

Kapitel 3

Experimentelle Verfahren

Im folgenden Kapitel 3.1 wird der experimentelle Aufbau des verwendeten Rastertunnelmikroskops, sowie die experimentellen Vorbereitungen für die STM-Messungen erklärt.

Die Konstruktion einer speziellen Zelle, die während der Messung ein Wechseln des Elektrolyten sowie die Zuleitung von Schutzgas erlaubt, wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Reinigung der elektrochemischen Zelle und die Vorbereitung der Elektroden wird in Kapitel 3.3 geschildert.

Der Aufbau der elektrochemischen Experimente und die Messung von Strom-Zeit-Transienten werden in Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6 dargestellt.

3.1 Das Rastertunnelmikroskop

Bei dem verwendeten Rastertunnelmikroskop handelt es sich um ein TMX 2010 Discoverer der Firma Topometrix Inc.

Im wesentlichen besteht dieses Mikroskop aus einem Meßkopf, in dem sich der Piezoscanner befindet und einer Basis, in der ein in x-, y-Richtung verschiebbarer Probenhalter eingelassen ist. Mit einem optischen Mikroskop

kann über eine eingebaute Videokamera die Probenoberfläche beobachtet werden. Die Grobannäherung der Spitze wird mittels zweier z-Justierschrauben am Meßkopf durchgeführt und über einen SW-Monitor überwacht. Es sollte darauf geachtet werden, daß die Spitze möglichst senkrecht zur Probe steht.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Über eine elektronische Steuereinheit wird die für die Ansteuerung des Piezos notwendige Hochspannung, sowie der für das Arbeiten im Elektrolyten notwendige Bipotentiostat kontrolliert. Angesteuert wird die Kontrolleinheit durch einen Pentium-Rechner (90 MHz). Ein auf diesem Computer installiertes Meß- und Auswerteprogramm erlaubt die Steuerung der Messung und die Auswertung der erhaltenen Daten.

Abbildung 3.1: Prinzipschaltbild des ECSTM. Mit einer Videokamera wird die Grobannäherung der Spitze an die Probe überwacht. Das Anlegen einer Hochspannung ($\pm U_x$, $\pm U_y$ und U_z) ermöglicht, daß die Tunnelspitze über die Probenoberfläche bewegt wird. Ein Bipotentiostat regelt das Potential zwischen Arbeitselektrode (AE), der Tunnelspitze und der Gegenelektrode (GE) solange, bis das gewünschte Sollpotential zwischen AE und GE anliegt. Die Kontrolleinheit regelt den Bipotentiostaten sowie die Hochspannungseinheit und gibt die Meßsignale an einen Pentium-PC zur Auswertung weiter.

Nach der durch die Videokamera kontrollierten Annäherung der Spitze an die Probe von Hand, steuert der Rechner die Feinannäherung mit Hilfe eines Elektromotors an einer Mikrometerschraubwelle.

Bei dem verwendeten Scanner handelt es sich um einen Piezoröhrchen-Scanner. Der maximale Verschiebungsweg liegt bei 1 μm in x-,y-Richtung und 500 nm in z-Richtung. Der Scanner wurde an einer atomar aufgelösten Abbildung der HOPG ('highly oriented pyrolytic graphite', HOPG) (x-,y-

Richtung) und den monoatomaren Stufen der Au(111)Oberfläche (z-Richtung) kalibriert.

Da sich Gebäudeschwingungen auf das Meßinstrument übertragen, ruht das Mikroskop, zusätzlich zu der Aufhängung der Basis (Messkopf und Probenstisch), an drei Viton-Ringen und auf einem schwingungsgedämpften pneumatischen Tisch (Isostation[®]) der Firma Newport. Der gesamte Aufbau steht vom Gebäude getrennt auf einem eigenen Fundament. Das Einbetten der Steuerungskabel in Sand verringert zusätzlich das Einkoppeln von Schwingungen. Eine Schaumstoffabdeckung schirmt akustische Störungen ab.

3.1.1 Herstellung der Tunnelspitzen

Die Gestalt der Tunnelspitzen ist von großer Bedeutung für die Abbildungsqualität im Rastertunnelmikroskop. Im Idealfall sollte ein Ende der Spitze aus einem Atom bestehen, um den Tunnelstrom auf eine Fläche von 0.04 \AA^2 zu lokalisieren. Es wurde eine Vielzahl von Verfahren zur Präparation der ‘optimalen‘ Spitzengeometrie entwickelt. Da die Spitze eines ECSTM meist nach jedem Experiment gewechselt werden muß, kommt der raschen, hochwertigen und reproduzierbaren Präparation eine große Bedeutung zu. Es wurde daher einige Mühe für eine dauerhaft hochwertige Produktion von Tunnelspitzen aus einem geeigneten, möglichst harten, inerten Spitzenmaterial (Pt/Ir 80/20) aufgewandt. Die folgende Abwandlung von einer bei L. Libioulle [105] beschriebenen dreistufigen Prozedur wurde erfolgreich umgesetzt.

Im ersten Schritt wurden die 0.25 mm-Drähte aus einer Pt/Ir-Legierung (80/20) in einer gesättigten CaCl_2 -Lösung mit einer sinusförmigen Wechselspannung von etwa 25 V geätzt. Zu Beginn des Ätzvorganges wurde der Draht etwa 2 mm tief in den Elektrolyten getaucht (siehe Abb. 3.2). Nach

Anlegen der Spannung fließt ein Strom von ca. 300 mA. Es wurde eine starke Gas- und rote Leuchtentwicklung beobachtet. Die speziell konstruierte Spannungsquelle, bestehend aus einem Funktionsgenerator und einem Verstärker, verursacht selbst bei dieser wechselnden Belastung keine Spannungsspitzen und ermöglicht dadurch ein gleichmäßiges Ätzen des Drahtes. Über einen Strommonitor wurde innerhalb von 5 Minuten das Abfallen des Stromes auf 0.5 mA überwacht und dann abgeschaltet. Nach dem Herausziehen aus der Lösung wiesen die hergestellten Spitzen eine Krümmung von weniger als 5 μm mit einer abgesetzten 50 μm langen Mikrospitze auf.

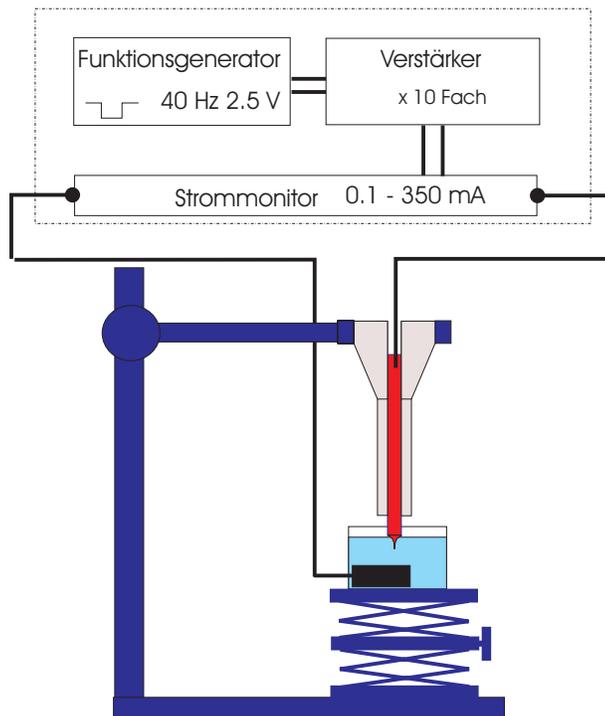


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der zum Ätzen der Pt/Ir-Tunnelspitzen verwendeten Apparatur. Die Wechselspannung von 25 V wird über einen Verstärker erzeugt und die Abnahme des Stroms mit fortschreitendem Ätzen über einen Monitor überwacht.

Im zweiten Schritt wurden die Mikrospitzen in einem abgedunkelten Raum mit einem kleinen Handbrenner ca. 1 s geglüht. Das Tempern führte zu einer Abnahme der Rauigkeit und erhöht die Güte der Spitzen. Die Oberfläche erscheint im Lichtmikroskop glatter.

In einem dritten Schritt wurden die Mikrospitzen mit der in Abb. 3.3 dargestellten Apparatur elektrochemisch präzisionspoliert. Dafür wurde eine horizontale Glaskapillare mit einer Graphitgegenelektrode verwendet. Entscheidend war, daß entstehende Gasblasen aus der Glaskapillare entweichen konnten und nicht den Elektrolyten aus dem Glas herausdrückten. Das Einfädeln der Mikrospitze (Länge 50 μm) mit einer Mikropositionierungseinheit in die senkrechte Lamelle des schwefelsauren Elektrolyten (0.1 M H_2SO_4) wurde mit einem Lichtmikroskop (10 x) überwacht. An die Spitze wurde eine positive gepulste Spannung von 15 V mit 16 μs Dauer und einer Frequenz von 4 kHz angelegt (siehe Abb. 3.3). Die Pulse sind lang genug, um eine chemische Reaktion hervorzurufen und ausreichend kurz, um eine langsame Diffusion der Metallionen in die Lösung zu ermöglichen. Um die durch diese Prozedur gebildete Oxidschicht zu entfernen, wurde an die Spitze Gleichspannung umgekehrter Polarität (-1.1 V) für 2 Minuten angelegt.

Nach dieser Vorschrift erhält man zuverlässig hochwertige Spitzen mit einem Kurvenradius von weniger als 100 Å. Anschließend erfolgt die sorgfältige Reinigung mit dreifach destilliertem Wasser.

3.1.2 Isolierung der Spitzen

Für die Isolierung der Spitzen mit Apiezon[®]-Wachs wurde der in Abb. 3.4 dargestellte Aufbau verwendet. Der Wachshalter wurde so gefertigt, daß er in einem LötKolben erhitzt werden kann. Der Halter wurde durch den LötKolben solange erhitzt, bis das Wachs, ohne abzufließen, schmilzt. Daraufhin konnte

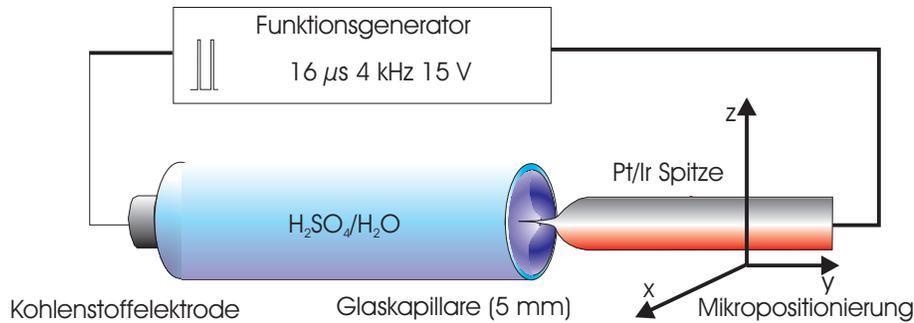


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau zum Polieren der durch das Ätzen hergestellten Mikrospitzen. Das Einführen der Spitze in die Kapillare wird mit einem optischen Mikroskop (20 x) überwacht.

eine Spitze von oben durch die Wachsschicht in den Halter gesteckt werden. Der Halter wurde heruntergezogen, bis die gesamte Spitze mit Wachs bedeckt war. Die Spitze wurde anschließend erst sehr langsam, dann schneller aus dem Wachs nach oben hinausgeschoben. Das vorderste Ende der Spitze (weniger als 10 µm) blieb auf diese Weise frei (siehe Abb. 3.5). Durch die Beschleunigung blieb am Schaft weniger Wachs zurück. Mit einer Pinzette wurde die Spitze wieder aus dem Halter herausgenommen und überschüssiges Wachs mit einem Skalpell entfernt. Die isolierten Spitzen wurden nochmals mit dreifach destilliertem Wasser gereinigt. Apiezon[®]-Wachs kontaminiert den Elektrolyten nicht. Mit auf diese Weise hergestellten Tunnelspitzen kann meist ein Bild der Rekonstruktionsreihen der Au(111)-Oberfläche sichtbar gemacht werden. Wird eine solche Spitze einige Stunden benutzt, so wird sie ‘stumpf’ und die Abbildungsqualität verschlechtert sich. Durch kurzen Kontakt mit dem Substrat kann die Spitze oft in situ ‘nachgeschärft’ werden, was jedoch viel Erfahrung erfordert.

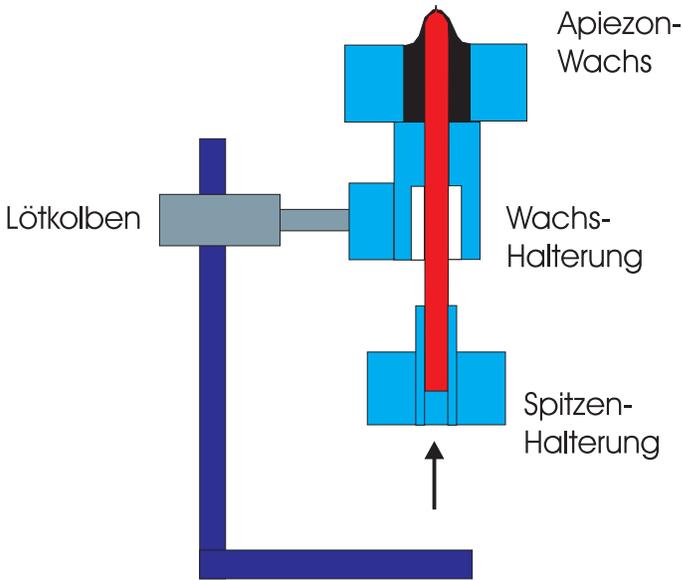


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung der zur Isolierung der Tunnelspitzen konstruierten Apparatur.



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der mit Apiezon®-Wachs isolierten Tunnelspitzen.

3.2 ECSTM-Zelle mit Elektrolytwechsellmöglichkeit und Schutzgaszuleitung

Die Konstruktion einer geeigneten elektrochemischen Zelle erforderte einige Mühe. Es wurden dazu mehrere Varianten ausprobiert. Wichtig bei der Konzeption der Zelle war, auf die leichte Reinigung der sich in Kontakt mit dem Elektrolyten befindlichen Teile zu achten und deren Herstellung aus nicht kontaminierendem und zusätzlich starken Oxidationsmitteln widerstehendem Material. Von besonderer Bedeutung ist auch die Möglichkeit der in situ-Kontrolle der Zellatmosphäre und des in situ-Austausches des Elektrolyten. Darüberhinaus sollte sich die Handhabung so einfach gestalten, daß es möglich ist, die Zelle schnell mit eingeschränkter Fingerfertigkeit (pulverfreien Gummihandschuhen) zusammenzusetzen.

Die Zelle setzt sich aus einer Metallbasis, dem Goldeinkristall, der gleichzeitig den Zellboden darstellt, und einem Kern aus Kel-F, der mit einer Metallplatte auf die Basis aufgeschraubt wird (siehe Abb. 3.6), zusammen. Zwischen dieser Metallplatte und dem Kern werden 0.4 mm dicke Schläuche aus PTFE angebracht, durch die ein Wechsel des Elektrolyten, sowie die Einleitung von Argon in die Zelle möglich wird. In die Metallplatte sind Röhren eingelassen, in die die 0.25 mm starke Platin- Gegenelektrode und die Platin-Quasireferenzelektrode gesteckt werden können.

Der Kern der Zelle, der gleichzeitig die Wand der Zelle darstellt, wurde dieser aus dem, gegen starke Oxidationsmittel resistenten, wenig kontaminierenden und zusätzlich gut dreh- und fräsbaren KEL-F hergestellt. Dieses Stück wurde in Caroscher Säure (70 % konz. H_2SO_4 / 30 % H_2O_2) aufbewahrt und vor jeder Messung ausgiebig mit dreifach destilliertem Wasser gespült. Der Zusammenbau erfolgt nach der Trocknung der Komponenten. Die pass-

3.2 ECSTM-Zelle mit Elektrolytwechsellmöglichkeit und Schutzgaszuleitung⁴⁹

genaue Fertigung erlaubt es, die Schläuche mit einem Klemmring zwischen die Metallplatte und den KEL-F Ring zu klemmen. Diese Teile lösen sich nach leichtem Anpressen nicht mehr von selbst. Anschließend läßt sich der gesamte Aufbau dicht mit nur 2 Schrauben auf dem Einkristall befestigen.

Ein Glasplättchen mit einer 1.5 mm dicken Bohrung in der Mitte erlaubt die Abdichtung der Zelle nach oben. Zusätzlich wurde dadurch die Kontamination und die Verdunstung der etwa 1 ml Elektrolytflüssigkeit verringert. Um den Einfluß von Luftsauerstoff sowie das Verdunsten des Elektrolyten weiter zu minimieren, wird während der Messung mit Wasserdampf gesättigtes Argon durch Silikonschläuche in die Zelle über den Elektrolyten geleitet. Die richtige Dosierung sowie die optimale Anordnung der Zuleitung erforderte einige Geduld, da ein zu starker Argonstrom die Messung beeinträchtigt. Das Verdunsten des Elektrolyten wird dadurch deutlich reduziert.

Um während der Messung den Elektrolyten verändern zu können, sind in die Zelle Schläuche eingebracht. Die Schläuche sind sehr dünn, daher übertragen sie praktisch keine Schwingungen. Die Zugabe des Elektrolyten erfolgte durch eine Mikroliter-Spritze und seine Entfernung durch den Unterdruck eines evakuierten Kolbens. Selbst wenn die Zugabe mit äußerster Sorgfalt erfolgte, wurde während der Prozedur der Elektrolyt 'aufgewirbelt'. Die dabei auftretenden Turbulenzen verhinderten die STM-Messung während des Elektrolytwechsels. Da allerdings kein Teil innerhalb des Mikroskops bewegt werden mußte, konnte die Messung ca. eine Minute nach dem Wechsel des Elektrolyten erfolgreich fortgesetzt werden.

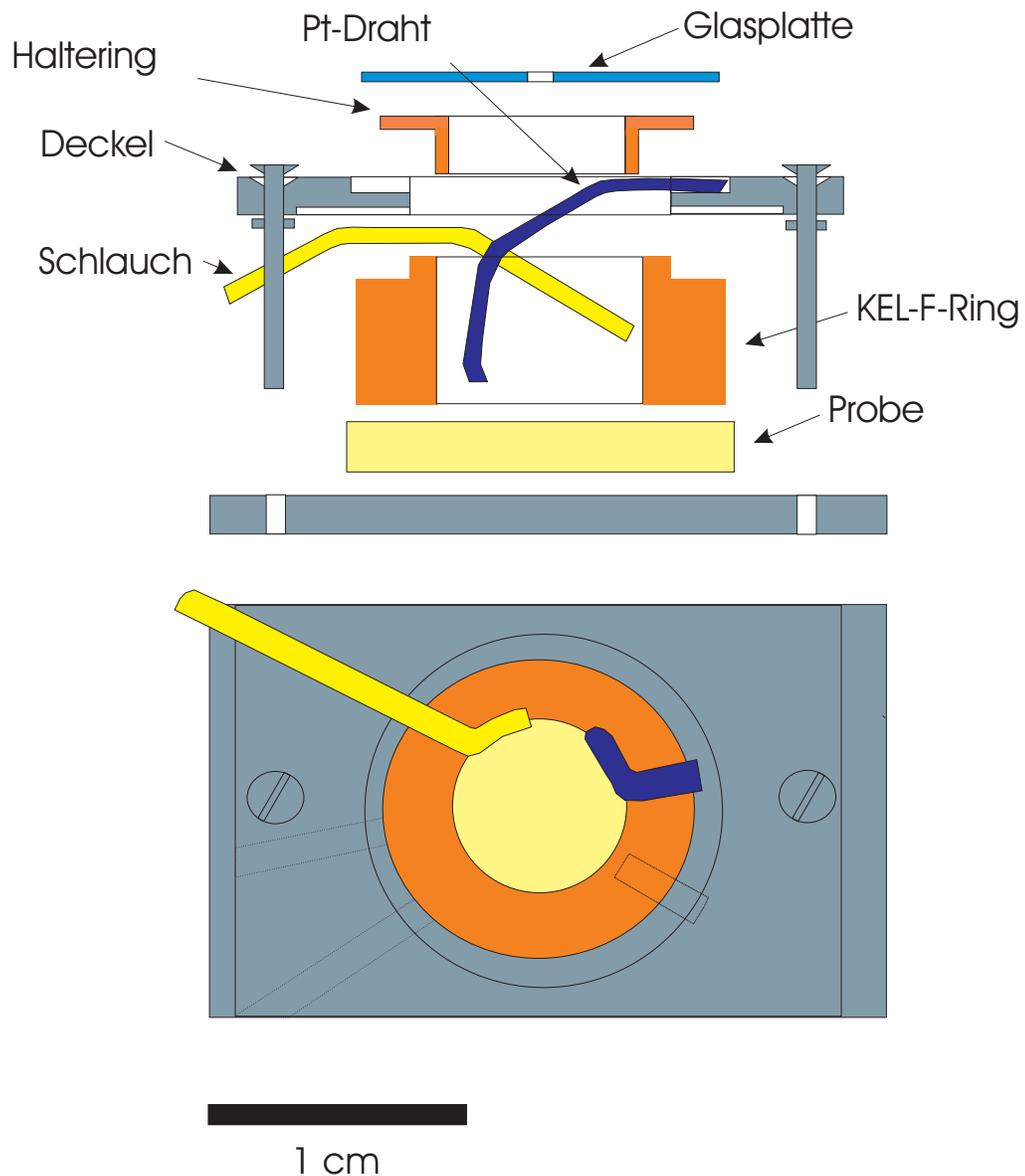


Abbildung 3.6: Querschnitt und Aufsicht auf die für das STM konstruierte elektrochemische Zelle, mit Möglichkeit den Elektrolyten zu wechseln und Schutzgas über die Probe zu leiten. Größte Abmessung ca. 2 cm.

3.3 Elektroden und Reinigung

Als Arbeitselektroden dienten Goldeinkristalle mit (111)-Orientierung. Die Kristalle wurden von der Firma MATeck (Jülich) bezogen. Es handelt sich um Zylinder von 10 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Ein Kristall wurde mit einer Orientierungsgenauigkeit von weniger 0.5° poliert. Dieser Kristall zeigt Terrassen einer Größe von mehreren 1000 Å. Ein zweiter Au(111)-Kristall war weniger gut orientiert und zeigte eine höhere Stufendichte. Der Kristall wurde in Caroscher Säure aufbewahrt, vor jeder Messung in einer Bunsenbrennerflamme getempert und nach kurzem Abkühlen mit dreifach destilliertem Wasser gespült. Anschließend wurde der Kristall nochmals 3 Minuten zur Rotglut getempert und im Argon-Gegenstrom abgekühlt. Erst nach völligem Abkühlen wurde der Kristall unter Potentialkontrolle in den Elektrolyten getaucht bzw. der Elektrolyt in die STM-Messzelle mit einer Eppendorfpipette so zugegeben, daß die Benetzung unter Potentialkontrolle erfolgte.

Als Quasireferenz sowie als Gegenelektrode wurden Platin-Drähte verwendet. Sie wurden vor der Messung in Caroscher Säure aufbewahrt und bezüglich des Potentials getestet. Die seltener verwendeten oxidierten Silberdrähte sind in den beobachteten Messbereichen in NaOH sowie in HClO₄ stabil. Platin zeigt bei einem pH von 12 eine Potentialverschiebung von +0.04 V und bei pH=2 von -0.25 V gegenüber der SCE. Der Silberdraht wurde vor der Messung in eine ammoniakalische Wasserstoffperoxidlösung eingetaucht und anschließend gründlich mit dreifach destilliertem Wasser abgespült. Nach dieser Prozedur weist er gegenüber der SCE eine Potentialverschiebung von +0.2 bei pH=2 und -0.5 V bei pH=12 auf.

Da die Grenzfläche sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagiert, ist große Sorgfalt bei der Reinigung verwendeter Geräte und Elektroden für das Gelingen des Experimentes entscheidend. Sämtliche verwendeten Glasgeräte

wurden zur Reinigung eine Stunde im heißen Dampf konzentrierter Salpetersäure aufbewahrt und anschließend gründlich mit dreifach destilliertem Wasser gespült. Durch diese Prozedur werden organische Verunreinigungen oxidiert und anschließend mit dreifach destilliertem Wasser abgespült.

Alle Gegenstände, die Kontakt mit dem Elektrolyten hatten, wurden ausschließlich mit Keramikpinzetten berührt, welche in Caroscher Säure aufbewahrt und in dreifach destilliertem Wasser gespült wurden.

3.4 Herstellung der DMPS-modifizierte Goldoberfläche

In dieser Arbeit wurden Dimercaptopropansulfonat-Adsorbatschichten mit dem STM untersucht, welche nach drei verschiedenen Verfahren präpariert wurden:

- I Die Untersuchungen wurden zum einen in einer DMPS-Lösung der Moleküle *in situ* durchgeführt.
- II Weiterhin wurde der Einkristall zunächst in die DMPS-Lösung getaucht, entnommen und gewaschen, und dann an Luft (*ex situ*) untersucht.
- III Als dritte Möglichkeit wurde der so mit DMPS belegte Einkristall in die elektrochemische Zelle überführt und in einem DMPS freien Elektrolyten untersucht.

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen:

Bei den *in situ* STM-Messungen wurde, nachdem sich die Zelle sowohl im thermischen als auch im elektrochemischen Gleichgewicht befand, ca. 0.2

ml DMPS-Lösung mit Mikroliterspritzen über die 0.4 mm dicken Schläuche in die hierfür konstruierte Messzelle zugegeben. Die Prozedur wird bei verschiedenen Potentialen wiederholt durchgeführt. Die Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt und vor der Zugabe in die Zelle mit Argon gespült. Während der Zugabe und der Messung herrschte in der Zelle eine Argon-Wasserdampf-Atmosphäre.

Zur Herstellung der Adsorbatschichten wurden in flachen, gut gereinigten Gläsern frisch angesetzte und mit Argon gespülte wässrige Elektrolyt/DMPS-Lösungen gegeben. Der frisch geglühte und gereinigte Goldeinkristall wurde für wenige Minuten bis zu einigen Stunden auf den Boden der Glasgefäße gelegt. Nach dem Herausnehmen wurde die Probe mit reiner Elektrolytlösung und dreifach destilliertem Wasser gereinigt, getrocknet und mit dem STM untersucht.

Auf diese Weise hergestellte Proben wurden ebenfalls erfolgreich im Elektrolyten mit und ohne angelegtem Potential untersucht. Hierfür muß die modifizierte Elektrode nach ihrer Trocknung im Ar-Strom unter Potentialkontrolle in die elektrochemische Messzelle gebracht werden.

3.5 Elektrochemische Messungen

Für die wichtigen ergänzenden elektrochemischen Experimente wurden die Methoden der zyklischen Voltammetrie, und der Wechsellspannungsvoltammetrie angewendet. Auf die Durchführung der verwendeten elektrochemischen Methoden soll nur kurz eingegangen werden. Im Anschluß daran wird eine zur Untersuchung der ersten Sekundenbruchteile der Adsorption geeignete neuartige elektrochemische Untersuchungsmethode beschrieben.

3.5.1 Zyklische Voltammetrie

In der zyklischen Voltammetrie wird ein Potential zwischen zwei Eckpotentialen mit einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit variiert. An der Elektrode ablaufende Reaktionen und Umorientierungen werden als Stromantwort registriert. Die Aufnahme der Voltammogramme erfolgte mit einem Potentiostaten der Firma EG&G (PAR 273), der die Stromantwort des untersuchten Systems intern verstärkt und analog an ein Speicheroszilloskop (Nicolet, NIC 310) weiterleitet. Im Speicheroszilloskop werden die Daten digitalisiert und können, auf Diskette übertragen, am Computer mit entsprechenden Auswerteprogrammen (z.B. IGOR, Origin) weiterverarbeitet und dokumentiert werden.

3.5.2 Kapazitätsmessungen

Bei den Kapazitätsmessungen wird zusätzlich zur Gleichspannung dem Potential mit einem log-in-Verstärker eine Wechselspannung geringer Amplitude und fester Frequenz überlagert. Das Gleichspannungspotential wird ebenfalls zyklisch mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit variiert. Das Antwortsignal auf die Wechselspannung das entsprechende Wechselstromsignal wird über den log-in-Verstärker ausgekoppelt. Dabei wird eine Phasenverschiebung von Antwort und Fragesignal beobachtet. Dem Modell des Plattenkondensators (siehe Kap. 2.1) entsprechend beträgt die Phasenverschiebung reiner Kapazität 90° . Mit Gl. 3.1 kann die Kapazität bei einem bestimmten Potential in Abwesenheit von Faradayschen Strömen berechnet werden, wobei U die Amplitude des Wechselspannungssignals mit der Frequenz ν darstellt und der Antwortstrom sich in einen kapazitiven Anteil $I_{op} = I \cos \phi$ und in einen Faraday-Anteil $I_{ip} = I \sin \phi$ aufspaltet:

$$C = \frac{|I|^2 \cos \phi + |I|^2 \sin \phi}{2\pi\nu|U||I| \sin \phi} \quad (3.1)$$

3.5.3 Potentiometrische Titration

Für die potentiometrischen Titrations fand ein Messaufbau bestehend aus einem hochohmigen Spannungsmessgerät (Kitheley) und der elektrochemischen Glaszelle Verwendung. Die Messung wurde unter Argon durchgeführt und die Potentiale gegen SCE gemessen. Die parallele pH-Wert-Messung erfolgte mit einer Glaselektrode (Hanna Instruments). Während der Potentialmessung ist es jedoch nicht möglich, gleichzeitig den pH-Wert zu messen, da das Potential der Glaselektrode das Messergebnis beeinflusst. Für jeden Messpunkt wurde die Glaselektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht und nach der Einstellung des Gleichgewichtes der pH-Wert abgelesen. In der Zelle befand sich eine Lösung aus Goldionen. Es wurden Aliquote bis zu einer Verdünnung von 10^{-9} M DMPS hergestellt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Potential abgelesen und mit Hilfe der Nernstschen Gleichung die Konzentration der Metallionen bestimmt.

Die Konzentrationen der DMPS-Lösungen wurden ebenfalls mit einem UV-Spektrometer (Perkin Elmer) mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt.

3.6 Aufzeichnung von Strom-Zeit-Transienten der Adsorption

Die Aufzeichnung von Strom-Zeit-Transienten der Adsorption erfolgte nach der schnellen 'kontrollierten' Zugabe eines DMPS-haltigen Elektrolyten zu

der elektrochemischen Zelle, in welcher sich die Gold-Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht mit dem Elektrolyten befindet. Der aus der Adsorption von DMPS resultierende Strom wurde mit dem als Transientenrecorder funktionierenden Nicolet Oszilloskop aufgezeichnet.

Abb. 3.7 zeigt schematisch den für diese Messungen konstruierten Aufbau. Das Kernstück bildet die für die *in situ* STM-Messungen konstruierte Zelle. Diese wurde in ein Gehäuse aus Plexiglas eingebaut. Im Deckel des Gehäuses befinden sich kleine Öffnungen, die die Entnahme der DMPS-Lösung aus einem Vorratsbehälter sowie das Einspritzen von 0.2 ml dieser Lösung in die Messzelle erlauben. Da sich in der Zelle nur ca. 1 ml Elektrolyt befindet, durchmischen sich die Flüssigkeiten innerhalb weniger ms. Der gesamte Aufbau wird vor jeder Messung 20 Minuten mit Argon gespült. Durch den Überdruck in dem Gehäuse ist gewährleistet, daß während der Zugabe praktisch kein Sauerstoff in die Messzelle gelangt. Das zyklische Voltammogramm reagiert empfindlich auf die Anwesenheit von Sauerstoff. Durch Vergleichsmessungen wurde überprüft, ob sich die Zugabe von sauerstoffhaltigem Elektrolyten in der Charakteristik der Strom-Zeit-Transienten bemerkbar macht. Es wurden Vergleichsmessungen mit reinem Elektrolyten durchgeführt. Die Injektion eines reinen, aus dem Reservoir im Innern der Messkammer entnommenen Elektrolyten führte zu keiner Stromantwort des Systems und zu keiner Veränderung in der Strom-Spannungs-Charakteristik.

Das gewünschte Potential wurde durch einen Potentiostaten der Firma EG&G (PAR 273) vorgegeben. Die Aufzeichnung der Stromantwort erfolgt an einem Oszilloskop (Nicolet, NIC 310). Es wurden pro Messung innerhalb von 10 Sekunden 4000 Messpunkte aufgezeichnet und diese konnten nach der Übertragung auf Diskette am Computer ausgewertet werden (IGOR Pro). Die zeitliche Auflösung liegt demnach bei 2.5 ms. Die Interpretation der

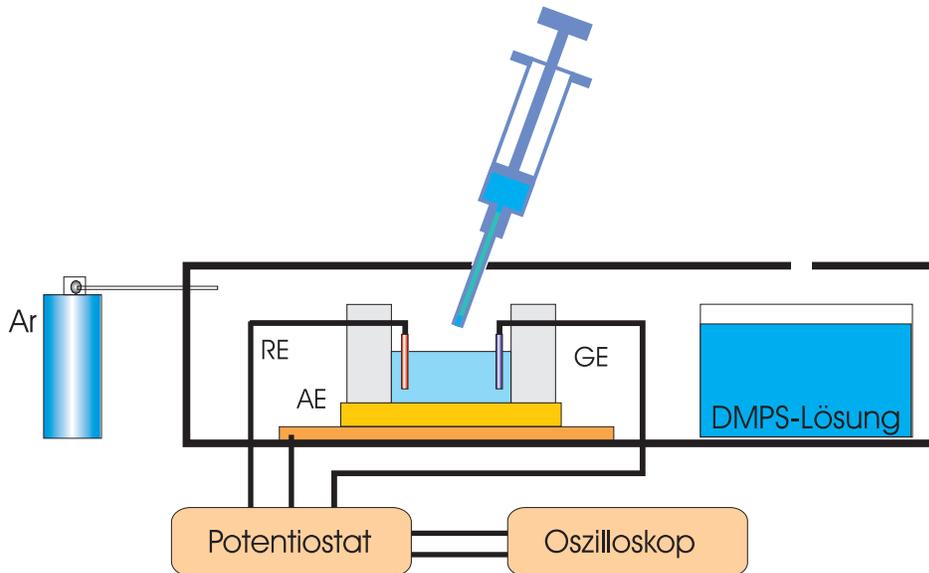


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des zur Messung von Strom-Zeit-Transienten verwendeten Aufbaus. Die Elektrolyte befanden sich vor der Zugabe in Schutzgasatmosphäre.

Strom-Zeit-Transienten wurde in Kap. 4.3 dargelegt.

3.7 Chemikalien und Materialien

Alle Lösungen wurden mit dreifach destilliertem Wasser angesetzt. Die Anlage befindet sich im Institut und liefert Wasser mit einem Widerstand von mehr als $17 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$.

Für die Elektrolytlösungen wurden folgende höchstreine Chemikalien, wie erhalten, verwendet:

Chemikalien:

HClO ₄	Merck
Suprapur [®]	
H ₂ SO ₄	Merck
Suprapur [®]	
NaOH	Merck
Suprapur [®]	
H ₂ O ₂	Merck
med. reinst.	
CaCl ₂	Merck

Die Herstellung der elektrochemischen Zelle, der Einkristalle und der Präparation der Platin Spitzen erfolgte mit folgende Materialien:

Elektroden:

Silberdraht	Goodfellow GmbH	99.99%
Platindraht	Goodfellow GmbH	99.99%
Au(111)-Einkristall	MaTeck	% <0.5 °
Au(111)-Einkristall	MaTeck	poliert am Fritz-Haber-Institut
Spitzen		
Pt/Ir(80/20)-Draht	Goodfellow GmbH	
Apiezon [®] -Wachs	Digital Instruments	
STM-Zellen:		
KEL-F	Reichelt Chemietechnik	
PTFE-Schläuche	Reichelt Chemietechnik	