung

Bei der Probenvorbereitung mussten Kontaminierungen und Verunreinigungen vermieden werden, da mit Hilfe von SERS einzelne Moleküle detektiert werden können und etwaige Kontaminationen somit Ergebnisse verfälschen könnten. Um Kontaminationen zu vermeiden, wurden alle verwendeten Glasgeräte vor jeder Benutzung in HNO_3 ($\geq 65\%$ CAS Nummer 7697-37-2) drei Stunden lang ausgekocht. Danach wurden die Glasgeräte mit Milli-Q gewaschen und weitere drei Male 20 Minuten lang mit Milli-Q Wasser ausgekocht. Außerdem wurden während aller Prozeduren Handschuhe getragen. Um die Elektroden zu transportieren oder zu waschen, wurden Pinzetten verwendet, die vorher jedes Mal mit einem Teflonband umwickelt wurden. In der Glaszelle für die Zyklovoltammetrie und bei der SERS-Zelle wurde größtenteils als Nebenmaterial Teflon für chemisch inerte Verschlüsse verwendet.

6.4 Elektrochemisches Anrauen der Arbeitselektrode für SERS

Zum elektrochemischen Anrauen der Au-Elektrode wurde die Vorschrift aus Quelle 44 verwendet. Nach Reinigung der zu verwendenden Glasgeräte wurde eine 0,1 M KCl Lösung, die als Elektrolyt diente, hergestellt. Dafür wurden 0,1864 g KCl (99,999%, Suprapur, CAS Nummer 7447-40-7) in 25 mL Milli-Q gelöst.

Für das Anrauen der Arbeitselektrode wurde ein 3-Elektrodenaufbau genutzt. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M KCl, SI Analytics) verwendet. Diese wurde vor der Benutzung drei Minuten lang mit Milli-Q gespült. Als Gegenelektrode wurde ein Golddraht (0,5 mm Durchmesser, Alfa Aesar, Premion, 99,9985% Metalbasis), der zunächst mit Milli-Q gespült und mit dem Bunsenbrenner für zwei Minuten erhitzt wurde, genutzt. Die Arbeitselektrode war eine Goldelektrode (EDAQ ET053-1 Golddiskelektrode, 3 mm Golddisk in einem 6 mm OD PEEK Körper), die zunächst ebenfalls mit Milli-Q gespült und mit Aluminiumoxid (Buehler Micro Polish 0,3 μm) auf einer Siliciumcarbid-scheibe poliert wurde. Nach dem Polieren wurden Rückstände sorgfältig mit Milli-Q abgewaschen. Alle Elektroden wurden an den Potentiostaten Schlumberger (SI 1286 Electrochemical Interface) angeschlossen und folgende Prozedur angewendet:

Ein Spannung von -0,3 V (Referenz: Ag/AgCl-Elektrode) wurde für 30 Sekunden an die Arbeitselektrode angelegt. Innerhalb einer Sekunde wurde die Spannung auf 1,2 V gerammt und für 1,2 Sekunden konstant gehalten. Innerhalb von 0,5 Sekunden wurde die Spannung wieder auf 0,3 V verringert und 30 Sekunden lang konstant gehalten. Der beschriebene Vorgang von Spannungserhöhung und Erniedrigung aus Abbildung 17 wurde 25 mal ausgeführt. Danach wurde die Arbeitselektrode aus dem Elektrolyten entfernt. Es war eine rötliche bis braune Schicht auf der Goldoberfläche zu sehen.

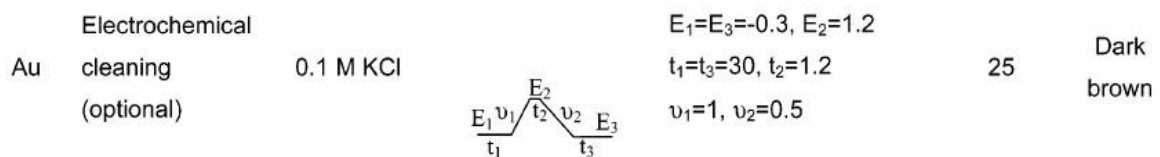


Abbildung 17 Prozedur zum Anrauen der Goldelektrode.⁴⁴

Vor Benutzung der Elektrode für SERS-Messungen wurde die Elektrode mit Milli-Q gewaschen und über Nacht in Milli-Q gelagert, um alle restliche Chloride zu entfernen. Nach Verwendung der Elektroden wurden sie mit Milli-Q gewaschen, poliert und unter Argon gelagert.

6.5 Elektrochemische Beladung der Referenzelektrode Pd/H₂

Als Referenzelektrode wurde eine wasserstoffbeladene Pd (Pd/H₂) Elektrode verwendet. Dazu wurde ein Pd-Draht (99,95%, Mateck, Durchmesser 0,25 mm) mit Milli-Q gewaschen und für drei Minuten mit dem Bunsenbrenner ausgeglüht. Danach wurde der Draht nochmals mit Milli-Q abgewaschen und in eine 0,1 M H₂SO₄ Lösung (96%, Suprapur, CAS Nummer 7664-93-9) getaucht. Als Gegenelektrode wurde ein Golddraht verwendet, der ebenfalls mit Milli-Q gewaschen und danach erhitzt wurde. Die Goldelektrode wurde in die H₂SO₄ Lösung getaucht und eine Spannung von 5 V wurde auf die Elektroden für zwei Minuten angelegt. Anschließend wurde die Spannung auf 10 V erhöht und 10 Minuten lang gehalten. Die Wasserstoffadsorption wurde durch kleine Blässchen am Pd-Draht sichtbar. Zunächst entstanden vereinzelt Bläschen am Pd-Draht und nach 10 Minuten war die Bläschenentwicklung an der Au- und Pd-Elektrode vergleichbar. Der Potentiostat wurde ausgeschaltet und der Pd-Draht mit einer Pinzette entnommen und mit Milli-Q gewaschen, um die restlichen

Säurereste zu entfernen. Danach wurde die Elektrode direkt in die SERS-Zelle eingebaut.

6.6 Instrumente

6.6.1 Senterra Ramanmikroskop

Die Aufnahmen der Ramanspektren vom Bulk wurden an einem konfokalen Ramanmikroskop (Bruker Senterra) aufgenommen. Dafür wurde ein 20x Objektiv (M Plan N) mit einem Arbeitsabstand von 12 mm und einer Transmission von über 90 % mit Lasern folgender Wellenlängen 488 nm, 532 nm und 785 nm verwendet. Die ionischen Flüssigkeiten wurden in Präzisionsküvetten aus Quarzglas Suprasil (Hellma) gefüllt. Die verwendeten Küvetten vom Typ 110-QS hatten eine Schichtdicke von 1 mm und ein Volumen von 350 μL . In jede Küvette wurden 200 μL der jeweiligen ionischen Flüssigkeit eingefüllt und die Küvetten wurden luftdicht verschlossen. Es wurde die Software *Opus 7.5D* genutzt.

6.6.2 URaman-Mikroskop

Das kommerziell erhältliche U-Raman-633TEC-Ci-Pol wurde mit der Software Usoft1.7.3 gesteuert. Bei dem verwendeten Laser lag die Wellenlänge bei 632,8 nm. Es war eine maximale Ausgangsleistung von 70 mW möglich. Als Detektor diente eine nicht gekühlte 2048 Pixel CCD Kamera.

Am URaman-Mikroskop wurden wie am Senterra nur die reinen ionischen Flüssigkeiten vermessen. Dazu wurde eine versiegelte Flusszelle gebaut. Für die Zelle wurde ein Deckglas der Dicke 1 mm (Menzel Gläser 76*26 mm) verwendet und in der Mitte ein schmaler Streifen mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband erzeugt. Auf das Klebeband wurde ein weiteres dünneres (0,13 mm) Deckglas (Menzel Gläser 24*60 mm) aufgebracht. Der untere Spalt zwischen den Deckgläsern wurde mit dem Dichtungsstoff Valap (1:1:1 Lanolin: Paraffin: Vaseline) versiegelt, 10 μL der ionischen Flüssigkeit wurden von der noch offenen Seite mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette eingeführt. Nachdem sich die ionische Flüssigkeit gleichmäßig verteilt hatte, wurde die obere Öffnung ebenfalls mit Valap versiegelt. Eine verwendete Flusszelle ist in Abbildung 18 zu sehen.

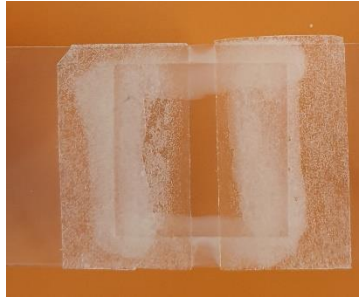


Abbildung 18 Selbstgebaute Flusszelle versiegelt mit dem Dichtungsstoff Valap.

6.6.3 SERS-Aufbau

Der verwendete Aufbau ist selbstgebaut und auf einem schwingungsgedämpften optischen Tisch (CleanTop, TMC) montiert. Als Laser wurde ein HeNe-Laser (REO LSPR-3501) mit einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet. Die maximale Leistung des Lasers lag bei 35 mW. Die eingebauten Spiegel und optischen Elemente waren vom Hersteller Thorlabs. Am Laserausgang befanden sich ein Laser Clean-Up Filter (Semrock Maxline LL-632.8-25.0M) und weitere Graufilter. Zur Kontrolle der Laserleistung wurde nach dem ersten Spiegel ein Filterrad (FW212C) genutzt. Es besaß optische Dichtefilter zwischen 0,1 und 1,3. Danach war ein dichroischer Spiegel (Semrock RazorEdge Dichroic LPD02-633RU-25, Winkel von 45°) mit einem Schnitt bei 156 cm^{-1} eingebaut. Das einfallende Licht wurde mit einem 200fachen Olympus Objektiv (Arbeitsabstand= 13,0 mm Numerische Apertur=0,62) fokussiert.

Das gestreute und das reflektierte Licht liefen den eingestrahlenen Pfad rückwärts in Richtung Detektor. Um die elastische Rayleigh-Streuung herauszufiltern, wurde ein Kantenlangpassfilter (LP02-633RE-25, Semrock) verwendet. Eine Linse und vornehmlich der Spiegel vor dem Spektrographen wurden zur Fokussierung genutzt. Der Spektrograph war von der Marke Horiba (iHR 550) und wies drei Raster (Gitter von 600, 1200 und 1800 g/mm) auf. Das Licht wurde mit dem Detektor, der eine mit Stickstoff gekühlte CCD Kamera (Horiba Symphony II) war, mit Hilfe der Gitter aufgeteilt und auf dem Detektionschip als *counts* detektiert.

Der verwendete Aufbau ist Abbildung 19 zu entnehmen.

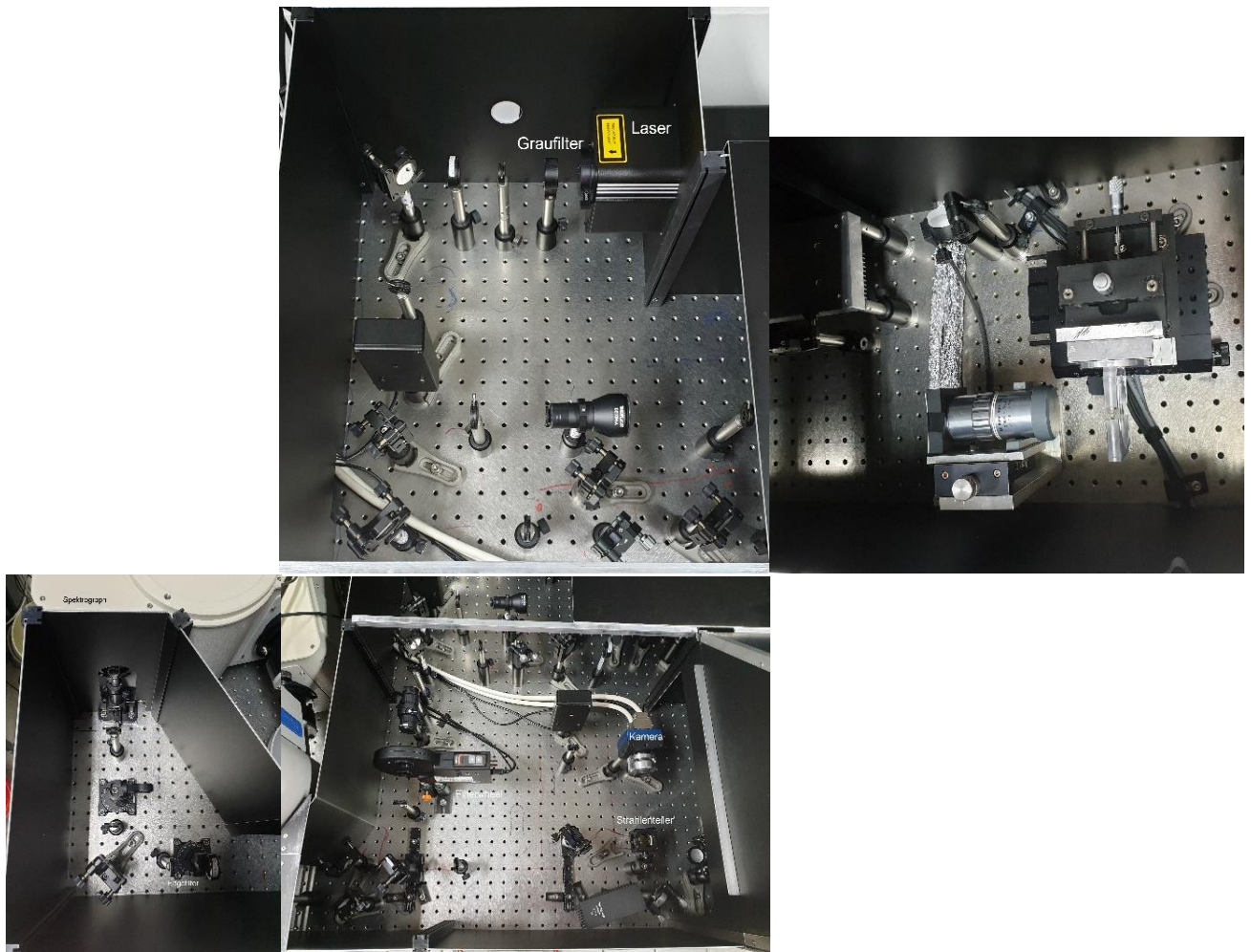


Abbildung 19 Verwendeter SERS-Aufbau.

Für die SERS-Messungen in Flüssigkeiten unter Potentialkontrolle in Argonatmosphäre wurde eine geeignete Zelle von Marc-Jan van Zadel entworfen und in der Werkstatt angefertigt. Die Skizze der SERS-Zelle ist in Abbildung 20 zu sehen.⁴⁵ In der Zelle wurde drei O-Ringe verwendet, um zu vermeiden, dass der Elektrolyt auslief. Die O-Ringe wurden kommerziell bei VOXTEC (Kalrez O-Ring) erworben.

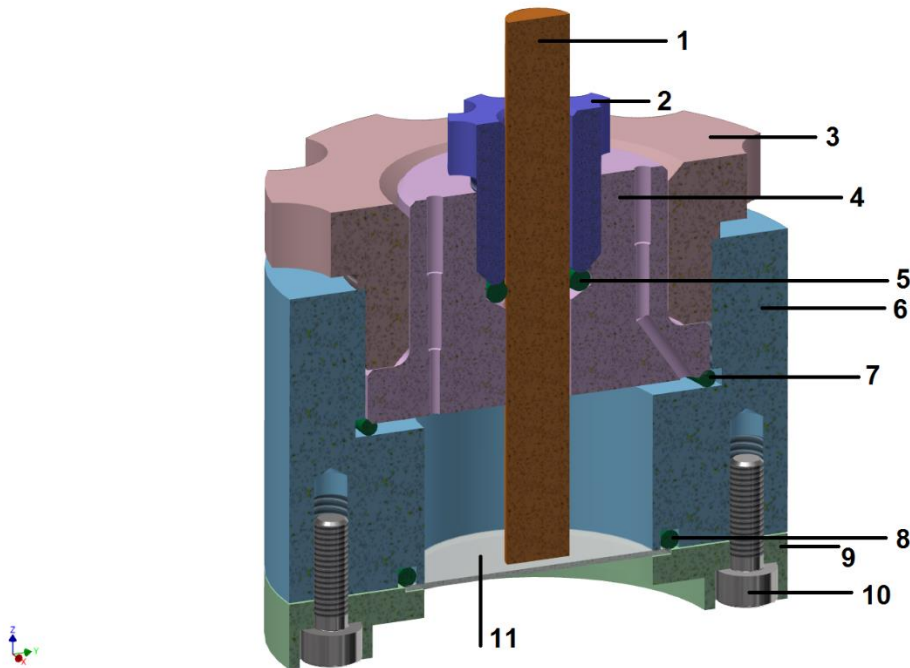


Abbildung 20 Skizze der verwendeten SERS-Zelle.⁴⁵

In Tabelle 13 sind die einzelnen Bestandteile der SERS-Zelle und das dazu verwendete Material zusammengefasst.⁴⁵

Tabelle 13 Zusammenfassung der Bestandteile der SERS-Zelle und der verwendeten Materialien.⁴⁵

Bestandteilnummer	Bestandteil	Material
1	Au Elektrode Durchmesser 6 mm	Gold
2	Klemme für Elektrode	KEL-F
3	Obere Schraube	Teflon
4	Innere Haltung	KEL-F
5	O-Ring 6x2	Kalrez 4079
6	Hauptteil	KEL-F
7	O-Ring 31x1-6	Kalrez 4079
8	O-Ring 23-52x1-78	Kalrez 4079
9	Boden	PEEK
10	Schraube M3 x 10	Edelstahl
11	Glasfenster	Quarzglas

In Abbildung 21 ist die aufgebaute und befüllte SERS-Zelle von vorne und seitlich zu sehen. Als Arbeitselektrode wurde eine Goldelektrode mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Der Golddraht war die Gegenelektrode und als Referenzelektrode diente der zuvor mit Wasserstoff beladene Pd-Draht. Die Schläuche waren zum Einfüllen des Elektrolyten notwendig.

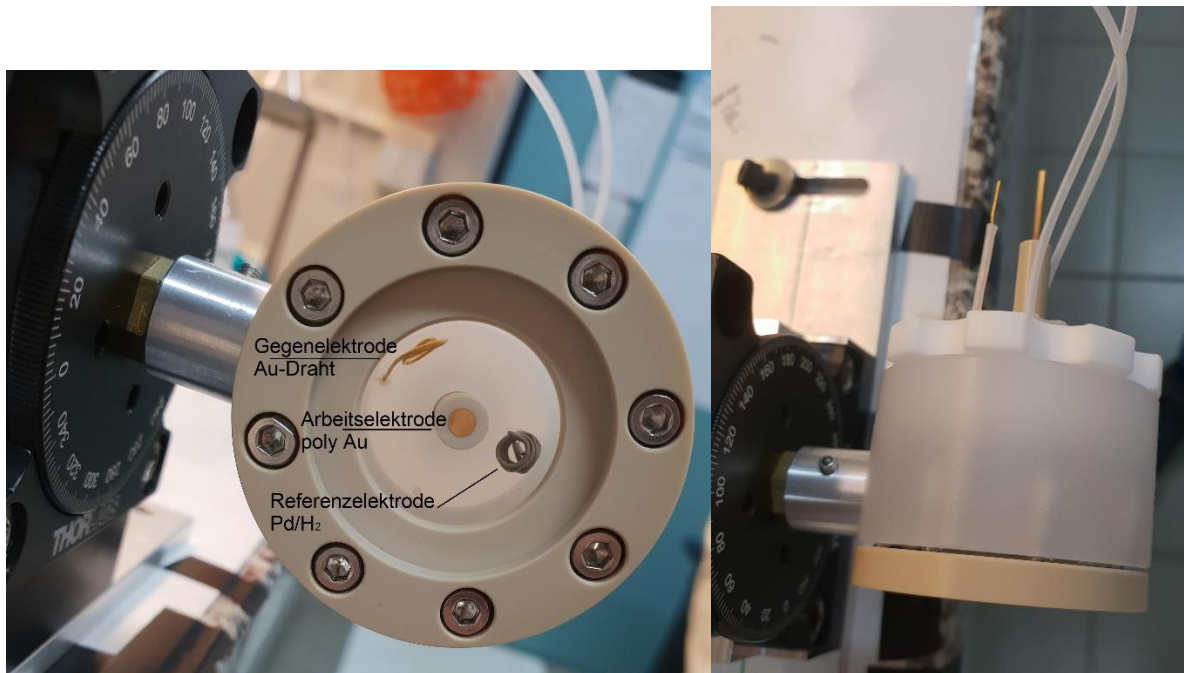


Abbildung 21 SERS-Zelle von vorne und seitlich. Au Elektrode als Arbeitselektrode, Au Draht als Gegenelektrode und Pd/H₂ als Referenzelektrode.

6.7 Stammlösungen

Zur Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten wurde zunächst jeweils die reine ionische Flüssigkeit vermessen. Für die Messungen an der Goldelektrode wurde eine 0,05 mg/mL ionische Flüssigkeitenlösung in Methanol (99,8% CAS Nummer 20864.360) verwendet. Hierzu wurde eine Verdünnungsreihe angesetzt, da sonst eine große Menge an Methanol für eine Konzentration von 0,0005 M verbraucht worden wäre. Es wurden auch niedrigere Konzentrationen (0,001 mg/mL und 0,0005 mg/mL) angesetzt, um möglichst wenige Moleküle an der Elektrodenoberfläche zu haben. Jedoch zeigten diese keine Signale und wurden nicht weiter diskutiert. Die verwendeten Verdünnungsreihen sind Tabelle 14 und Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 14 Tabelle zur Verdünnungsreihe von [BMIM]NTf₂ in MeOH.

m([BMIM]NTf₂) / mg	V([BMIM]NTf₂) / μL	V(MeOH) / mL	Eingesetzte Konzentration c_x / mL	c / mg/mL
198,98	139	20		$c_1 = 10$
		100	1 mL von c_1	$c_2 = 0,1$
		10	5 mL von c_2	$c_3 = 0,05$

Tabelle 15 Tabelle zur Verdünnungsreihe von [DMIM]NTf₂ in MeOH.

m([DMIM]NTf₂) / mg	V([DMIM]NTf₂) / μL	V(MeOH) / mL	Eingesetzte Konzentration c_x / mL	c / mg/mL
254,38	220	25		$c_1 = 10$
		100	1 mL von c_1	$c_2 = 0,1$
		10	5 mL von c_2	$c_3 = 0,05$

6.8 SERS-Substrate

Die verwendeten SERS-Substrate wurden von der Firma Silmeco erworben. Tabelle 16 listet die Eigenschaften der SERS-Substrate auf.

Tabelle 16 Eigenschaften der verwendeten SERS-Substrate der Firma Silmeco.⁴⁶

Größe	4 mm * 4 mm
Aktive Fläche	16 mm ²
Oberflächenmetall	Gold
Anregungswellenlänge	514 nm, 532 nm, 633 nm, 780-785 nm
Laserleistungsdichte	<10 W/cm ²

Der Grund für die Verwendung der SERS-Substrate war, dass der Hintergrund bei Messungen niedrig ist. SERS-Substrate die einen braunen/ bronzenen/ rötlichen Ton haben, waren mit Gold beschichtet.⁴⁶ In Abbildung 22 ist ein mit Gold beschichtetes SERS-Substrat abgebildet.

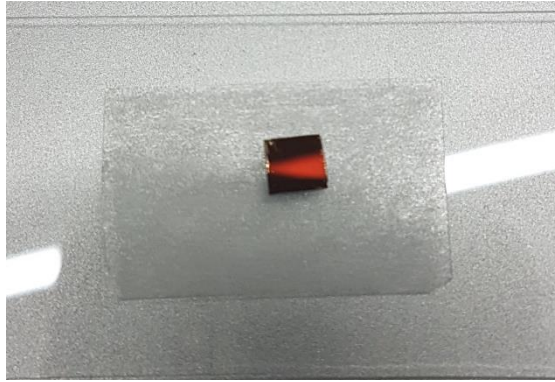


Abbildung 22 SERS-Substrat der Firma Silmeco mit Gold beschichtet.

6.9 Fitting

In diesem Abschnitt wurde an einem Beispiel erklärt wie alle Spektren ausgewertet und aufgetragen wurden. Alle Spektren wurden mit Hilfe des Programms *Igor 7.08* ausgewertet. In Abbildung 23 ist die Intensität gegen die Ramanverschiebung als Wasserfallplot dargestellt. Die Integrationszeit jedes Ramanspektrums betrug 3 Sekunden und die Laserleistung nach dem Objektiv war 0,22 mW. Der y-Offset in Abbildung 23 beträgt 400 *counts*. Aus dem Plot ist ersichtlich, dass die Signale in Argon stabil und reproduzierbar waren. Die 10 dargestellten Spektren wurden gemittelt, um das Signal-zu-Rauschverhältnis zu verbessern.

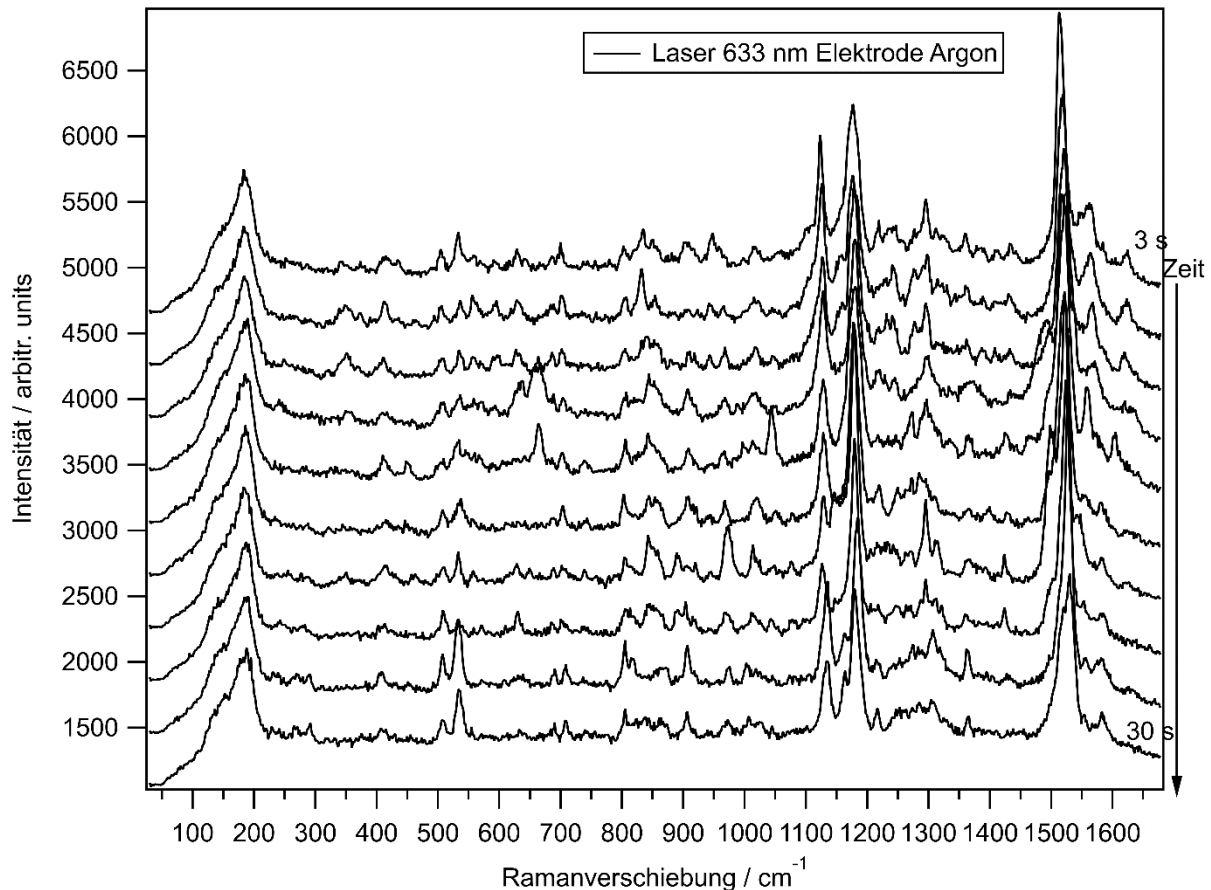


Abbildung 23 Wasserfallplot von nacheinander aufgenommenen Spektren von [DMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Argon. Es wurde dafür eine Laserwellenlänge von 633 nm verwendet.

Das gemittelte Ramanspektrum von [DMIM]NTf₂ ist Abbildung 24 zu entnehmen. Bei dem gemittelten Ramanspektrum wurde deutlich, dass der Untergrund eine tropfenähnliche Form aufwies. Diese Form ist auf Plasmonenresonanz zurückzuführen⁴⁷ und wurde vor der Spektrenanalyse entfernt. Nach der Methode von Eilers⁴⁸ wurde für den Hintergrundfit eine *asymmetric least square* Funktion verwendet. Diese ist physikalisch sinnvoll, da die Form des Plasmons abgebildet und keine willkürlich ausgewählte Funktion x -ten Grades verwendet wurde.⁴⁹ Bei der verwendeten Funktion gibt es zwei Parameter, einmal p (Asymmetrie) und λ (Glättung). Eilers berichtet, dass allgemein die Werte für p zwischen 0,001 und 0,1 und für λ zwischen 10^2 bis 10^9 gute Anpassung an die Signale liefern.⁴⁸ Mit Hilfe eines Codes⁴⁸ in Igor wurde der Hintergrundfit erstellt. Die Hintergrundfit wurde von dem gemittelten Ramanspektrum abgezogen. Das erhaltene Ramanspektrum wurde dann durch den Hintergrundfit dividiert, um das Ramanspektrum zu normieren und somit die relativen Intensitäten vergleichen zu können.

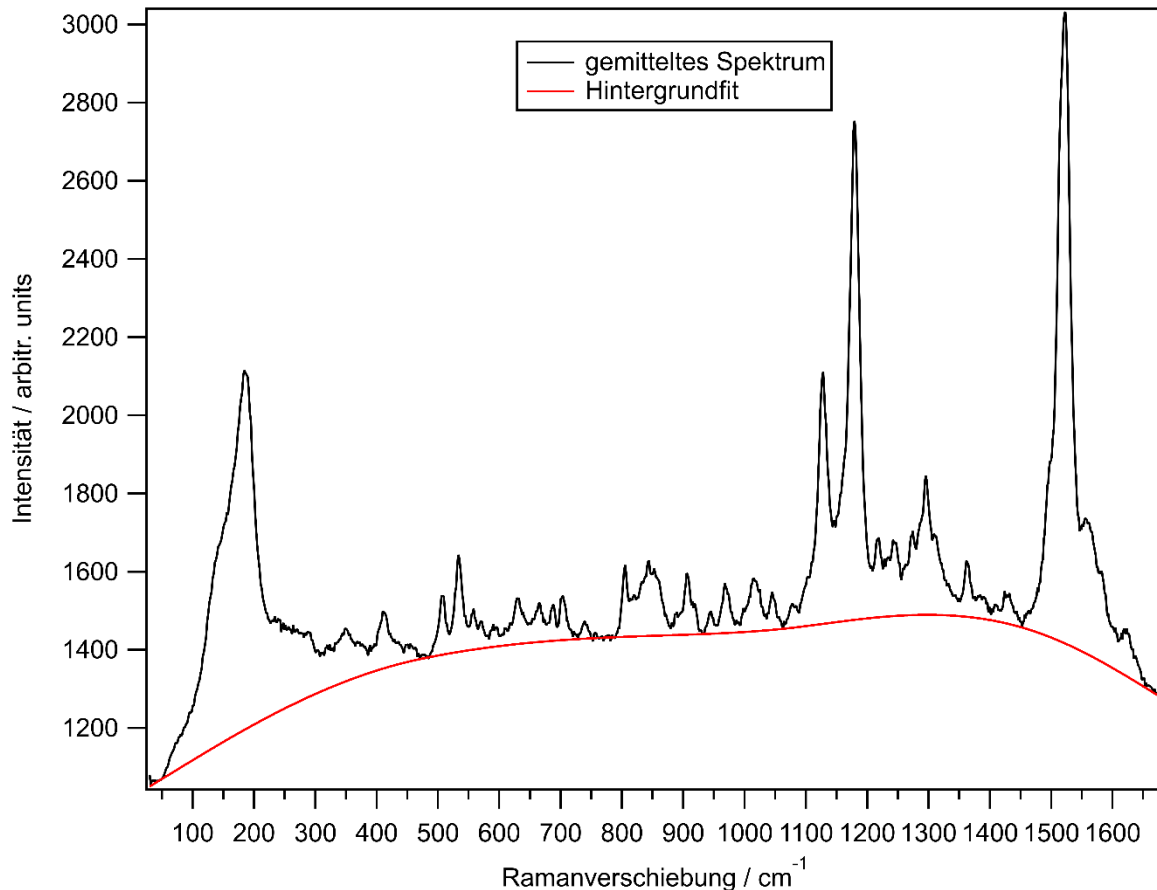


Abbildung 24 Gemitteltetes Ramanpektrum des Wasserfallplots von [DMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Argon.

Nach dem beschriebenen Vorgehen wurde das schwarz dargestellte Spektrum in Abbildung 25 der Messung von [DMIM]NTf₂ auf der Elektrode unter Argonatmosphäre erhalten. Lorentzkurven, die möglichst eine Halbwertsbreite zwischen 10 cm⁻¹ und 20 cm⁻¹ aufwiesen, wurden hinzugefügt, um die Signale zu fitten. Das Programm *Igor* zeigte nach dem Fitten die Signalpositionen an. Um den dazugehörigen Fehler zu berechnen, wurden alle Spektren der einzelnen Messtage mit gleichen Parametern ausgewertet, verglichen und der Mittelwert gebildet. Von dem Mittelwert aller Messtage wurde die Standardabweichung berechnet.

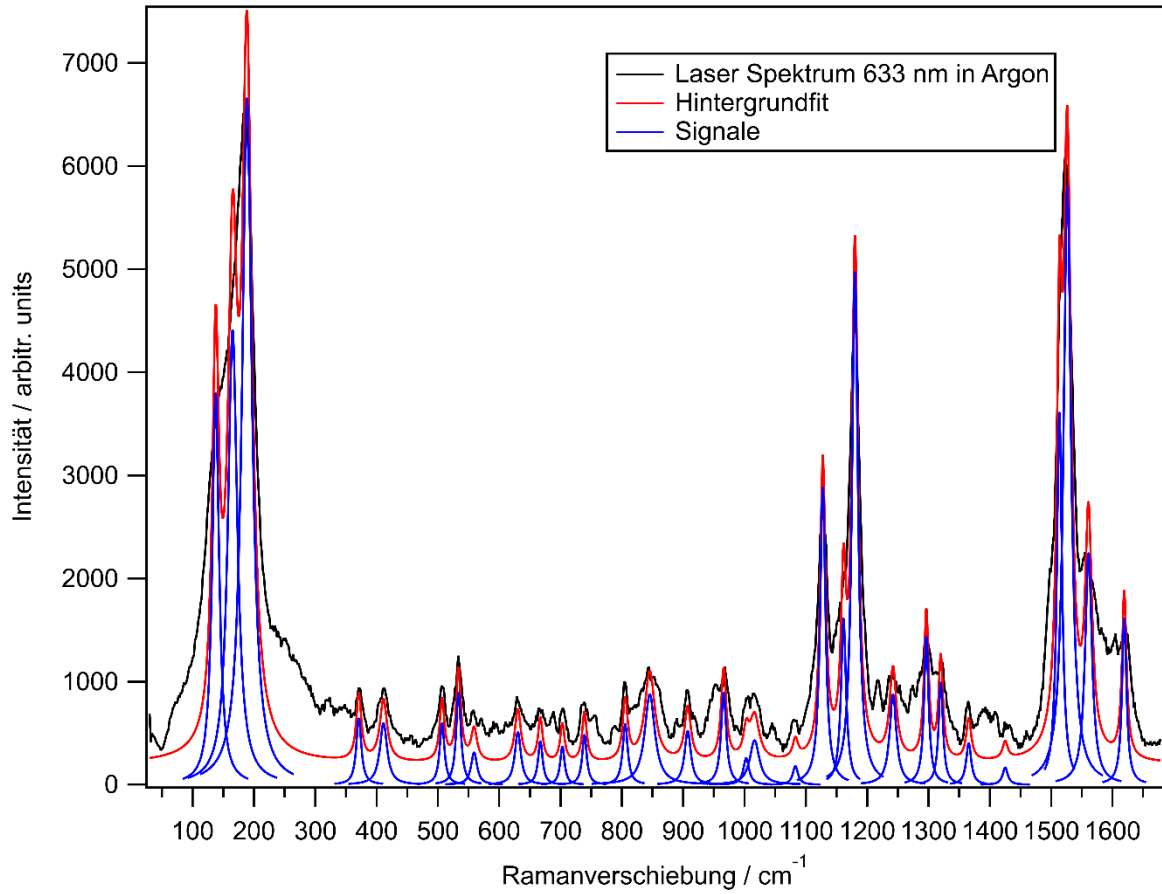


Abbildung 25 Ramanspektrum nach Korrektur und Lorentzkurven zur Bestimmung der Signalpositionen.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Mögliche Anwendungsfelder ionischer Flüssigkeiten. ¹⁸	- 9 -
Abbildung 2 Veranschaulichung zur gleichmäßigen und bevorzugten Verteilung eines Moleküls. ¹³	- 14 -
Abbildung 3 Verwendete ionische Flüssigkeiten. Links a) [BMIM]NTf ₂ rechts b) [DMIM]NTf ₂	- 16 -
Abbildung 4 Ramanspektren der Laserwellenlängen 488 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm des aus der TU Darmstadt bereitgestellten [BMIM]NTf ₂ Bulks.	- 17 -
Abbildung 5 Zuordnung möglicher Ramanschwingungen des [BMIM]NTf ₂ Bulks aus Tabelle 3.....	- 19 -
Abbildung 6 Bulk im Vergleich zum SERS-Substrat des [BMIM]NTf ₂ bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.	- 21 -
Abbildung 7 Bulk Messung im Vergleich zur Elektrode in Argon und in Wasser mit 80 µL der 1 M [BMIM]NTf ₂ in MeOH bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.....	- 24 -
Abbildung 8 Umorientierung der ionischen Flüssigkeit an der Goldelektrode in Argon (a) und in Wasser (b). In Wasser kommt es zu einer Doppelschichtausbildung der Kationen. ⁸ Der lange Strich am Kation [BMIM] ⁺ soll die Butylgruppe am Imidazolring andeuten, der kurze Strich die Methylgruppe.	- 26 -
Abbildung 9 Gemessene Zyklovoltagramms von [BMIM]NTf ₂ in 0,1 M HClO ₄ auf einer Goldelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s. Als Referenzelektrode wurde ein H ₂ beladener Pd-Draht verwendet.	- 27 -
Abbildung 10 Elektrochemisch kontrollierte oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie von [BMIM]NTf ₂ an einer aufgerauten Goldelektrode. In der Abbildung wird zwischen dem up und down Scan unterschieden.	- 28 -
Abbildung 11 Mögliche Komprimierung der ionischen Flüssigkeit auf der Goldelektrode von einem niedrigen Potential (0,2 V links) zu einem hohen Potential (0,6 V rechts). Als Referenzelektrode wurde ein H ₂ beladener Pd-Draht verwendet... -	30 -
Abbildung 12 Ramanspektrum des [DMIM]NTf ₂ Bulks gemessen bei der Laserwellenlänge von 488 nm.	- 31 -
Abbildung 13 Ramanspektrum des [DMIM]NTf ₂ Bulks gemessen bei der Laserwellenlänge von 532 nm.	- 32 -
Abbildung 14 Ramanspektren der Laserwellenlängen 633 nm und 785 nm des aus der TU Darmstadt bereitgestellten [DMIM]NTf ₂ Bulks.....	- 33 -
Abbildung 15 Bulk im Vergleich zum SERS-Substrat des [DMIM]NTf ₂ bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.	- 36 -
Abbildung 16 Bulk Messung im Vergleich zur Elektrode in Argon und in Wasser mit 80 µL der 1 M [DMIM]NTf ₂ in MeOH bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.....	- 38 -
Abbildung 17 Prozedur zum Anrauen der Goldelektrode. ⁴⁴	- 45 -
Abbildung 18 Selbstgebaute Flusszelle versiegelt mit dem Dichtungsstoff Valap. -	47 -
Abbildung 19 Verwendeter SERS-Aufbau.	- 48 -
Abbildung 20 Skizze der verwendeten SERS-Zelle. ⁴⁵	- 49 -
Abbildung 21 SERS-Zelle von vorne und seitlich. Au Elektrode als Arbeitselektrode, Au Draht als Gegenelektrode und Pd/H ₂ als Referenzelektrode.	- 50 -
Abbildung 22 SERS-Substrat der Firma Silmeco mit Gold beschichtet.	- 52 -

Abbildung 23 Wasserfallplot von nacheinander aufgenommenen Spektren von [DMIM]NTf ₂ auf einer Goldelektrode in Argon. Es wurde dafür eine Laserwellenlänge von 633 nm verwendet.	- 53 -
Abbildung 24 Gemitteltes Ramanpektrum des Wasserfallplots von [DMIM]NTf ₂ auf einer Goldelektrode in Argon.	- 54 -
Abbildung 25 Ramanspektrum nach Korrektur und Lorenzkurven zur Bestimmung der Signalpositionen.	- 55 -
Abbildung 26 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmesung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf ₂ gemessen mit der Laserwellenlänge 488 nm.	- 63 -
Abbildung 27 Positionen und Fehler der Signale des [BMIM]NTf ₂ Bulks bei einer Wellenlänge von 488 nm.	- 63 -
Abbildung 28 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmesung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf ₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 532 nm.	- 64 -
Abbildung 29 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf ₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 532 nm.	- 64 -
Abbildung 30 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmesung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf ₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 633 nm.	- 65 -
Abbildung 31 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf ₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 633 nm.	- 65 -
Abbildung 32 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmesung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf ₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 785 nm.	- 66 -
Abbildung 33 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf ₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 785 nm.	- 66 -
Abbildung 34 Messung von [BMIM]NTf ₂ auf einem SERS-Substrat mit einer Integrationszeit von 5 s bei Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,22 mW). -	- 67 -
Abbildung 35 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf ₂ auf einem SERS-Substrat bei einer Wellenlänge von 633 nm.	- 67 -
Abbildung 36 Ramanspektrum mit Fits des käuflich erworbenen [BMIM]NTf ₂ gemessen auf einer Goldelektrode in Wasser mit der Laserwellenlänge von 633 nm. -	- 68 -
Abbildung 37 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf ₂ auf einer Goldelektrode in Wasser bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.	- 68 -
Abbildung 38 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf ₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge von 633 nm.	- 69 -
Abbildung 39 Positionen und Fehler der Signale des [DMIM]NTf ₂ Bulks bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.	- 69 -
Abbildung 40 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf ₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge von 785 nm.	- 70 -
Abbildung 41 Positionen und Fehler der Signale des [DMIM]NTf ₂ Bulks bei einer Laserwellenlänge von 785 nm.	- 70 -
Abbildung 42 Ramanspektrum von [DMIM]NTf ₂ auf SERS-Substraten 1 s Integrationszeit Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,22 mW).	- 71 -
Abbildung 43 Positionen und Fehler der Signale von [DMIM]NTf ₂ auf einem SERS-Substrat bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.	- 71 -
Abbildung 44 Ramanspektrum mit Fits des käuflich erworbenen [DMIM]NTf ₂ gemessen mit einer Goldelektrode in Argon der Laserwellenlänge 633 nm.	- 72 -

Abbildung 45 Positionen und Fehler der Signale von [DMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Argon bei einer Laserwellenlänge von 633 nm..... - 72 -
Abbildung 46 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf₂ gemessen auf einer Goldelektrode in Wasser mit der Laserwellenlänge 633 nm..... - 73 -
Abbildung 47 Positionen und Fehler der Signale von [DMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Wasser bei einer Laserwellenlänge von 633 nm - 73 -

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Verwendete Laserleistungen und Integrationszeiten der Bulk Messung von [BMIM]NTf ₂ der vier Laserwellenlängen.	- 17 -
Tabelle 2	Zusammenfassung der Signalpositionen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen des [BMIM]NTf ₂ Bulks.....	- 18 -
Tabelle 3	Zuordnung der Signalpositionen des [BMIM]NTf ₂ Bulks der Laserwellenlänge 633 nm zu den Schwingungen aus der Literatur. ¹⁹	- 19 -
Tabelle 4	Zusammenfassung der Signalposition der Messung von [BMIM]NTf ₂ auf einem SERS-Substrat und des Bulks bei der Laserwellenlängen 633 nm und möglichen der Zuordnung der Schwingungen. ^{19,39,40}	- 23 -
Tabelle 5	Zusammenfassung der Signalpositionen bei der Laserwellenlängen 633 nm des Bulks und der Goldelektrode in Argon beziehungsweise in Wasser von [BMIM]NTf ₂	- 25 -
Tabelle 6	Verwendete Einstellungen für die elektrochemisch kontrollierte Messung von [BMIM]NTf ₂ in 0,1 M Perchlorsäure. Als Referenzelektrode wurde ein H ₂ beladener Pd-Draht verwendet.	- 27 -
Tabelle 7	Verwendete Laserleistungen und Integrationszeiten der Bulk Messung von [DMIM]NTf ₂ der vier Laserwellenlängen.	- 33 -
Tabelle 8	Zusammenfassung der Signalpositionen bei unterschiedlichen Laserwellenlängen des [DMIM]NTf ₂ Bulks.....	- 34 -
Tabelle 9	Zuordnung der Signalpositionen des [DMIM]NTf ₂ Bulks der Laserwellenlänge 633 nm zu Schwingungen aus der Literatur. ¹⁹	- 35 -
Tabelle 10	Zusammenfassung der Signalposition der Messung von [DMIM]NTf ₂ auf einem SERS-Substrat und des Bulks bei der Laserwellenlängen 633 nm und der möglichen Zuordnung der Schwingungen. ^{19,40}	- 37 -
Tabelle 11	Zusammenfassung der Signalpositionen bei der Laserwellenlängen 633 nm des Bulks und der Goldelektrode in Argon beziehungsweise in Wasser.	- 39 -
Tabelle 12	Vergleich der erhaltenen Signalpositionen beider ionischer Flüssigkeiten. -	40 -
Tabelle 13	Zusammenfassung der Bestandteile der SERS-Zelle und der verwendeten Materialien. ⁴⁵	- 49 -
Tabelle 14	Tabelle zur Verdünnungsreihe von [BMIM]NTf ₂ in MeOH.....	- 51 -
Tabelle 15	Tabelle zur Verdünnungsreihe von [DMIM]NTf ₂ in MeOH.....	- 51 -
Tabelle 16	Eigenschaften der verwendeten SERS-Substrate der Firma Silmecco. ⁴⁶ -	51

9. Literaturverzeichnis

- (1) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.
- (2) Bovio, S.; Podestà, A.; Lenardi, C.; Milani, P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6600–6603.
- (3) Weingärtner, H. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.
- (4) Katayanagi, H.; Hayashi, S.; Hamaguchi, H.-o.; Nishikawa, K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 460–464.
- (5) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- (6) Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162–5168.
- (7) Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096–5100.
- (8) Zhang, G.-R.; Wolker, T.; Sandbeck, D. J. S.; Munoz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Cherevko, S.; Etzold, B. J. M. *ACS catalysis* **2018**, *8*, 8244–8254.
- (9) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic liquids in synthesis*, 2nd ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- (10) Zhang, G.-R.; Munoz, M.; Etzold, B. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2257–2261.
- (11) Schlange, A.; dos Santos, A. R.; Hasse, B.; Etzold, B. J.M.; Kunz, U.; Turek, T. *Journal of Power Sources* **2012**, *199*, 22–28.
- (12) Lehnert, W.; Grünerbel, M.; Mergel, J.; Wippermann, K.; Scharmann, H.; Kulikovskiy, A.; Hebling, C.; Wittstadt, U.; Smolinka, T.; Gülzow, E.; Schulze, M.; Kaz, T. *Themen* **2004**.
- (13) Rubahn, H.-G. *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 159–164.
- (14) Zhang, G.-R.; Munoz, M.; Etzold, B. J. M. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2015**, *7*, 3562–3570.
- (15) Watanabe, M.; Thomas, M. L.; Zhang, S.; Ueno, K.; Yasuda, T.; Dokko, K. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7190–7239.
- (16) Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3., vollständig überarbeitete Auflage; Springer Spektrum, Berlin, **2016**.
- (17) Albert, S.; Quack, M. *Nachr. Chem.* **2014**, *62*, 313–321.
- (18) Wasserscheid, P. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 52–63.
- (19) Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dölle, A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177–13184.
- (20) Martínez-Huerta, M. V.; Lázaro, M. J. *Catal. Today* **2017**, *285*, 3–12.

- (21) Hirschl, B.; Hoffmann, E. *Zukunftstechnologie Brennstoffzelle?: Diffusionsbedingungen und sozialökologische Forschungsempfehlungen unter besonderer Berücksichtigung dezentraler Energieversorgung*; IÖW, Berlin, **2003**.
- (22) Forschungszentrum Jülich **2018**.
- (23) Brandmüller, J.; Moser, H. *Einführung in die Ramanspektroskopie*; Steinkopff, Heidelberg, **1962**.
- (24) Skoog, D. A.; Leary, J. J., Eds. *Instrumentelle Analytik*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**.
- (25) Schlücker, S. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4852–4894.
- (26) Kiefer, W. Raman-Spektroskopie. In *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Haarer, D.; Spiess, H. W., Eds.; Steinkopff: Heidelberg, **1995**.
- (27) Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T.; Hesse, M.; Meier, H. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 9. Auflage; Thieme, Stuttgart, **2016**.
- (28) Holtzhauer, M., Ed. *Methoden in der Proteinanalytik*; Springer Berlin Heidelberg, **1996**.
- (29) Haarer, D.; Spiess, H. W., Eds. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*; Steinkopff, Heidelberg, **1995**.
- (30) Jin, R. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2888–2892.
- (31) Graham, D. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9513–9515.
- (32) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166.
- (33) Creighton, J. A. *Surface Science* **1983**, *124*, 209–219.
- (34) Koglin, E.; Séquaris, J.-M.; Lewinsky, H. W.; Valenta, P.; Nürnberg, H. W. *Z. Anal. Chem.* **1985**, *321*, 638–639.
- (35) Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11376–11385.
- (36) Martín Sabanés, N.; Ohto, T.; Andrienko, D.; Nagata, Y.; Domke, K. F. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2017**, *56*, 9796–9801.
- (37) Demtröder, W. *Elektrizität und Optik*, 6., überarb. u. akt. Aufl.; Springer, Berlin, **2013**.
- (38) *Methoden in der Proteinanalytik*; Springer Berlin Heidelberg, **1996**.
- (39) Schäfer, T.; Di Paolo, R. E.; Franco, R.; Crespo, J. G. *Chem. Commun. (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, 2594–2596.
- (40) Hanke, K.; Kaufmann, M.; Schwaab, G.; Havenith, M.; Wolke, C. T.; Gorlova, O.; Johnson, M. A.; Kar, B. P.; Sander, W.; Sanchez-Garcia, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8518–8529.

- (41) Domke, K. F.; Zhang, D.; Pettinger, B. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8611–8616.
- (42) Maia, F. M.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8061–8068.
- (43) Joo, J.; Uchida, T.; Cuesta, A.; Koper, M. T. M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9991–9994.
- (44) Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Wu, D.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9463–9483.
- (45) Marc-Jan van Zadel. Schriftliche Überlieferung, **2019**.
- (46) Silmeco SERSTRATE Product Sheet.
<http://www.silmeco.com/media/12317/silmeco-sers-substrates-serstrate-product-sheet.pdf>.
- (47) Alvarez-Puebla, R.; Cui, B.; Bravo-Vasquez, J.-P.; Veres, T.; Fenniri, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6720–6723.
- (48) Eilers, P. H.; Boelens H. F.M. **2005**, 1-24. Unpubl. Manuscr.
- (49) Ye, W.; Celiksoy, S.; Jakab, A.; Khmelinskaia, A.; Heermann, T.; Raso, A.; Wegner, S. V.; Rivas, G.; Schwille, P.; Ahijado-Guzmán, R.; Sönnichsen, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17901–17906.

10. Anhang

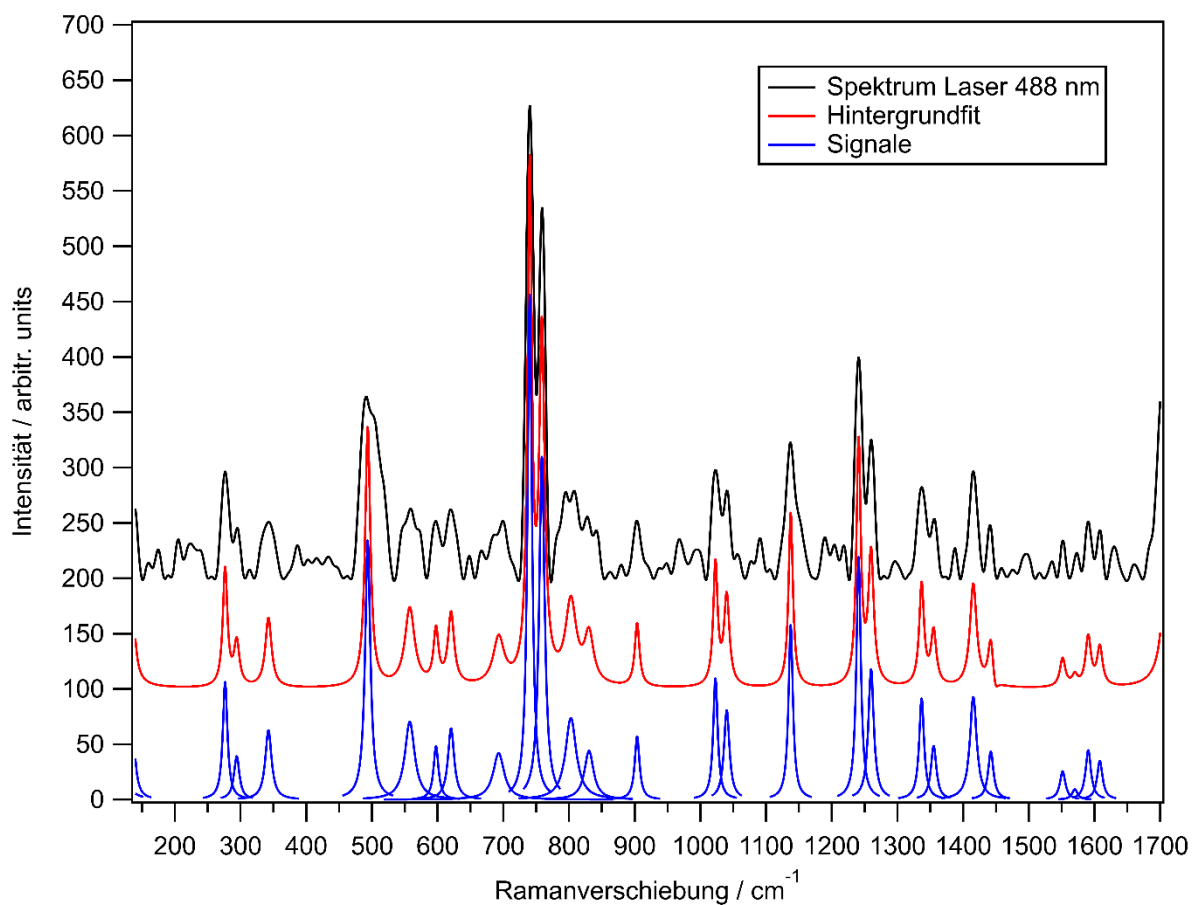


Abbildung 26 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmessung des kommerziell erworbenen $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$ gemessen mit der Laserwellenlänge 488 nm.

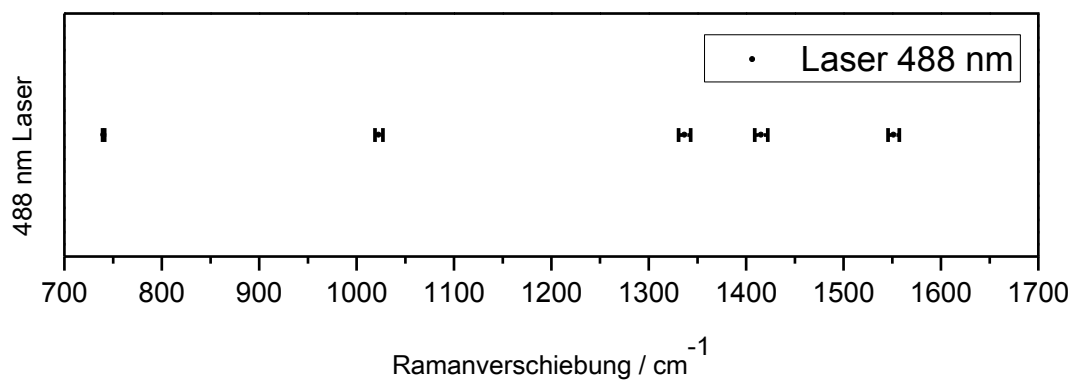


Abbildung 27 Positionen und Fehler der Signale des $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$ Bulks bei einer Wellenlänge von 488 nm.

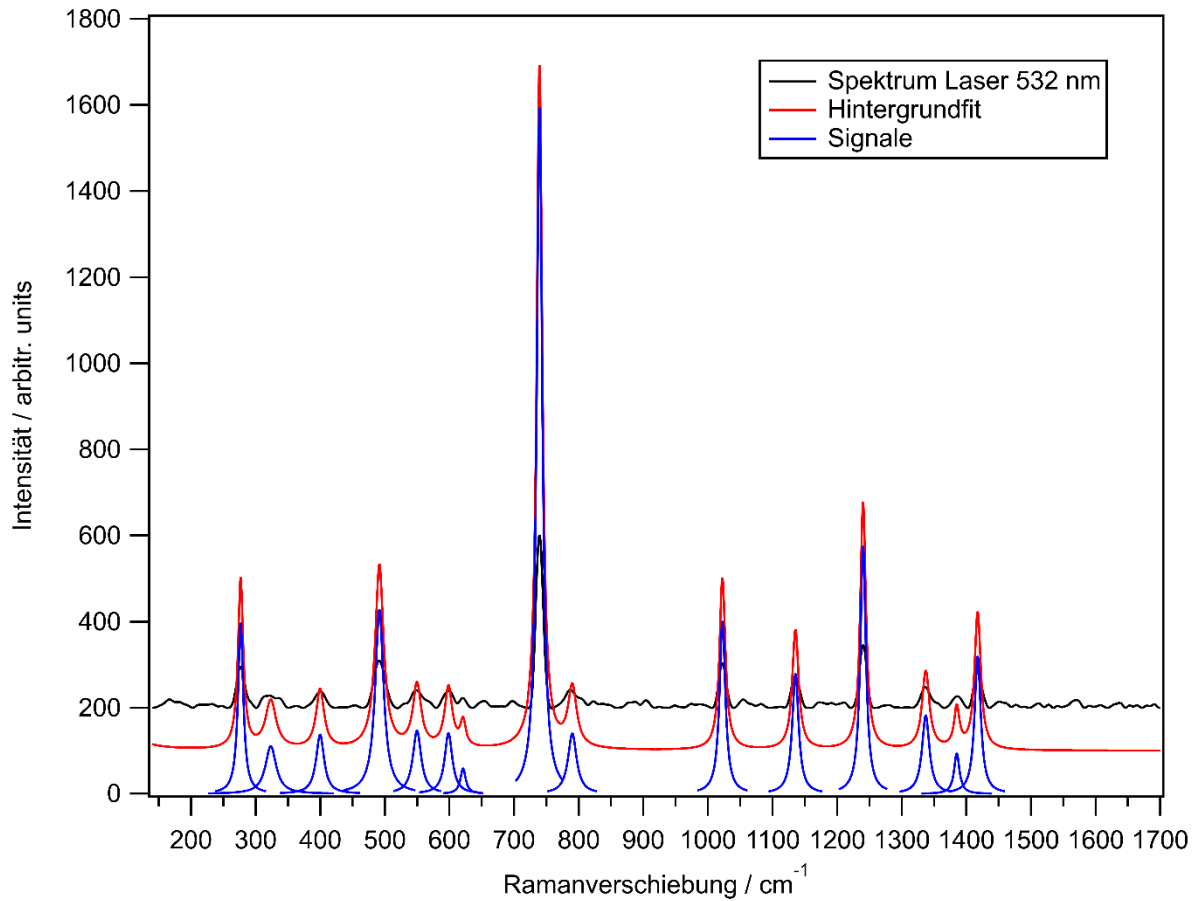


Abbildung 28 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmessung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 532 nm.

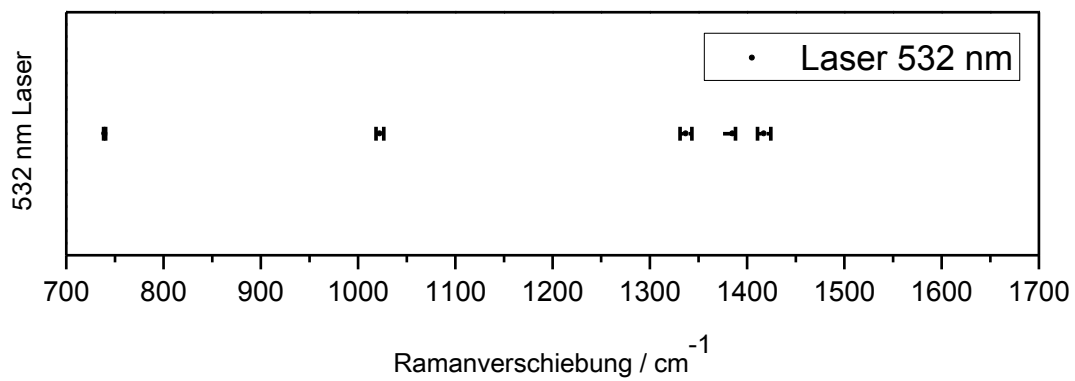


Abbildung 29 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 532 nm.

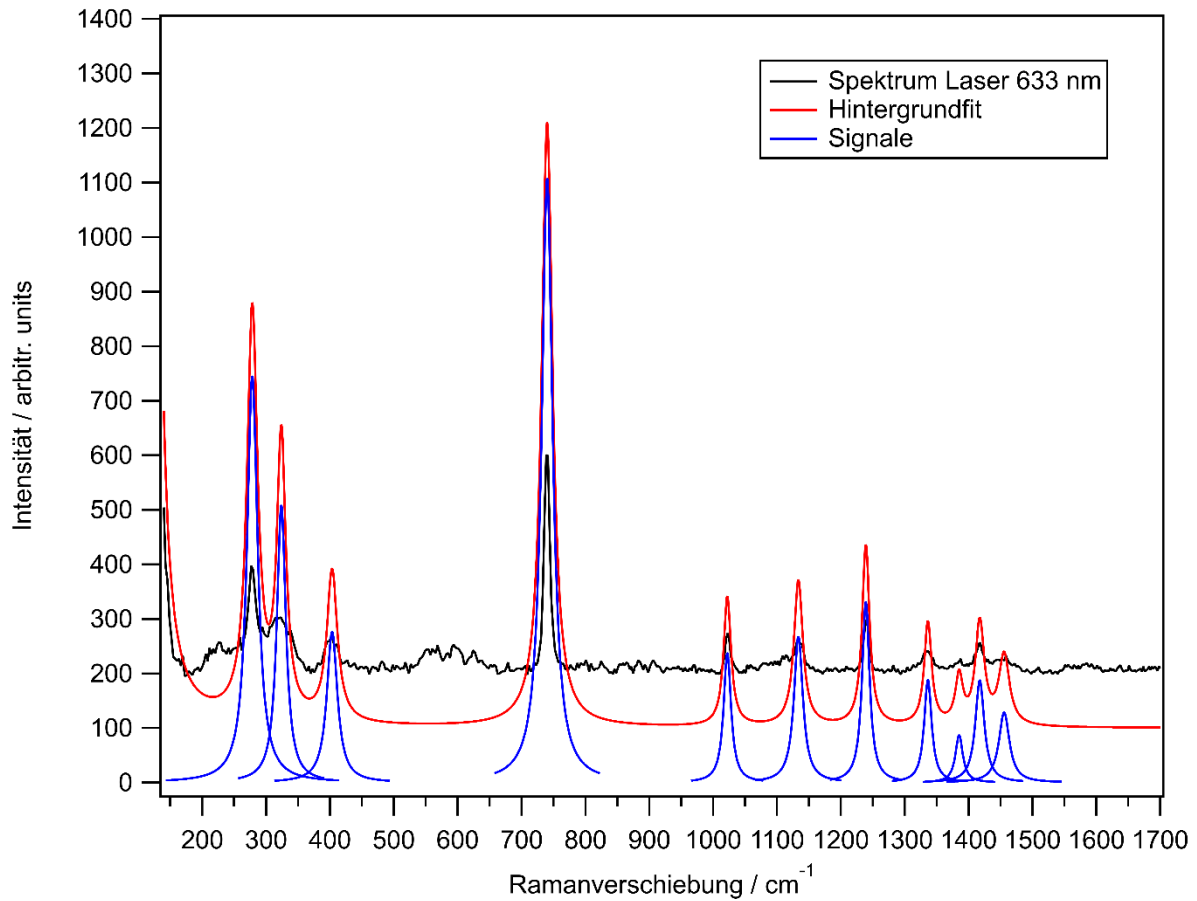


Abbildung 30 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmessung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 633 nm.

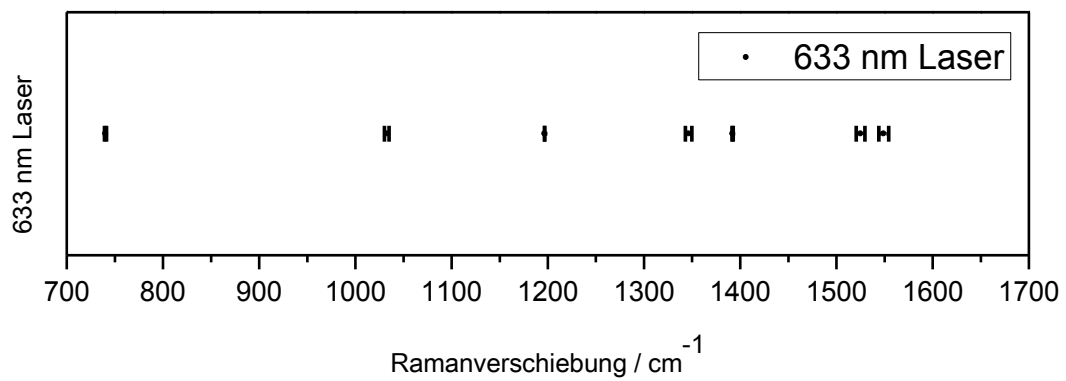


Abbildung 31 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 633 nm.

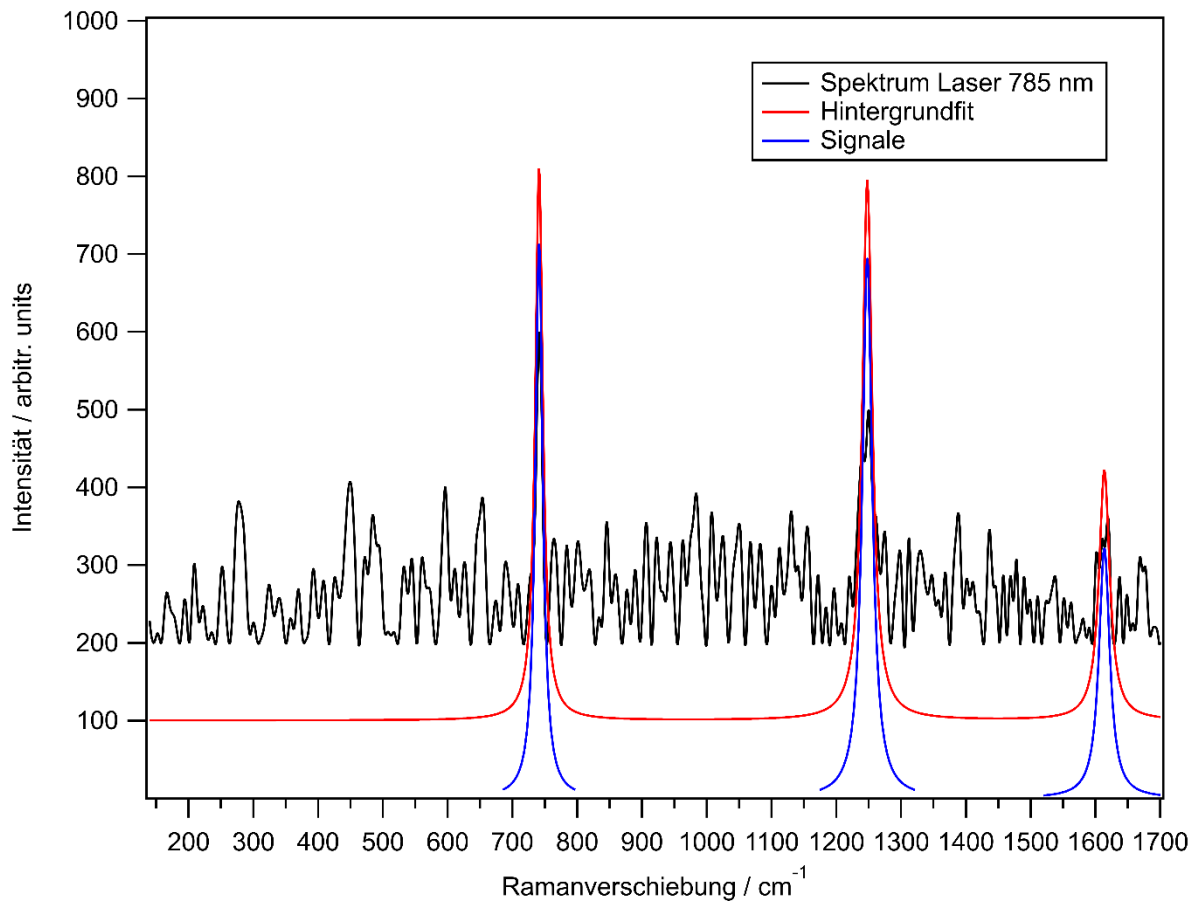


Abbildung 32 Ramanspektrum mit Fits der Bulkmessung des kommerziell erworbenen [BMIM]NTf₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge 785 nm.

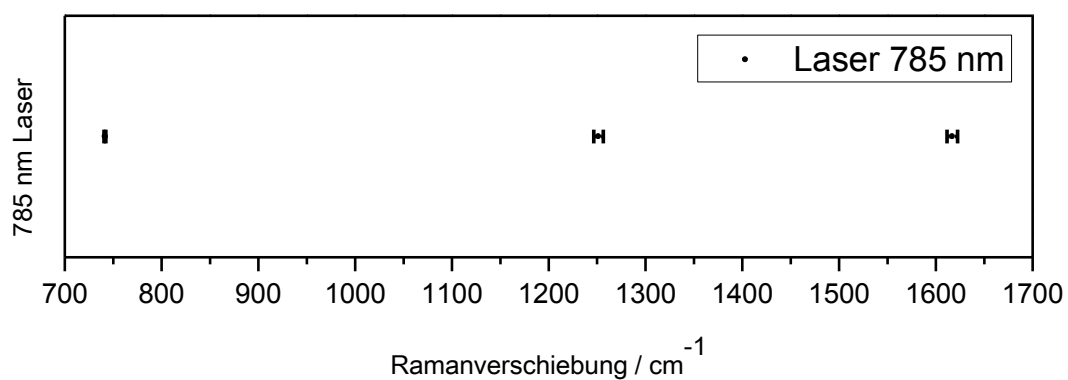


Abbildung 33 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf₂ Bulk bei einer Wellenlänge von 785 nm.

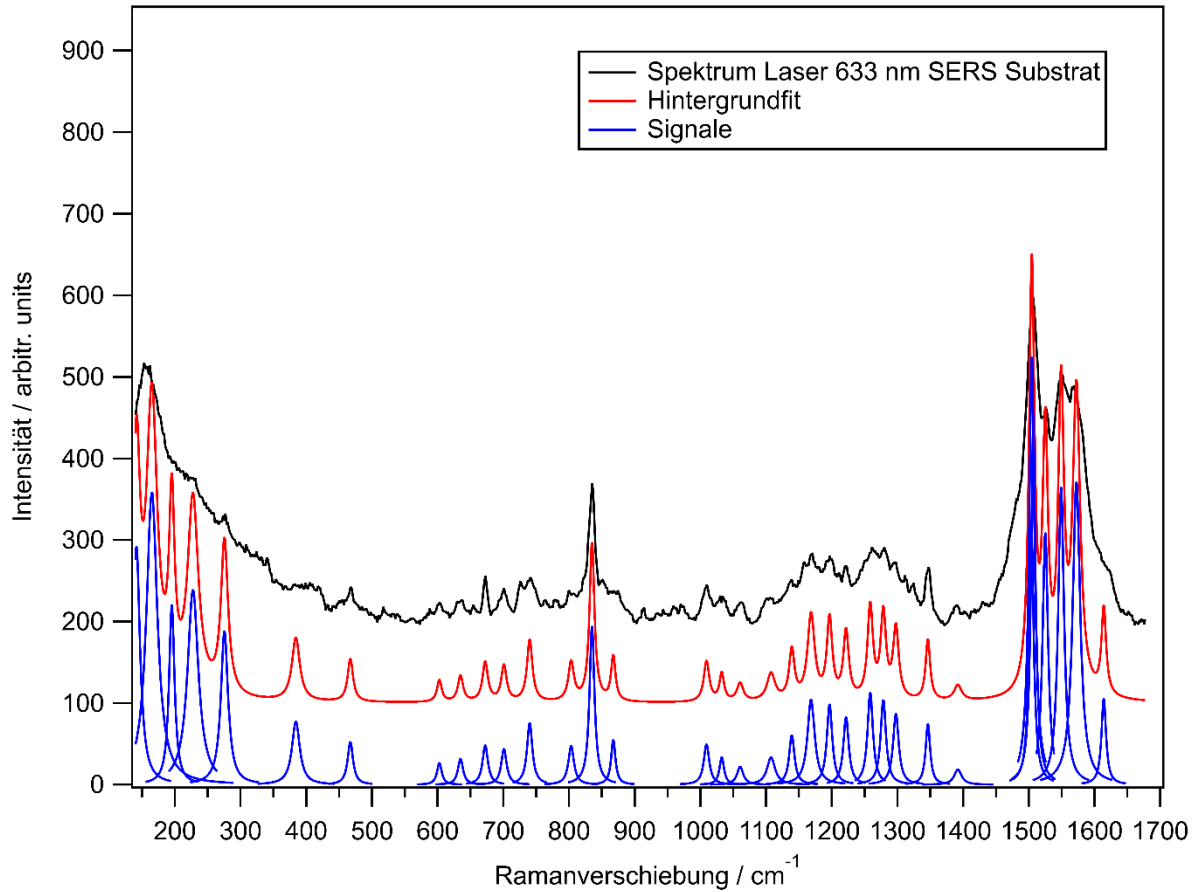


Abbildung 34 Messung von [BMIM]NTf₂ auf einem SERS-Substrat mit einer Integrationszeit von 5 s bei Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,22 mW).

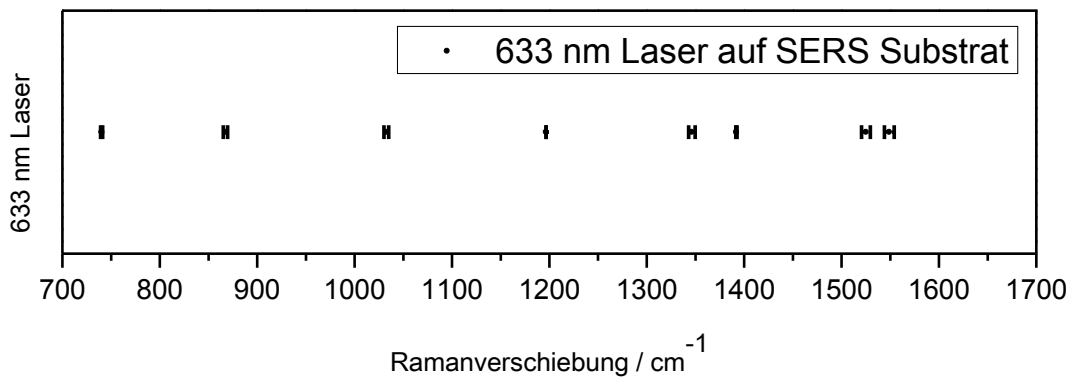


Abbildung 35 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf₂ auf einem SERS-Substrat bei einer Wellenlänge von 633 nm.

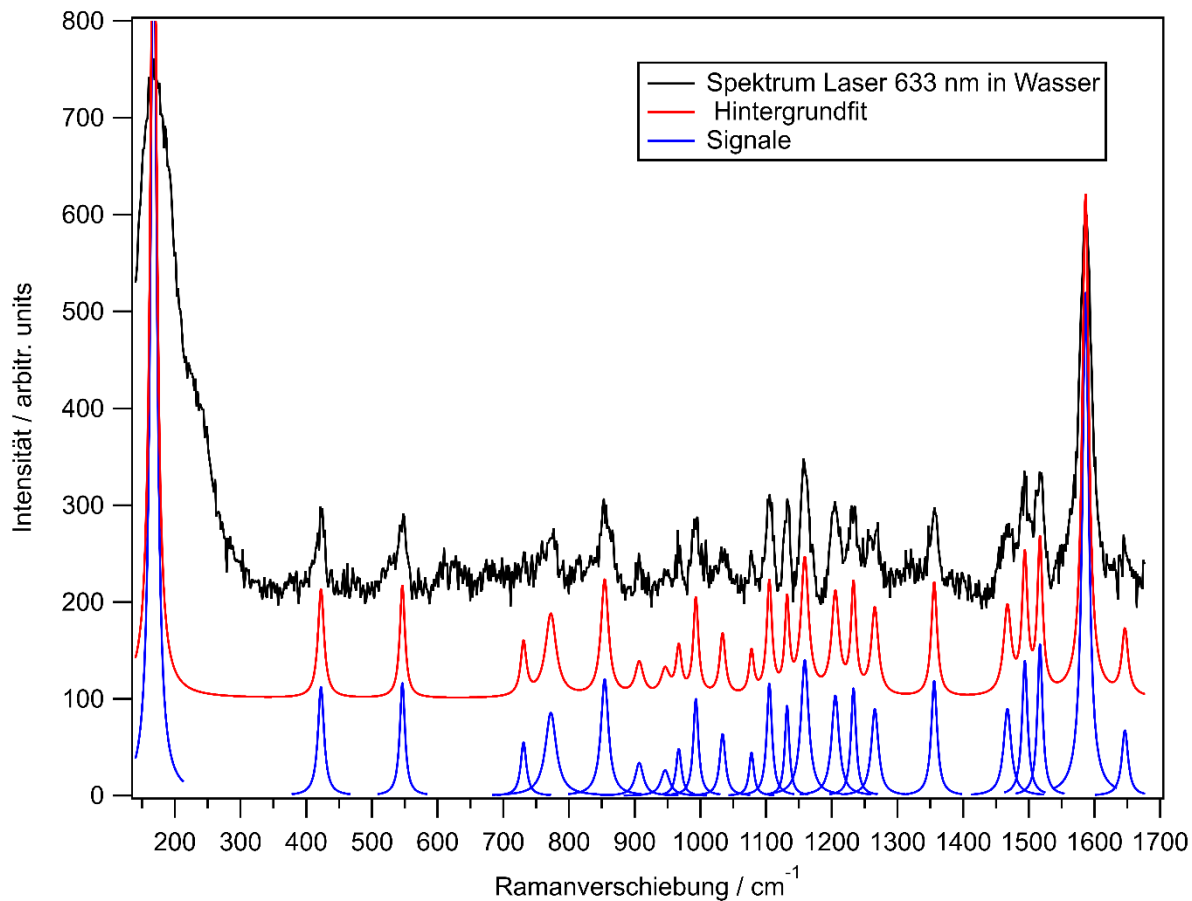


Abbildung 36 Ramanspektrum mit Fits des käuflich erworbenen [BMIM]NTf₂ gemessen auf einer Goldelektrode in Wasser mit der Laserwellenlänge von 633 nm.

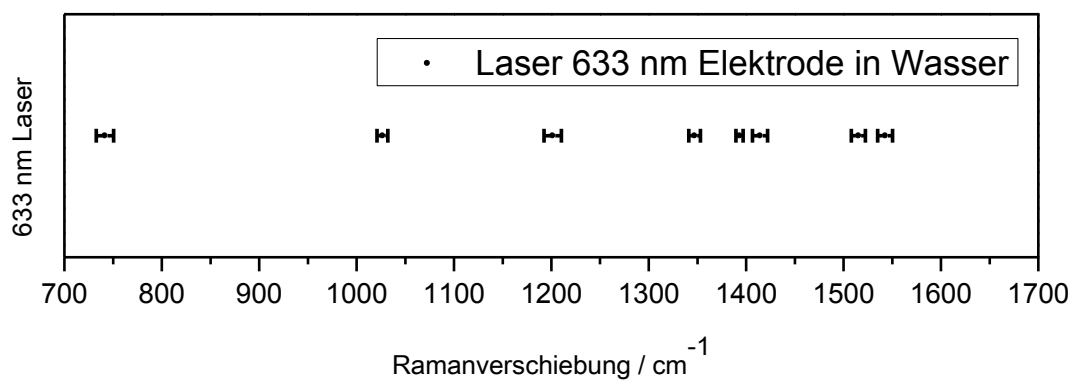


Abbildung 37 Positionen und Fehler der Signale von [BMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Wasser bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

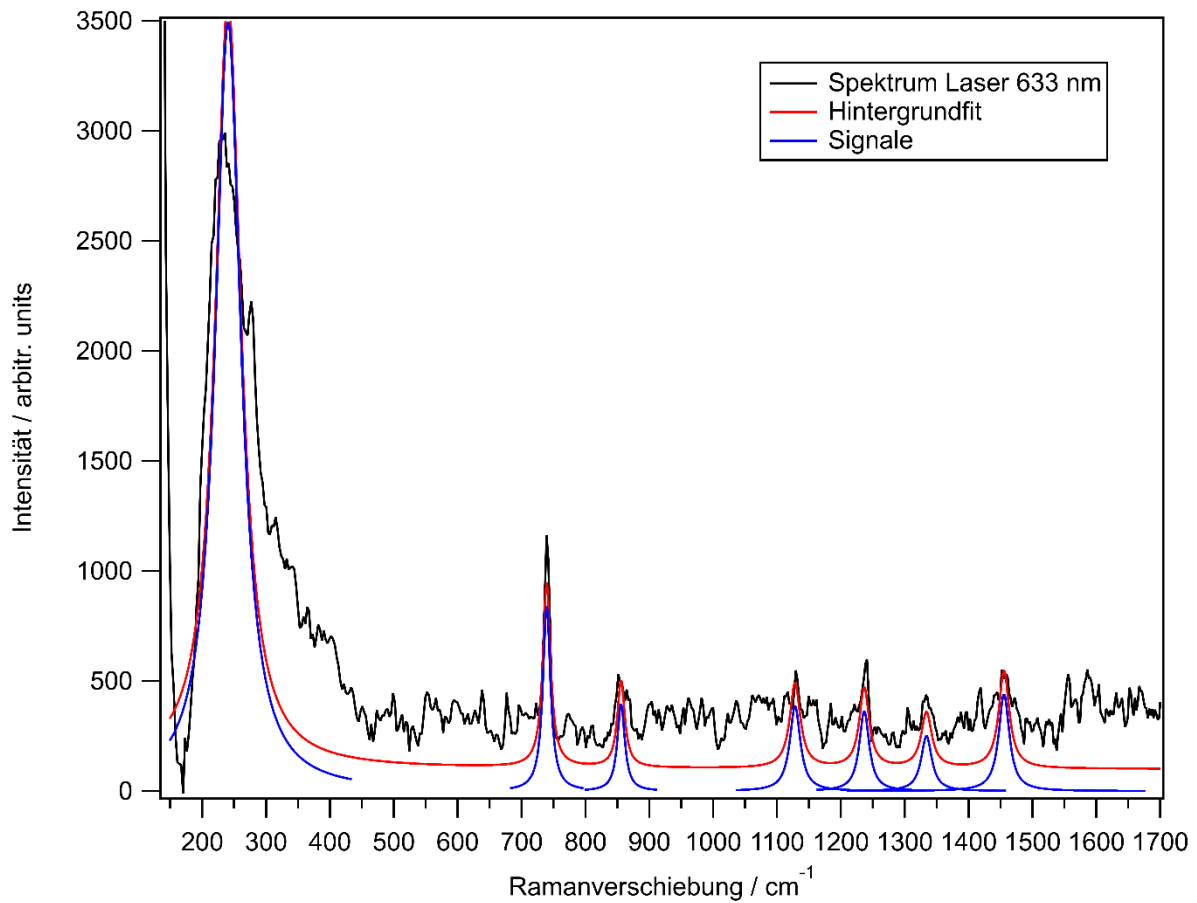


Abbildung 38 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge von 633 nm.

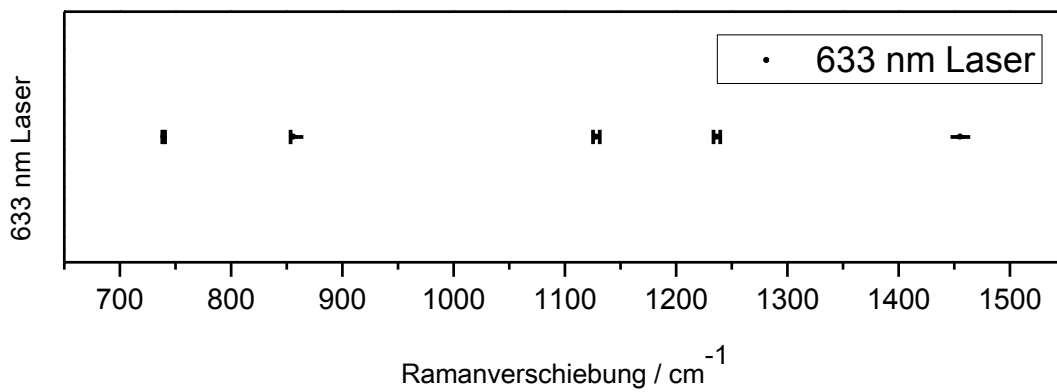


Abbildung 39 Positionen und Fehler der Signale des [DMIM]NTf₂ Bulks bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

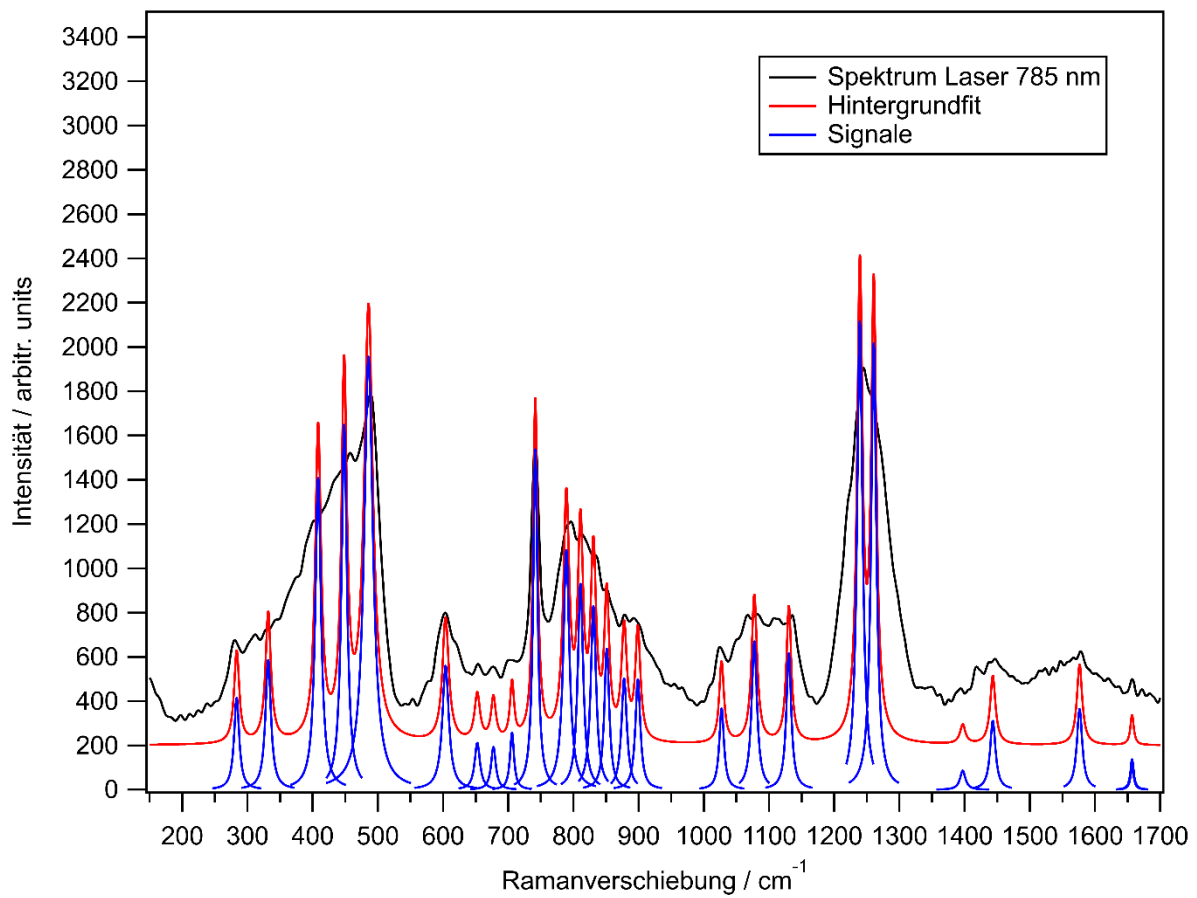


Abbildung 40 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf₂ Bulks gemessen mit der Laserwellenlänge von 785 nm.

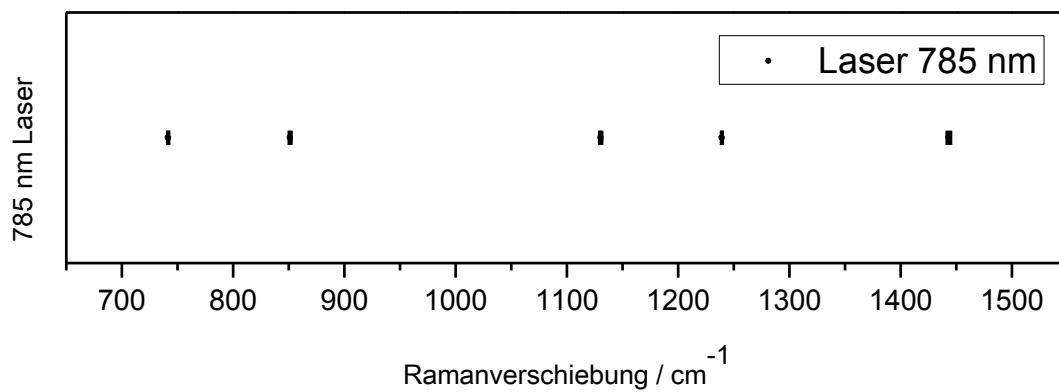


Abbildung 41 Positionen und Fehler der Signale des [DMIM]NTf₂ Bulks bei einer Laserwellenlänge von 785 nm.

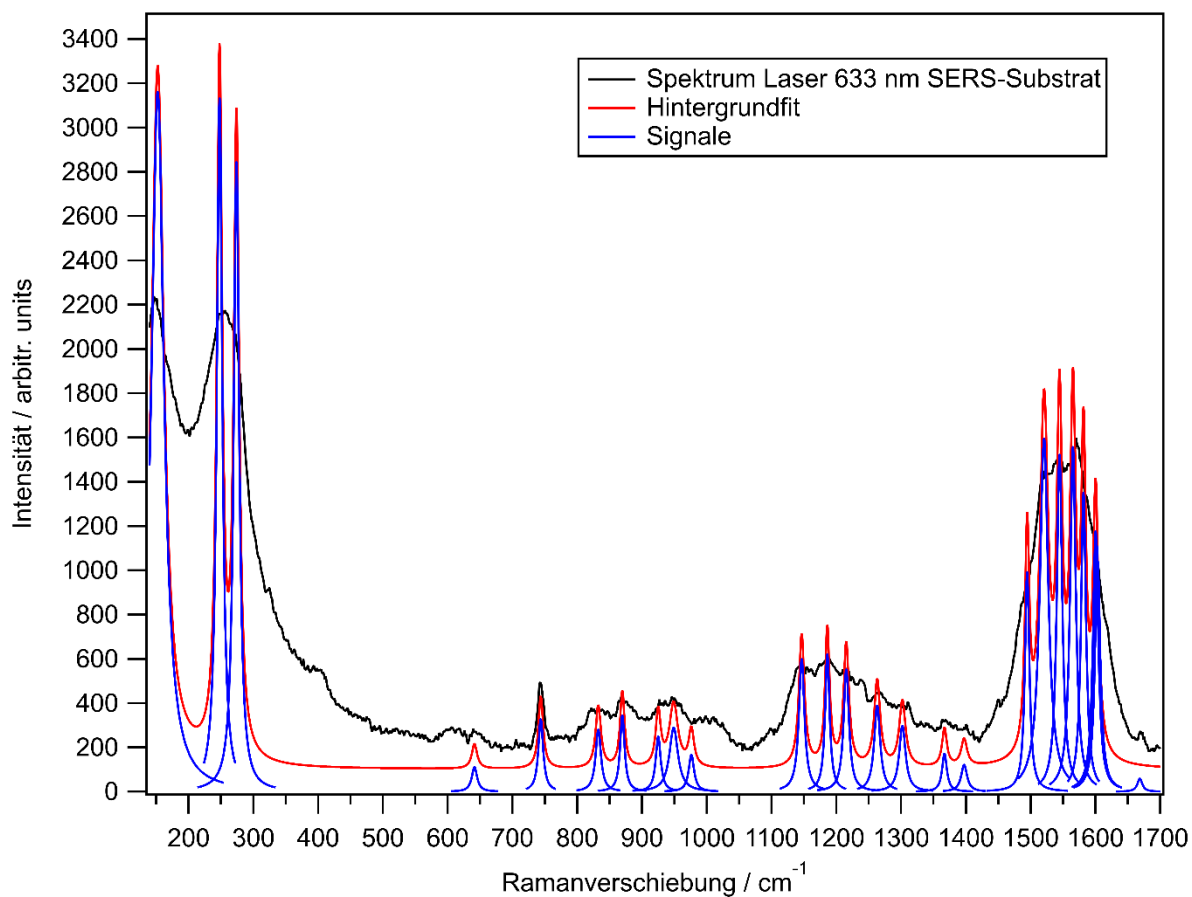


Abbildung 42 Ramanspektrum von $[DMIM]NTf_2$ auf SERS-Substraten 1 s Integrationszeit Filter 9 (Laserleistung nach dem Objektiv 0,22 mW).

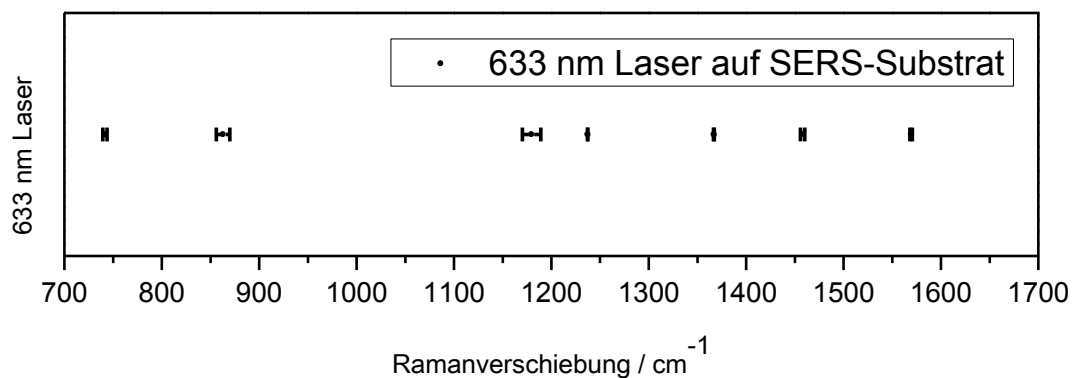


Abbildung 43 Positionen und Fehler der Signale von $[DMIM]NTf_2$ auf einem SERS-Substrat bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

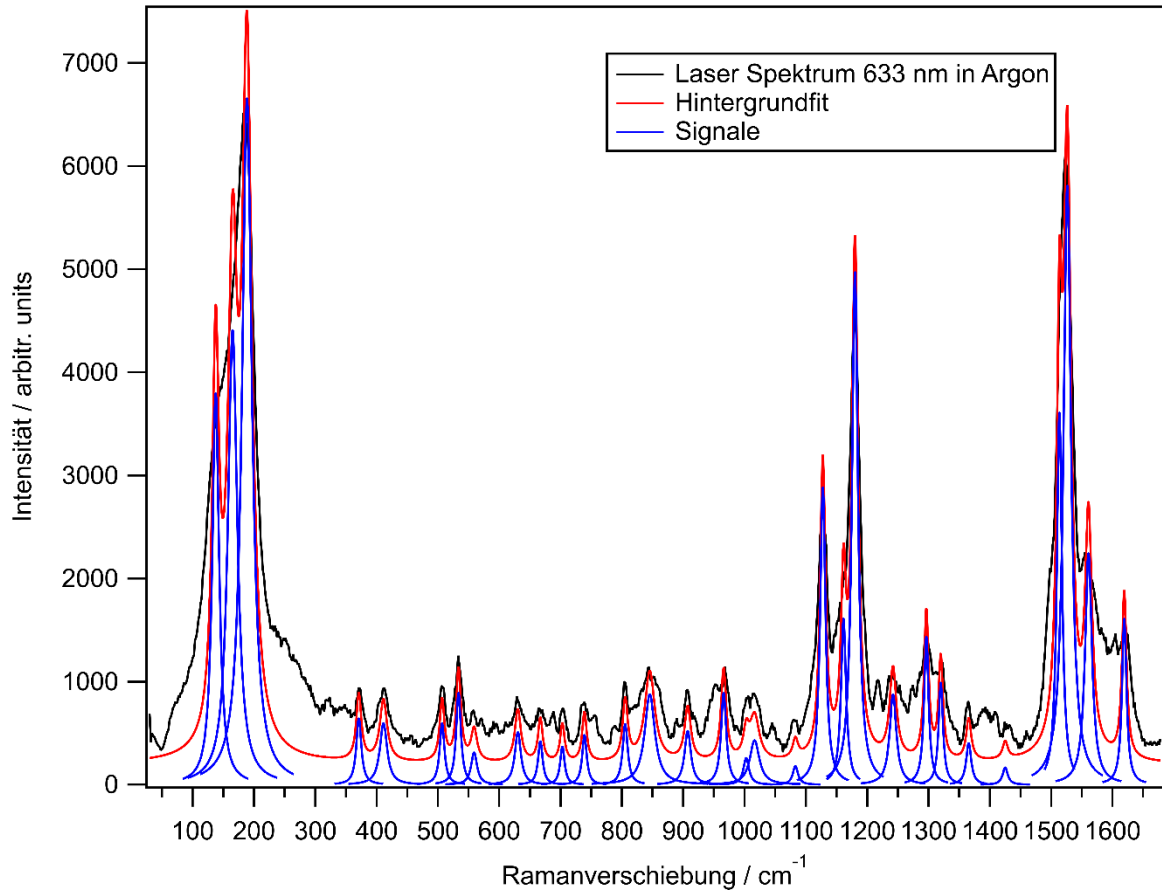


Abbildung 44 Ramanspektrum mit Fits des käuflich erworbenen $[DMIM]NTf_2$ gemessen mit einer Goldelektrode in Argon der Laserwellenlänge 633 nm.

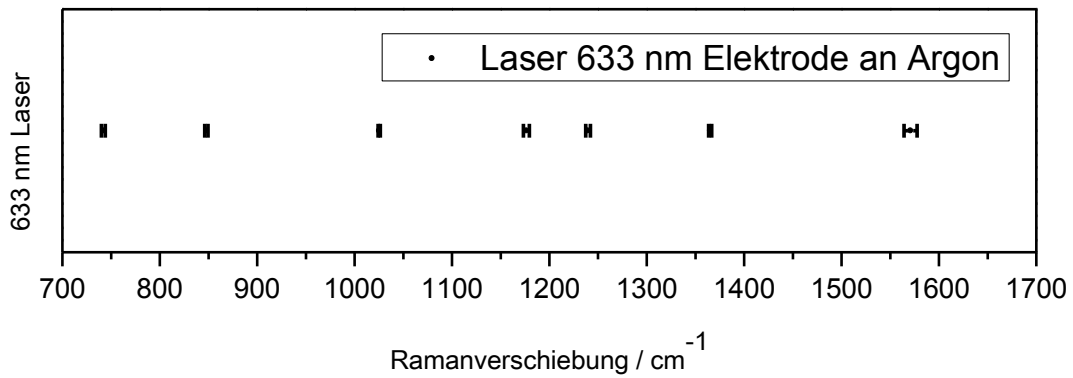


Abbildung 45 Positionen und Fehler der Signale von $[DMIM]NTf_2$ auf einer Goldelektrode in Argon bei einer Laserwellenlänge von 633 nm.

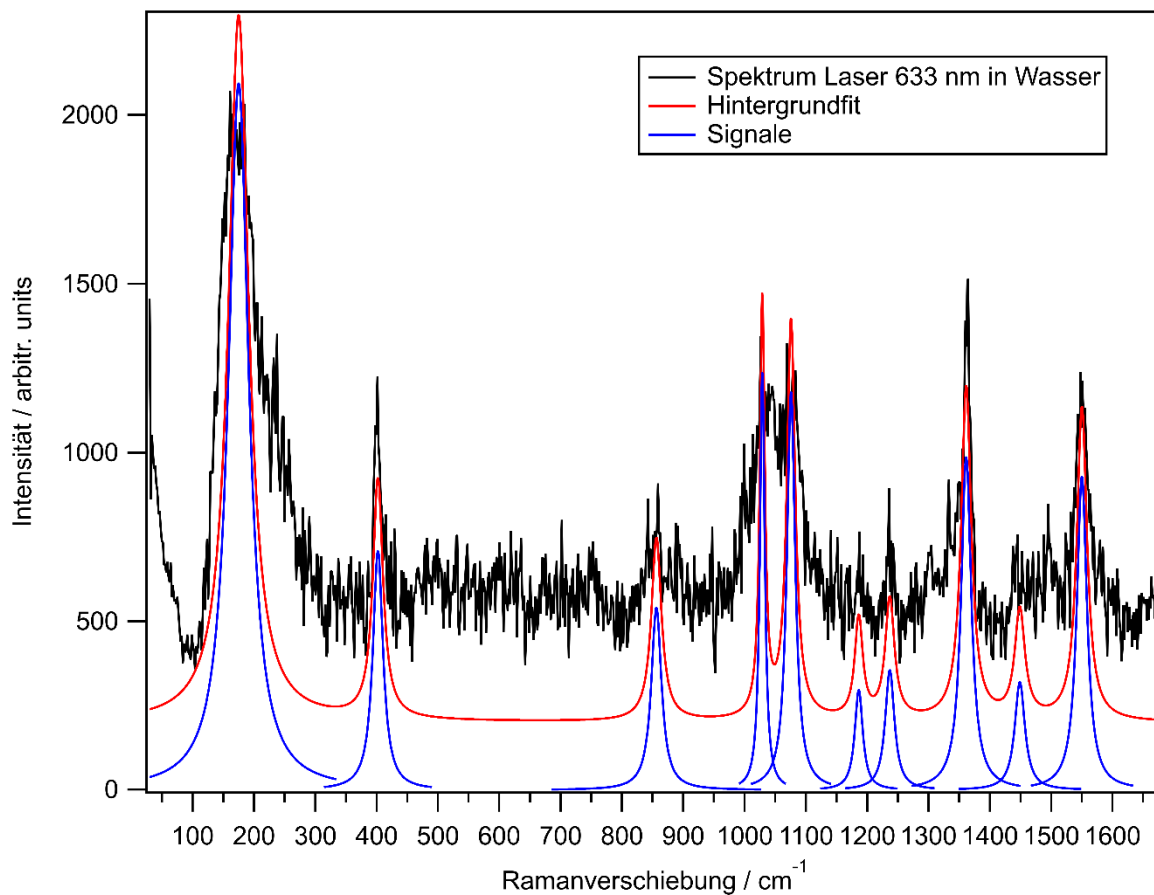


Abbildung 46 Ramanspektrum mit Fits des [DMIM]NTf₂ gemessen auf einer Goldelektrode in Wasser mit der Laserwellenlänge 633 nm.

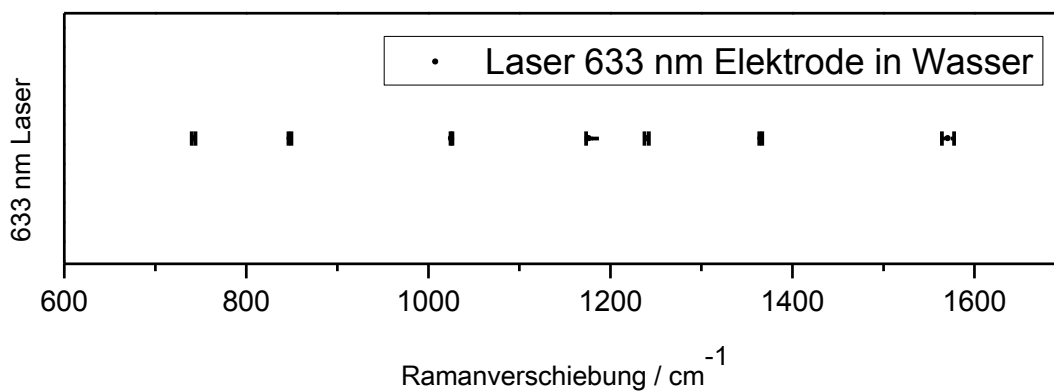


Abbildung 47 Positionen und Fehler der Signale von [DMIM]NTf₂ auf einer Goldelektrode in Wasser bei einer Laserwellenlänge von 633 nm