

**Adsorption Processes and
Spatiotemporal Pattern Formation
during Electrochemical Reactions on
Au(111) Film Electrodes**

A Surface Plasmon Resonance Study

**von
M.Sc. Yong-Jun Li
aus Hebei, China**

**im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation**

January 2003

1. Gutachterin: Prof. Dr. K. Krischer
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Tag der Disputation: 03.03.2003

Kurzfassung

In dieser Arbeit ist die Wechselwirkung organischer Monolagen, die einen kondensierten, zwei-dimensionalen Film auf Au(111)-Elektroden bilden, mit verschiedenen elektrochemischen Reaktionen untersucht worden. Dabei wurden Fragen behandelt, die aus zwei unterschiedlichen Gebieten stammen, nämlich der Elektrochemie und der Nichtlinearen Dynamik.

Mit Oberflächenplasmonen-Resonanzwinkel-Messungen (SPRA) und Cyclovoltammetrie wurde die Adsorption von Thymin, Coumarin und Kampfer an Au(111) Elektroden untersucht. Das Augenmerk lag dabei auf den Änderungen der optischen Eigenschaften der Grenzfläche, die durch einen Phasenübergang erster Ordnung, den diese Adsorbate zeigen, hervorgerufen wurden. Des Weiteren wurden die inhibierenden Eigenschaften der kondensierten Kampferschicht bezüglich unterschiedlicher elektrochemischer Reaktionen untersucht. Die Systeme Kampfer, Periodat/Au(111) und Hexacyanoferrat, Kampfer/Au(111) zeigten dabei – aus unterschiedlichen Gründen – besonders interessante Eigenschaften und wurden daher im Detail studiert.

Das Kampfer-Periodat/Au(111)-System zeigte eine S-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik. Gemäß jüngerem theoretischen Studien sollten Systeme mit einer S-förmigen Strom-Spannungs-Charakteristik eine räumliche Instabilität zeigen, die zu stationären Mustern führt. Daher wurde in diesem System die laterale Verteilung der Kampfermoleküle auf der Elektrodenoberfläche mit Oberflächenplasmonen-Mikroskopie untersucht. Tatsächlich konnten in weiten Parameterbereichen stationäre Adsorbatmuster beobachtet werden, die alle wesentlichen Eigenschaften von sogenannten Turing-Mustern besaßen. Die Untersuchungen erlaubten somit den zweifelsfreien experimentellen Nachweis der Existenz von elektrochemischen Turing-Strukturen.

Das Studium der Periodat-Reduktion an Au in Abwesenheit von Kampfer zeigte, dass dieses System eine N-förmige Strom-Spannungs-Charakteristik besitzt. Es gehört daher zu der großen Klasse elektrochemischer N-NDR-Oszillatoren und

wurde als Modell-System für Untersuchungen zum Einfluss einer negativ globalen Kopplung auf die Musterbildung in dieser Klasse von Systemen ausgewählt. Vor Beginn dieser Arbeiten war bereits bekannt, dass eine negativ globale Kopplung zu räumlichen Instabilitäten in N-NDR-Systemen führen kann, aber Untersuchungen an zweidimensionalen Elektroden waren bis dato noch nicht ausgeführt worden. Derartige Studien wurden daher im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen, wobei die raum-zeitliche Dynamik wiederum mit Oberflächenplasmonen-Mikroskopie gemessen wurde und die negativ globale Kopplung mit Hilfe einer elektronischen Schaltung mit negativer Impedanz in Serie zur Arbeitselektrode eingeführt wurde. Diese Schaltung hatte die gleiche Wirkung wie eine IR-Kompensation, die in vielen konventionellen Potentiostaten als Option eingebaut ist. Oberhalb einer bestimmten Kopplungsstärke wurde eine räumliche Symmetriebrechung in weiten Bereichen der übrigen Parameter beobachtet, die zur Ausbildung eindimensionaler stehender Wellen mit der Wellenzahl 1 führte. In kleineren Parameterbereichen wurden auch weniger symmetrische raum-zeitliche Muster gefunden. Die Hauptmerkmale der beobachteten Muster stimmen mit den in Simulationen gefundenen überein.

Die Hexacyanoferrat-Redox-Reaktion zeigte vielfältige Wechselwirkungen mit der adsorbierten Kampfer-Monoschicht, welche wegen der weit verbreiteten Anwendung dieser Reaktion bei der Charakterisierung von organischen Filmen eingehend untersucht wurden. Solange das Elektrodenpotential negativ eines Grenzwertpotentials gehalten wurde, wurde die Geschwindigkeit der Charge-Transfer-Reaktion verlangsamt, während für positivere Potentiale der Kampferfilm durch polymere Hexacyanoferrat-Adsorbate, die sich nach längerer Zeit in einen Preussisch-Blau-Film umwandeln, verdrängt wurde. Mit SPRA-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Zerstörung des Kampferfilms schon innerhalb des ersten Spannungszyklus erfolgte. Des Weiteren zeigten SPRA-Messungen in kampferfreien Elektrolyten, dass in neutralem NaClO_4 -Leitelektrolyt eine freie Au-Oberfläche in den üblicherweise benutzten Potentialbereichen schon in Gegenwart kleiner Mengen Hexacyanoferrat(II) oder Hexacyanoferrat(III) nicht existiert.

Abstract

In this thesis the interaction of organic monolayers, which form condensed two-dimensional films on Au(111) electrodes, and different electrochemical reactions was studied, addressing questions which arise from two fields, namely electrochemistry and nonlinear dynamics.

With surface plasmon resonance angle (SPRA) measurement and cyclic voltammetry, the adsorption of thymine, coumarin and camphor on Au(111) film electrodes was investigated with special focus on changes of the optical properties of the interface which are caused by a first-order phase transition that these adsorbates exhibit. Furthermore, the inhibiting properties of the condensed camphor layer on different electrochemical reactions was investigated. Among those, the systems camphor-periodate/Au(111) and hexacyanoferrate-(camphor)/Au(111) exhibited, for different reasons, particularly interesting properties and were investigated in some detail.

The camphor-periodate/Au(111) system was shown to possess an S-shaped current-potential characteristics. Motivated by recent theoretical investigations, which predict that systems with an S-shaped current-potential characteristic exhibit spatial instabilities that give rise to stationary patterns, the lateral distribution of the camphor film was examined under different reaction conditions with surface plasmon imaging (SPI). Indeed, in wide parameter ranges, stationary adsorbate patterns could be observed that possessed all properties of so-called Turing patterns. These examinations allowed the unambiguous experimental confirmation of the existence of electrochemical Turing structures.

In the absence of camphor, periodate reduction on Au(111) was found to possess an N-shaped current-potential characteristic. This system belongs thus to the large class of electrochemical N-NDR oscillators and was chosen as model system for studies on the impact of a negative global coupling on pattern formation in these systems. A negative global coupling was known to cause spatial instabilities in N-NDR systems, but studies with two-dimensional electrodes were missing. Such studies were carried out employing SPRI to obtain

the spatial resolution and a negative impedance device (NID) to introduce the negative global coupling into the system. The latter acts in the same way as the IR compensation of a conventional potentiostat does. Above a certain coupling strength, a spatial symmetry breaking was observed and in wide regions of the remaining parameters gave rise to standing waves with a wave number 1 in one spatial dimension. In smaller parameter regions less symmetric spatio-temporal patterns were found. The experiments compare favourably with simulations.

The hexacyanoferrate redox reaction exhibited a complex interaction with the adsorbed camphor monolayer, which, because of the widespread use of this reaction for the characterization of organic films, was investigated in more detail. If the electrode potential was kept negative to a threshold potential, the camphor adlayer slowed down the charge transfer rate, whereas for larger potentials the camphor film was replaced by a polymeric hexacyanoferrate adsorbate that transformed for longer reaction times to a Prussian-Blue film. SPRA measurements revealed that the destruction of the camphor film occurred within the first voltage cycle. Furthermore, SPRA measurements in solutions without camphor provided evidence that in a neutral NaClO_4 supporting electrolyte a bare Au surface does not exist in the presence of small amounts of ferri- or ferrocyanide in most of the potential ranges usually employed.

Contents

1 Introduction	9
2 Backgrounds.....	14
2.1 Activator-inhibitor systems, oscillations and Turing structures	14
2.2 Nonlinear dynamics of electrochemical systems	19
2.2.1 Electrochemical double layer and evolution equation of the electrode potential.....	20
2.2.2 NDR and instabilities in electrochemical systems	23
3 Experimental methods	30
3.1 Surface plasmon resonance measurements	30
3.1.1 Surface plasmon resonance (SPR).....	30
3.1.2 Surface plasmon resonance angle measurement (SPRA)	36
3.1.3 Surface plasmon imaging (SPI)	39
3.2 Electrochemical cell and cyclic voltammetry.....	44
3.2.1 Electrochemical cell.....	44
3.2.2 Preparation and characterization of the working electrode.....	45
3.2.3 Electrolytes	47
Summary	48
4 Systematic search for systems with S-shaped current–potential characteristics	49
4.1 Introduction.....	49
4.2 Search for an organic molecule with a good phase transition on the Au(111) film electrode.....	52
4.2.1 Thymine.....	53
4.2.2 Coumarin.....	56
4.2.3 Camphor	60
4.3 Search for a good reaction	64
4.3.1 Hexaminruthenium.....	65
4.3.2 Hexacyanoferrate reduction	66
4.3.3 Persulfate and hydrogenperoxide.....	68
4.4.4 Periodate	71
Summary	74

5 Pattern formation during periodate reduction on a Au(111) film electrode in the presence of camphor.....	75
5.1 Introduction.....	75
5.2 Results	75
5.2.1 Global dynamics.....	75
5.2.2 Spatially resolved measurements: SPI studies	79
5.3 Discussion.....	91
5.4 Summary.....	94
6 The impact of a negative global coupling on pattern formation during periodate reduction on Au(111) film electrodes.....	96
6.1 Introduction.....	96
6.2 Results	99
6.3 Discussion.....	110
6.4 Summary.....	116
7 The $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ charge transfer reaction on Au(111) revisited in the presence and absence of a two-dimensional condensed organic film	118
7.1 Introduction.....	118
7.2 Inhibition of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/4-$ charge transfer reaction through the camphor film at negative electrode potentials.....	119
7.3 Replacement of the camphor film by a polymeric hexacyanoferrate film at positive potentials.....	125
7.3.1 Cyclic voltammetry and capacitance measurements on bulk Au(111) electrodes	125
7.3.2 Surface plasmon resonance measurements on Au(111) film electrodes	131
7.4 Formation of a polymeric hexacyanoferrate adsorbate on the Au film electrode in the absence of camphor: SPRA measurements.....	134
7.5 Summary.....	141
8 Summary.....	143
References.....	148