

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde 2,3 Dimercaptopropanulfonat (DMPS) auf einer Au(111)-Elektrode unter verschiedenen Bedingungen adsorbiert und sowohl die mesoskopische, als auch die molekulare Struktur der Adsorbate und ihre Stabilität mit Rastertunnelmikroskopie studiert. Zur Durchführung der Experimente wurde eine spezielle, miniaturisierte elektrochemische Zelle entwickelt, die es erlaubt, die STM-Untersuchung bei definierten Potentialen und kontrollierbaren Randbedingungen durchzuführen. Parallel zu den STM-Untersuchungen wurden umfangreiche elektrochemische Messungen durchgeführt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

I DMPS wird aus wässriger Lösung (pH=5.8) an Au(111) stark adsorbiert. An Luft kann die molekulare Struktur des Adsorbats in STM-Abbildungen sichtbar gemacht werden. DMPS besetzt mit seinen Thiolgruppen die ‘threefold hollow sites‘ der Au(111)-Oberfläche. Die intramolekularen S-S Abstände wurden zu 3.4 Å, für die entsprechenden intermolekularen Abstände wurden 4.3 Å gefunden. Die Adsorbatschicht ist zeitlich stabil an Luft.

II DMPS und seine Metallkomplexe sind sehr gut wasserlöslich. In wässriger Elektrolytlösung sind die primär gebildeten Schichten auch unter Potentialkontrolle nicht stabil. Es treten zeitliche Veränderungen in Abhängigkeit vom anliegenden Potential und dem pH-Wert der Lösung auf.

III Es wurde zunächst der Einfluß des pH-Wertes auf die Bildung und Stabilität der Adsorbate ohne Potentialkontrolle untersucht:

- In saurer Lösung (pH=2) gelang es nicht die mesoskopische Struktur des Adsorbates sichtbar zu machen.
- Bei pH=6 beobachtet man nach der Adsorption die Bildung von herausragenden Inseln auf den Terrassen der Au(111)-Fläche.
- In alkalischer Lösung (pH=12) erfolgt die Bildung der primären Schicht relativ langsam, man beobachtet ferner mobile Löcher auf der Schicht.

IV Bei der potentialkontrollierten Adsorption auf die rekonstruierte Oberfläche konnte der Einfluß des Potentials ermittelt werden:

- Bei Potentialen zwischen -200 bis 100 mV vs. SCE wird in alkalischer Lösung eine streifenförmige Struktur des Adsorbates mit einem Abstand von 55 Å und einer Höhe von 2 Å beobachtet, die sich im Laufe der Zeit einebnet. In saurer Lösung tritt nur unstrukturierte Belegung auf.
- Bei 915 mV vs. SCE in saurer Lösung liegt eine unrekonstruierte Goldoberfläche vor. An ihr erhält man stabile streifige Adsorbatstrukturen mit einem Streifenabstand von 35 Å, die sich molekular auflösen läßt. Man erkennt eine weitgehend unkomensurable

Bedeckung der Oberfläche mit kleinen Domänen mit etwa 15-40 Å Durchmesser in denen der Abstand der Thiolgruppen 3.4 Å bzw. 4.3 Å beträgt.

- Ab 965 mV vs. SCE in saurer Lösung wurde die Adsorption von DMPS durch die beginnende vorangehende Oxidation der Goldoberfläche beeinflusst. Es werden inselförmige Strukturen beobachtet, die auf der Oberfläche haften bleiben. Sie sind zeitlich stabil, treten bei positiven Potentialen in erhöhtem Maße auf und folgen in ihrer dreizähligen Symmetrie dem darunterliegenden Goldgitter. Ex situ hergestellte Au-DMPS-Komplex führten ebenfalls inselförmigen Adsorbaten, jedoch sind diese Inseln statistisch auf der Oberfläche verteilt. Sie sind nicht stabil, zeigen hohe Mobilität und koagulieren an den Stufenkanten. Die Reduktion des Goldkomplexes führt zu 3-10 nm großen Nanoteilchen, höchstwahrscheinlich aus Gold, die auf den Terrassen lokalisiert sind.

V Ergänzend zu den STM-Messungen wurden zyklische Voltammogramme und Strom-Zeit-Transienten im ms-Bereich bei pH 12 aufgenommen. Ferner wurde die Kapazität unterschiedlich belegter Au(111)-Elektroden gemessen. Die Messungen ergaben, daß das Adsorbat bei pH=12 ab -970 mV vs. SCE reaktiv desorbiert werden kann. Eine oxidative Desorption erfolgt bei pH=12 ab 600 mV vs. SCE und geht einher mit der vollständigen Oxidation von DMPS und Oxidation der Au-Oberfläche. Der Verlauf der schnellen Strom-Zeit-Transienten ist stark potentialabhängig. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß der Adsorptions- und Filmbildungsprozess je nach angelegtem Po-

tential über verschiedene Phasen an der Oberfläche verläuft.