Technische Universität München

Fakultät für Physik

Lehrstuhl für Physik E19

Herstellung, Charakterisierung und Reaktivität von Oberflächeninhomogenitäten an der Grenzfläche fest–flüssig

Jürgen Meier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Axel Groß

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Ulrich Stimming
2. Univ.-Prof. Frederick Koch, Ph. D.

Die Dissertation wurde am 25.03.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 04.08.2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

1 Grundlagen **3**

1.1 Grundlagen zur Rastertunnelmikroskopie 3

1.1.1 Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops 3

1.1.2 Rastertunnelmikroskopie in elektrochemischer Umgebung 6

1.2 Nanostrukturierung in elektrochemischen Systemen 8

1.2.1 Lokale Nanostrukturierung 8

1.2.2 Flächendeckende Nanostrukturierung 13

1.3 Die untersuchten Reaktionen 17

1.3.1 Die Wasserstoffentwicklung 17

1.3.2 Kohlenmonoxidoxidation an Platin 20

1.4 Reaktivität von Metallpartikeln 30

2 Experimentelles **35**

2.1 Aufbau des in-situ Rastertunnelmikroskops 35

2.1.1 Umbau des in-situ Rastertunnelmikroskops 37

2.1.2 Charakterisierung der Piezobewegung 38

2.1.3 Bestimmung des Abstandes zwischen Spitze und Probe 39

2.2 Präparation der Tunnelspitzen 42

2.2.1 Ätzen der Tunnelspitzen 42

2.2.2 Isolierung der Tunnelspitzen 43
2.2.3 Charakterisierung der Tunnelspitzen 43
2.3 Elektrochemischer Meßaufbau 46
2.4 Präparation und Charakterisierung der Substrate 48
2.4.1 Goldaufdampffilm 49
2.4.2 Graphit 52
2.4.3 Platineinkristall 53

3 Integrale Reaktivitätsmessungen 61
3.1 Kohlenmonoxidoxidation an Platineinkristallen 61
3.1.1 CO–Oxidationsladung 62
3.1.2 Auswertung der Stromtransienten 65
3.2 Diskussion der Ergebnisse 68

4 Erzeugung metallischer Nanopartikel 71
4.1 Elektrochemische Abscheidung mit der Doppelpulsmethode 71
4.1.1 Platinpartikel auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit 72
4.1.2 Platinpartikel auf Au(111) 75
4.2 Elektrochemische Abscheidung durch Template 78
4.3 Spitzeninduzierte Nanostrukturierung durch Potentialpulse 83
4.4 Mechanische, spitzeninduzierte Nanostrukturierung 86
4.4.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Auslenkung der Spitze . . . 91
4.4.2 Vergleich zwischen Meßergebnissen und Simulationen 93
4.5 Bewertung der Strukturierungsmethoden 96

5 Stabilität von Nanostrukturen in elektrochemischer Umgebung 99
5.1 Volumenänderung der Palladiumpartikel auf Au(111) 99
5.2 Morphologische Veränderung von Palladiumpartikeln auf Au(111) 108

6 Lokale Reaktivitätsmessungen **111**

6.1 Prinzip der lokalen Reaktivitätsmessung 112

6.2 Realisierung der Messung 114

6.3 Simulation der Messung 121

6.4 Reakivitätsmessungen an einzelnen Palladiumpartikeln 128

6.5 Diskussion der Ergebnisse 132

7 Zusammenfassung und Ausblick **139**

A Diffusion **143**

B Volumenbestimmung **147**

Literaturverzeichnis **149**

Einleitung

Betrachtet man die technologische Entwicklung des vergangenen 20. Jahrhunderts ist besonders die Miniaturisierung in verschiedenen Arbeitsgebieten hervorzuheben. Dabei ist der Fortschritt in der Mikroprozessortechnik nur das prominenteste Beispiel. Auch in der Oberflächentechnik, der Medizintechnik und der Katalyse werden Schutzschichten, Sonden und Katalysatoren bis in den Nanometermaßstab verkleinert, da hierdurch verbesserte Werkstoffeigenschaften erzielt werden bzw. neuartige Werkstoffeigenschaften erst ermöglicht werden. So werden z. B. Lacke durch eine nanostrukturierte Oberfläche schmutzabweisend (Lotusblütheneffekt), oder in der Medizin werden „Nanohobel“ bei Gefäßoperationen eingesetzt. Diese Entwicklung wird in Zukunft zu noch kleineren Strukturen führen und in einen Bereich vorstoßen, der gerade aus wissenschaftlicher Sicht sehr interessant ist, da Strukturen mit einer Größe von 10 bis 100 Atomen einen Übergang darstellen vom einzelnen Atom zum makroskopischen Festkörper.

Es wurde schon mehrfach gezeigt, daß sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Partikeln im Nanometermaßstab mit der Größe ändern [1, 2, 3], jedoch sind einige Aspekte noch unerforscht bzw. nicht verstanden. Manche nanostrukturierten System überraschen den Beobachteter auch mit ungewöhnlichen Eigenschaften. Von Boyen *et al.* wurde z. B. gezeigt, daß nach der Oxidation von verschieden großen Goldclustern die relative Dicke der Oxidschicht mit abnehmenden ($8\,\mathrm{nm} \longrightarrow 1\,\mathrm{nm}$) Durchmesser zunimmt, jedoch Cluster die aus 55 Goldatomen bestehen, zeigten keine Oxidschicht [4]. In diesem interessanten und spannenden Gebiet der Naturwissenschaften ist die vorliegende Arbeit angesiedelt. Dabei stehen die Generierung von metallischen Nanostrukturen und deren Eigenschaften in elektrochemischer Umgebung im Mittelpunkt. Ziel der Arbeit ist es, die Generierung von substratgeträgerten Metallcluster zu untersuchen und das Verhalten von Palladiumclustern auf Gold im schwefelsauren Elektrolyt zu verstehen, wobei die Auflösung der Cluster und die Reduktion von Wasserstoffionen aus dem Elektrolyt an den Cluster untersucht wurden. Zudem werden Messungen an verschiedenen Platineinkristallen, mit unterschiedlicher Stufendichte, vorgestellt, um zum einem den Einfluß von Stufenkanten bzw. niederkoordinierten Atomen auf die Reaktivität einer Elektrode zu

untersuchen und zum anderen, um diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Messungen an den Cluster zu vergleichen.

Die Charakterisierung der generierten Cluster erfolgte mit einem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop und mit elektrochemischen Methoden. Zur Untersuchung einzelner, katalytisch aktiver Metallpartikel wurde eine Methode entwickelt, bei der die Spitze eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops zur Generierung der Cluster, strukturellen Charakterisierung dieser und als Sensor für die elektrochemische Untersuchung der Cluster dient. Somit werden alle Schritte von der Erzeugung über die Untersuchung der Struktur bis zur elektrochemischen Untersuchung mit einem Instrument durchgeführt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im folgenden Kapitel werden zunächst verschiedene zum Verständnis der Arbeit notwendige Grundlagen besprochen. Im Anschluß werden der experimentelle Aufbau der verwendeten Rastertunnelmikroskope und die durchgeführten Umbaumaßnahmen (Kap. 2.1) dargestellt, sowie die Präparation der Tunnelspitzen (Kap. 2.2) und deren Charakterisierung besprochen. Dieses Kapitel schließt mit der Darstellung der Substratpräparation und der Charakterisierung der Substratoberflächen. Es folgen vier Kapitel mit den experimentellen Ergebnissen und deren Diskussion. Zu Beginn werden die gewonnenen Erkenntnisse zur Oxidation von Kohlenmonoxid–Adsorbatschichten an verschieden stark gestuften Platineinkristallen vorgestellt (Kap. 3). Im Anschluß steht die Herstellung von Nanostrukturen im Mittelpunkt (Kap. 4), deren Stabilität direkt anschließend besprochen wird (Kap. 5). In Kapitel 6 werden die Methode zur lokalen Reaktivitätsmessung und die gewonnenen Ergebnisse vorgestellt. Das letzte Kapitel faßt die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf Fragestellungen, die sich aus den Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben.

1 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden zunächst einige zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie, unter besonderer Berücksichtigung der Situation in elektrochemischer Umgebung, erläutert. In Abschnitt 1.2 folgt ein kurzer Überblick über bisher verwendete Methoden zur elektrochemischen Nanostrukturierung. Dabei werden insbesondere die Ergebnisse der mit der spitzen–induzierten Metallabscheidung durchgeführten Arbeiten zusammengefasst. Des weiteren werden die untersuchten Reaktionen (Wasserstofferzeugung und CO–Oxidation) vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einem Überblick der bis dato gewonnenen Erkenntnisse zur heterogenen Katalyse und Elektrokatalyse an nanustrukturierten Modellsystemen.

1.1 Grundlagen zur Rastertunnelmikroskopie

Spätestens seit der Vergabe des Nobelpreises für Physik an G. Binning und H. Rohrer vom IBM Forschungslabor in Rüschlikon im Jahre 1986 wurde eine breitere Öffentlichkeit auf ein Verfahren aufmerksam, das in einer nur mit der Entdeckung des Transistoreffekts vergleichbaren Weise in kürzester Zeit und auf unterschiedlichsten Gebieten revolutionierend wirkte [5].

1.1.1 Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops

Die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, STM) beruht auf der Kombination zweier „Wirkungseinheiten“, dem quantenmechanischen Tunneleffekt und der Rasterbewegung einer Tunnelsonde, die es ermöglicht, die lokale Information des Tunnelvorgangs zu einem Bild der Probenoberfläche bzw. der Elektronendichteverteilung zusammenzusetzen (Abb. 1.1). Hierzu wird eine feine Metallspitze bis zu einem Abstand von ca. 5–20 Å an eine leitende Oberfläche angenähert, ohne diese

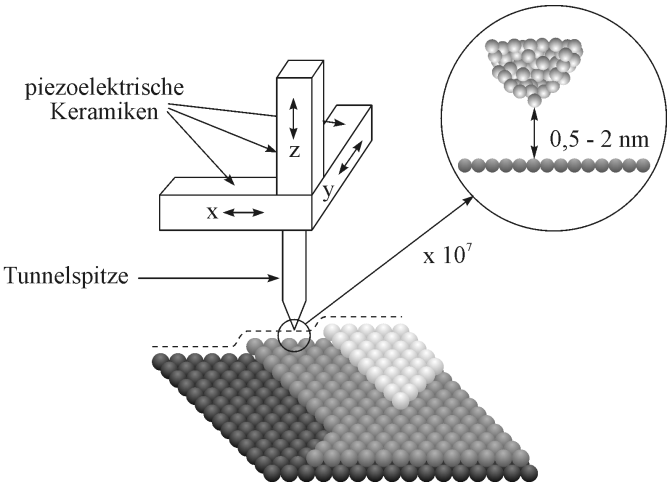


Abbildung 1.1: Prinzip der Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops.

mechanisch zu berühren. Wird dabei eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt (üblicherweise zwischen wenigen 10 bis 100 mV), so können Elektronen als Folge des quantenmechanischen Tunneleffekts durch die verbleibende Energiebarriere tunneln. Der dabei fließende Tunnelstrom bewegt sich im Bereich weniger Nanoampere und hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab. Diese exponentielle Abhängigkeit ist auch die Ursache für die extrem hohe vertikale Auflösung.

Mit Hilfe eines Piezoantriebs, der Bewegungen im Ångstrøm–Bereich ermöglicht, wird die Spitze lateral über die Oberfläche gerastert und der Tunnelstrom registriert. Man erhält so lokale elektronische Informationen, die zusammengesetzt eine pseudo-dreidimensionale Abbildung der Oberfläche liefern. Wird das Rastertunnelmikroskop im sogenannten Konstant-Strom Modus (engl.: *constant current mode*) betrieben, wird der Tunnelstrom durch einen Regelkreis auf einem konstanten Wert gehalten. Hierbei wird die kleinste Veränderung des Tunnelstroms, beispielsweise durch eine Veränderung des Abstands zwischen Spitze und Probe verursacht, durch ein Nachregeln des z-Piezos ausgeglichen. Die z–Position dient als Meßsignal, das ausgelesen und als topographische Abbildung dargestellt wird. Alle Messungen der vorliegenden Arbeit wurden in diesem Meßmodus durchgeführt. Für eine detailliertere Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie sowie apparativer Details sei hier auf die Fachliteratur verwiesen [6, 7]. Das Modell zur Beschreibung der Prozesse beim Tunneln wurde im Laufe der Jahre stets erweitert und verfeinert. Bereits 1963 fand Simmons [8] eine Relation (Gleichung 1.1), die das Tunneln von Elektronen durch eine Vakuumbarriere ohne Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse am Tunnelkontakt beschreibt.

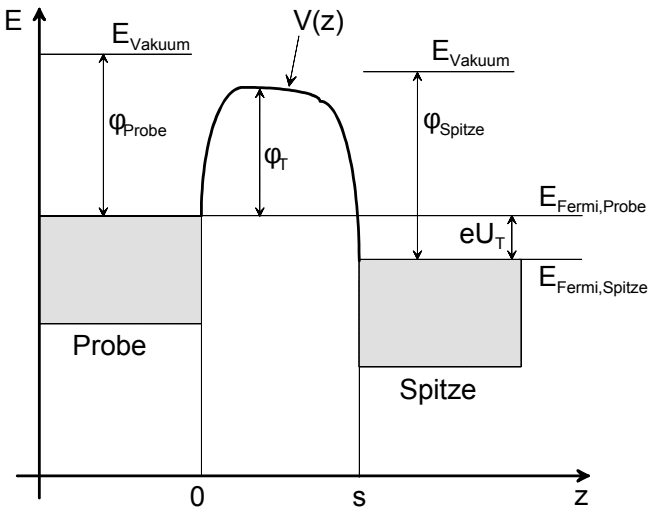


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse am Tunnelkontakt.

$$I_T \propto U_\mathrm{T} e^{-As\sqrt{\Phi_\mathrm{T}}} \tag{1.1}$$

I_T	:	Tunnelstrom
U_T	:	Tunnelspannung
Φ_T	:	Barrierenhöhe
s	:	Tunnelabstand
A	:	$\frac{4\pi\sqrt{2m_e}}{h} = 10.25\ \mathrm{nm}^{-1}(\mathrm{eV})^{-1/2}$

Dieses Modell zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_T vom Abstand zwischen Spitze und Probe s und der Barrierenhöhe Φ_T. Des weiteren ist der Tunnelstrom proportional zur angelegten Tunnelspannung U_T. Diese Zusammenhänge werden qualitativ durch die schematische Darstellung der Energieverhältnisse am Tunnelkontakt ersichtlich (Abb. 1.2). Eine wichtige Größe bei der Beschreibung des Tunnelprozesses ist die Barrierenhöhe ϕ_T (siehe Abb. 1.2). Sie wird durch Variation des Abstandes zwischen Spitze und Probe unter Aufzeichnung des resultierenden Tunnelstroms experimentell bestimmt; hierzu jedoch in Kapitel 2.1.3 mehr. Bei der Weiterentwicklung des Modells durch Tersoff und Hamann [9, 10] blieb die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Spitze und Probe stets der führende Term. Dabei wurde von Tersoff und Hamann die Spitze als Potentialkugel modelliert, d.h. es wurden nur s-Orbitale in die Rechnungen einbezogen. Weitergehende Theorien berücksichtigen auch die atomare Korrugation der Oberfläche [11, 12] sowie die winkelabhängigen Wellenfunktionen der Spitze. Für ein eingehendes Studium der Prozesse beim Tunneln sei hier auf die Referenzen in [13]

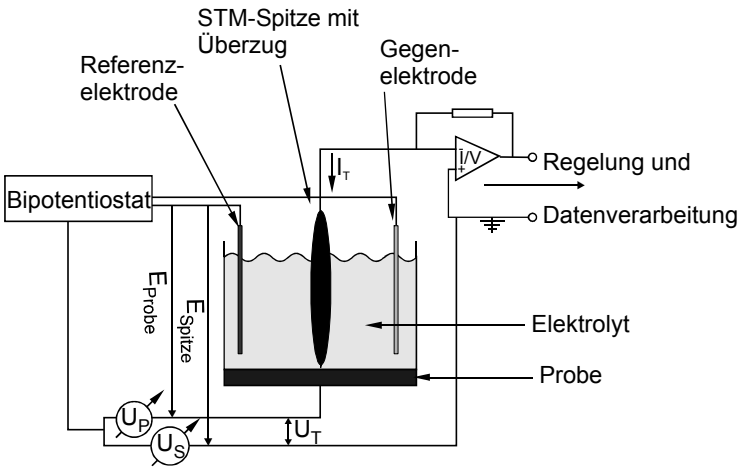


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau eines elektrochemischen Rastertunnelmikrokops.

verwiesen.

1.1.2 Rastertunnelmikroskopie in elektrochemischer Umgebung

Da der Tunneleffekt keine freien Elektronen benötigt, ist die Rastertunnelmikroskopie von der Art des Mediums zwischen Probe und Spitze weitgehend unabhängig. Hansma und Mitarbeiter demonstrierten erstmals 1986, daß das Rastertunnelmikroskop auch in Flüssigkeiten betrieben werden kann [14]. Atomare Auflösung in organischen Lösungsmitteln wurde bald darauf erzielt [15]. Durch die konsequente Weiterentwicklung der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie (EC–STM) steht damit heute ein leistungsstarkes Instrument zur Untersuchung der Phasengrenze fest/flüssig zur Verfügung [16]. So konnten viele Oberflächenprozesse wie die potential-induzierte Rekonstruktionsbildung und -aufhebung mit dem STM erstmals *in situ* untersucht werden [17,18]. Ebenso konnten mit Hilfe der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie neue Erkenntnisse über die Anfangsstadien der heteroepitaktischen Metallabscheidung gewonnen werden [19, 20] und Zhang *et al.* beobachteten erstmals die Kupferauflösung im Nanometermaßstab [21]. Der schematische Aufbau eines Rastertunnelmikroskops in elektrochemischer Umgebung ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Hierbei fungiert die STM–Spitze als zusätzliche vierte Elektrode. Über eine bipotentiostatische Regelung lassen sich nun Spitzen- und Probenpotential unabhängig voneinander einstellen. Aus der Differenz beider Potentiale resultiert die Tunnelspannung. Als Bezugspunkt für die eingestellten Spannungen dient eine Referenzelektrode bekannten elektrochemischen Potentials. Um den Einfluss elektrochemischer Reaktionen an der Oberfläche der STM–Spitze zu minimieren, wird die freie Fläche der Spitze, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht, durch einen isolierenden Überzug bis

auf einen Rest von wenigen $100\,\mathrm{nm}^2$ reduziert. Dies ist notwendig, weil der ohnehin geringe Tunnelstrom durch den entstehenden Faradayschen Strom überlagert würde, wodurch der Regelkreis des STMs nicht mehr hinreichend genau regeln könnte.

Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe

Eine besondere Situation im elektrochemischen Rastertunnelmikroskop ist durch die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschichten an Spitze und Probe gegeben. Durch den sehr geringen Abstand zwischen Spitze und Probe können diese Doppelschichten überlappen, wodurch das Spitzenpotential auch einen Einfluß auf die Potentialverteilung an der Probe haben kann [22]. Die sich ausbildende Dünnschichtgeometrie zwischen Spitze und Probe beeinflußt die An- und Abdiffusion von Molekülen und Ionen erheblich. Eine Auswirkung dieser Umstände zeigt sich beispielsweise bei der elektrochemischen Cu–Abscheidung auf Au(111) in einem EC–STM. Die Abscheidung von Cu auf Au ist im Bereich unter der STM–Spitze deutlich inhibiert und erfordert deshalb größere Überspannungen [23].

Neben diesen beiden immanenten Einflussfaktoren im EC–STM ist es bei einer in dieser Arbeit angewandten Strukturierungsmethode (Kap. 4.4) von Bedeutung, was bei der gezielten Annäherung einer STM–Spitze an eine Substratoberfläche geschieht. Die unterschiedlichen Phasen des Tunnelabstandes lassen sich grob in drei Bereiche einteilen [24]: konventionelles Tunnelregime, elektronisches Kontaktregime und mechanisches Kontaktregime. Im konventionellen Tunnelregime bei Abständen $\gtrsim 7\,\text{Å}$ treten nur schwache, langreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Die beiden Elektroden, Spitze und Probe, können als nahezu unabhängig voneinander betrachtet werden. Durch die geringe gegenseitige Störung bleiben die Wellenfunktionen nahezu unverändert [13].
Bei Verringerung des Abstands zwischen Spitze und Probe (7-2 Å) verursacht die Nähe der Spitze eine starke Störung der Wellenfunktionen der Probe und verändert damit die elektronische Struktur der Oberfläche. Es kommt zu einer Umverteilung der Ladung in der Oberfläche, jedoch findet der Ladungsübertrag nach wie vor über Tunnelprozesse statt. Spitzen–induzierte lokale Zustände führen zu einer Ladungsanhäufung zwischen Spitze und Oberflächenatomen. Die dabei auftretende bindende Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe führt zu einer reversiblen Verschiebung der Spitzen- und Oberflächenatome [25, 26].
Bei Abständen $\lesssim 2\,\text{Å}$ bricht die Tunnelbarriere vollständig zusammen, der Transport der Elektronen erfolgt über einen ballistischen Prozeß. Diese Phase wird als Punktkontakt bezeichnet, dem Beginn des mechanischen Kontakts zwischen Spitze und Probe.

1.2 Nanostrukturierung in elektrochemischen Systemen

In der Vergangenheit wurden verschiedenartige Methoden entwickelt, um Elektroden an der Grenzfläche fest/flüssig im Nanometermaßstab zu strukturieren. Im folgenden werden einige dieser Verfahren vorgestellt, wobei unterschieden wird zwischen örtlich begrenzt wirkenden Strukturierungsmaßnahmen und Methoden welche integral auf die gesamte Probenoberfläche wirken.

1.2.1 Lokale Nanostrukturierung

Ein Werkzeug zur Strukturierung im Nanometermaßstab ist das Rastertunnelmikroskop. Das System STM–Spitze/Substrat läßt im Vakuum zwei fundamentale Ansätze zur Strukturierung zu. Zum einen kann eine Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe genutzt werden, und zum anderen das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe. In elektrochemischen Systemen stehen durch die Variation des Substrat- bzw. Spitzenpotentials zwei weitere Freiheitsgrade zur Verfügung, um Methoden zur Nanostrukturierung zu entwickeln.

Die einfachste Methode zur spitzeninduzierten Nanostrukturierung besteht darin, mit der STM–Spitze durch mechanischen Kontakt Defekte in der Substratoberfläche zu erzeugen [27]. So gelang es McCord *et al.* parallele Linien in eine polykristalline CaF_2–Schicht zu ritzen [28]. Santinacci *et al.* strukturierten Si(100) ebenfalls durch Ritzen [29]. Hierzu verwendeten sie jedoch die Spitze eines elektrochemischen Rasterkraftmikroskops und erzeugten damit einen Graben in der natürlichen Siliziumoxidschicht. Dieser reichte bis zum darunter liegenden Silicium und ermöglichte somit die elektrochemische Abscheidung von 100 nm breiten und einige μm langen Kupferlinien. Ein weiterer Weg nutzt die attraktiven van–der–Waals–Kräfte zwischen der STM–Spitze und einzelnen Adatomen. Crommie *et al.* konnten einzelne Fe–Atome auf einer Cu–Oberfläche gezielt platzieren, indem durch Variation des Tunnelstromes und einer damit verbundenen Änderung des Tunnelabstandes Atome aufgenommen und abgelegt wurden [30]. Dies erfordert jedoch tiefe Temperaturen (4 K) und Ultrahochvakuum (UHV).

Des weiteren kann durch ein großes elektrisches Feld zwischen Spitze und Substrat gezielt die Oberfläche modifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, daß durch Spannungspulse ($\pm$ 3–6 V) zwischen Spitze und Probe einige Atome aus der Oberfläche herausgelöst werden und diese an einer anderen Stelle durch Anlegen eines Spannungspulses umgekehrter Polarität wieder abgesetzt werden können. Dieses Verfahren wird mit einem

Feldverdampfungsprozeß erklärt [31,32]. In einer Reihe von Arbeiten wurde herausgefunden, daß durch ein starkes elektrisches Feld Spitzenmaterial auf die Probe übertragen werden kann. Mamin *et al.* erzeugten so mit einer Au–Spitze Cluster von ca. 10 nm Breite und 2–3 nm Höhe [33,34]. Hierzu wurden Spannungspulse zwischen 3,5 und 4 V und einer Pulsdauer von 10 ns verwendet. Auch hier wird ein Feldverdampfungsprozeß als wahrscheinlichste Erklärung angenommen. Aber ebenso kann ein lokaler Schmelzvorgang der Spitze [35] oder die Ausbildung eines Punktkontaktes zwischen Spitze und Substrat [36,37] nicht ausgeschlossen werden. Die erste erfolgreiche *in situ* spitzeninduzierte Nanostrukturierung mit einem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop erfolgte ebenfalls durch ein hohes elektrisches Feld zwischen Spitze und Probe, wobei die Feldverteilung in Elektrolyt von der im Vakuum verschieden ist. Es wurden dabei unter der STM–Spitze feldinduziert Defekte in einer HOPG–Oberfläche erzeugt und diese dann als Nukleationzentren für die elektrochemische Abscheidung von Silber genutzt [38].

Es wurden jedoch auch Strukturierungsmethoden entwickelt die nur mit einem EC–STM realisierbar sind. Naohara *et al.* berichteten über eine spitzeninduzierte elektrochemische Abscheidung von Platin bzw. Palladium auf Au(111) aus metallionenhaltigen Elektrolyt [39]. Dabei wurde während der Rasterbewegung für wenige Minuten an der Probe ein Potential wenige Millivolt positiv vom Nernstpotential angelegt und an die Spitze ein Potential wenige Millivolt negativ von diesem. Hierdurch veränderte sich die Potentialverteilung an der Substratoberfläche unter der Spitze und führte lokal zu einem Potential, das effektiv negativ vom Nernstpotential lag, so daß sich im Scanbereich monoatomar hohe Pt– bzw. Pd–Inseln bildeten. Auch Schindler *et al.* änderten das Nernstpotential spitzeninduziert, jedoch durch eine lokale Erhöhung der Metallionenkonzentration [40]. Hierzu wurde zuerst Cobalt elektrochemisch auf die STM–Spitze abgeschieden. An der Probe lag ein Potential wenige Millivolt positiv vom Cobaltabscheidepotential an. Daraufhin wurde die Spitze ca. 20 nm über dem Substrat positioniert und ein Potentialpuls auf ein Potential positiv vom Nernstpotential an die Spitze angelegt. Hierdurch lösten sich Co^{2+}–Ionen von der Spitze und die hieraus resultierende lokale Konzentrationsänderung verschob das Nernstpotential in direkter Nachbarschaft der Spitze. Daher bildete sich unter der STM–Spitze auf dem Substrat ein lokal begrenztes Gebiet auf dem Cobaltabscheidung stattfand. In Abbildung 1.4 ist die Potentialverteilung an der Probe schematisch dargestellt. In Kapitel 4.3 werden eigene Versuche dargestellt, mit diesem Verfahren Cluster zu erzeugen. Schuster *et al.* zeigten, daß es möglich ist durch elektrochemische Reaktionen, weit entfernt von Gleichgewichtszuständen, Nanostrukturen herzustellen [42]. Hierzu legten sie für Pulsdauern von weniger als 100 ns in kupferhaltigen Elektrolyten ein positives bzw. negatives Potential (± 4 V) an die Spitze eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops an. Dabei kam es unter der Spitze zur elektrochemischen Oxidation des

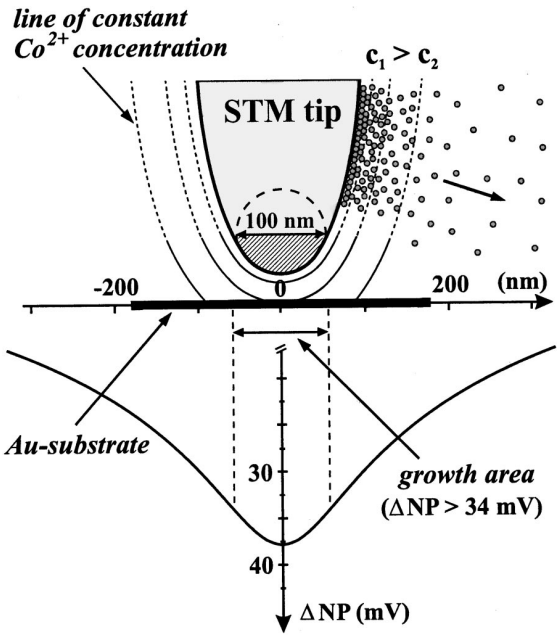


Abbildung 1.4: Illustration der lokalen Verschiebung des Nernstpotentials (NP) [41].

Goldsubstrats bzw. zur Kupferabscheidung. Die so erzeugten Nanostrukturen hatten eine laterale Ausdehnung von weniger als 10 nm, wobei die Kupfercluster sich elektrochemisch wie Kupfer verhielten. Jedoch wurden nach der Auflösung der Cluster oft kleine Defekte in der Substratoberfläche beobachtet, welche die Autoren einem Oberflächenlegierungsprozeß zuordneten.

Ullmann *et al.* zeigten, daß es möglich ist, mit einem EC–STM *in situ* Kupfercluster auf Gold zu erzeugen [43]. Hierzu wurde in Cu^{2+}–haltigen Elektrolyten gearbeitet und an die STM–Spitze ein Potential wenige Millivolt negativ vom Kupferabscheidepotential angelegt. Die Autoren wechselten während des Tunnelvorganges das Vorzeichen der Tunnelspannung, dabei durchschritt die Tunnelspannung die Null, und die Steuerung des elektrochemischen Rastertunnelmikroskops verlor kurzzeitig eine Regelgröße, so daß die Spitze dem Substrat sehr nah kam bzw. die Probe berührte. Diese Idee wurde weiterverfolgt und es konnte gezeigt werden, daß ebenfalls Cu–Cluster auf Au(111) bei Addition eines Spannungspulses auf die Steuerspannung der z–Piezos entstehen [44]. Das Prinzip der damit eingeführten spitzeninduzierten Metallabscheidung läßt sich demnach wie folgt erklären: Im ersten Schritt wird auf die Spitze elektrochemisch Metall aus einem metallionenhaltigen Elektrolyten abgeschieden (Beladen der Spitze). Daraufhin wird die Spitze zur Substratoberfläche hin bewegt. Bei der Annäherung zwischen Spitze und Probe kommt es zu einem Überspringen der Atome der Spitze zum Substrat hin. Wird die Annäherung an diesem Punkt gestoppt, erfolgt im Idealfall kein mechanischer Kon-

takt zwischen Spitze und Probe, d. h. die Probenoberfläche bleibt unbeschädigt. Beim Zurückziehen der Spitze bildet sich eine verbindende Brücke zwischen Spitze und Probe. Diese Brücke reißt ab einem bestimmten Abstand und hinterläßt auf der Probe eine kleine Menge des auf die Spitze abgeschiedenen Metalls. Die hierdurch erzeugten Cu–Cluster waren üblicherweise 2–4 Atomlagen hoch und wurden mit einem Durchmesser von 6–8 nm abgebildet. Aus geometrischen Abschätzungen zur Form der STM–Spitzen und der hieraus resultierenden Abbildungsqualität vermuteten die Autoren, daß diese Cluster aus 100–1000 Atomen bestanden [45]. Bisher gelang es nicht, derartige Partikel *in situ* mit atomarer Auflösung abzubilden, wobei dies bei ähnlich dimensionierten Nanostrukturen im UHV möglich ist [46]. Dasselbe Grundprinzip wurde von Fujita *et al.* genutzt, um Au–Cluster auf einer Si(111)–Oberfläche zu erzeugen. Hier legten sie einen Spannungspuls an den z–Piezo an, so daß die Spitze an die Probe angenähert wurde bis Metallatome von der Spitze zum Substrat hinüberspringen.

Diesem eben beschriebenen Verfahren liegt der sogenannte *jump–to–contact* zu Grunde: An der Oberfläche eines idealen, in zwei Dimensionen unendlich ausgedehnten Festkörpers ist die Symmetrie des Atomgitters gestört. Infolgedessen wird das Gitter in Richtung der Oberflächennormalen gestaucht. Bringt man nun einen zweiten Festkörper nahe genug an diesen heran, führt die attraktive Wechselwirkung zwischen den Atomen der beiden Körpern zu einer Relaxation des Gitters bis sich die Oberflächen berühren und die Symmetrie wieder hergestellt ist und zwar an einem Punkt an dem sich die Körper in ihrer ursprünglichen Ausdehnung nicht berühren würden: der sogenannte *jump–to–contact*. In Abbildung 1.5 ist schematisch der beschriebene Vorgang dargestellt.

Der *jump–to–contact* wurde auch schon mit atomarer Auflösung im Transmissionselektronenmikroskop beobachtet [47] und auch mit molekulardynamischen Rechnungen simuliert [48, 49, 50]. In Abbildung 1.6 ist eine Sequenz aus vier Bildern aus der Simulation von Del Popólo *et al.* dargestellt. Die Spitze besteht aus Platin und ist mit einer Lage Kupfer bedeckt. Auf dem Substrat (Au(111)) befindet sich ebenfalls eine Kupfermonolage (Cu–UPD auf Gold). Dabei wurde in den molekular dynamischen Rechnungen die Position der beteiligten Atome zu bestimmten Zeitpunkten bzw. Positionen der Spitze relativ zum Substrat bestimmt. Die Atome der untersten zwei Lagen des Substrates und die der Pt–Spitze wurden festgehalten. Zu Beginn befindet sich die Cu–bedeckte Spitze in einem Abstand von der Probe, der zu keinen Atombewegungen (außer thermische Bewegung) führt (Abb. 1.6a). Kommt die Spitze dem Substrat nahe genug, springen Atome von der Spitze zur Probe über und umgekehrt: der *jump–to–contact* (Abb. 1.6b). Die sich ausbildende verbindende Brücke zwischen Substrat und Spitze wird *connective neck* genannt. Dieser wird mit zunehmender Annäherung der Spitze zur Probe hin dicker (Abb. 1.6c). Beim Zurückziehen der Spitze verjüngt sich der *connective neck* (Abb. 1.6d) bis er reißt

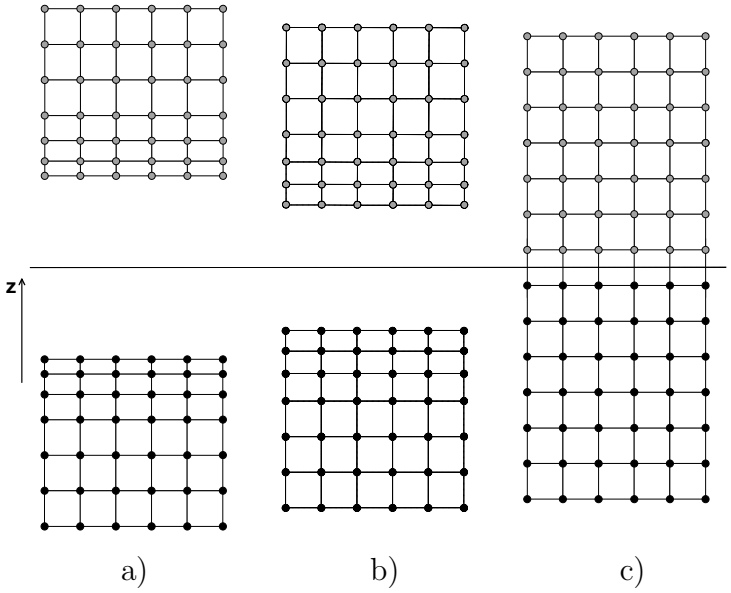


Abbildung 1.5: Illustration der Gitterrelaxation als Ursache für den *jump–to–contact*. a: Die Symmetrie zweier, weit entfernter Festkörper ist an der Oberfläche gestört und das Festköpergitter nahe der Oberfläche komprimiert. b: Mit geringer werdendem Abstand nimmt die attraktive Wechselwirkung der sich nähernden Festkörper zu und das Gitter beginnt zu relaxieren bis c: die Oberflächen zusammenspringen und das Gitter vollständig relaxiert, der sogenannte *jump–to–contact*.

und auf dem Substrat ein Metallcluster zurückbleibt. Die Cluster bestehen zum Teil aus Substratmaterial, wobei gezeigt wurde, daß der Substratanteil im Cluster von der Auslenkung der Spitze abhängt [50].

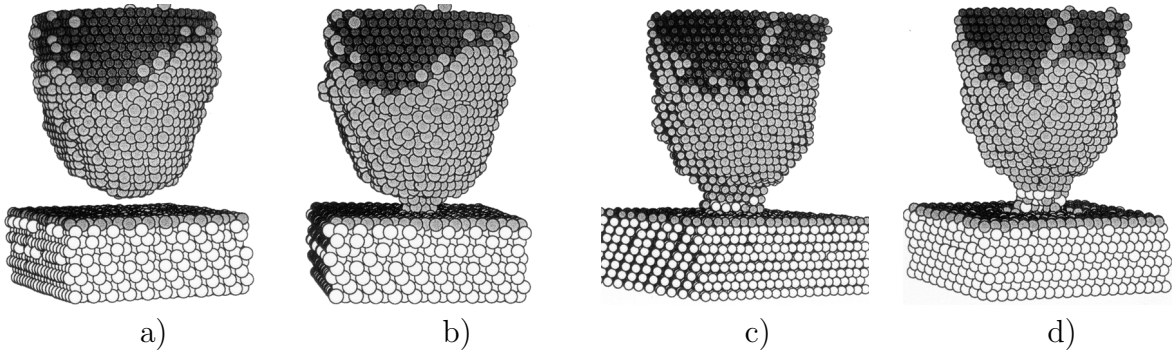


Abbildung 1.6: Simulation der spitzeninduzierten Clustererzeugung am Beispiel Cu–bedeckte Pt–Spitze auf Cu–UPD–bedeckten Au(111) [50].

In Kapitel 4.4 werden die eigenen Versuche dargestellt, mit dieser Methode Cluster zu

erzeugen.

1.2.2 Flächendeckende Nanostrukturierung

Neben lokal wirkenden Strukturierungsmaßnahmen wurden auch verschiedene, integral wirkende Methoden entwickelt. Dabei spielen häufig Selbstorganisation und statistische Prozesse eine Rolle.

Die Generierung von Nanostrukturen durch elektrochemische Metallabscheidung wurde in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht [51][1]. Dabei wurde gezeigt, daß Nanostrukturen dann auf der Substratoberfläche entstehen, wenn an einer energetisch günstigen Stelle (engl.: *active site*) ein Wachstumskeim (auch Nukleationszentrum genannt) gebildet wird und dieser dann zu dem gewünschten Cluster heranwächst. Hierzu muß das Nukleationsgesetz 1.2 betrachtet werden, daß die Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Zeit ausdrückt mit der aus einem *active site* ein Nukleationszentrum wird [52].

$$N = N_0 \left(1 - \exp(-At)\right) \tag{1.2}$$

Dabei ist N die Anzahl der gebildeten Wachstumskeime, N_0 die Anzahl aller Abscheideplätze auf der Oberfläche und A die Ratenkonstante für die Nukleation. Für kleine Zeiten t kann man nun zwei Grenzfälle betrachten. Zum einem wird Gleichung 1.2 zu $N \simeq N_0$ für sehr große A. Dieser Fall wird instantane Nukleation genannt. Zum anderem wird Gleichung 1.2 zu

$$N = N_0 A t \tag{1.3}$$

für kleine A. Dieser Fall wird progressives Wachstum genannt und führt zu einem linearen Anstieg der Anzahl der Wachstumskeime mit der Zeit. Die Ratenkonstante für die Nukleation A ist also der entscheidene Parameter zur Steuerung der Anzahl der Wachstumskeime. A hängt seinerseits vom Substratmaterial, der Oberflächenstruktur des Substrates, dem abzuscheidenen Metall, dessen Ionenkonzentration im Elektrolyt und dem Überpotential η ab. Dies muß auch berücksichtigt werden, um nanostrukturierte Modellelektroden herzustellen, die sich durch separierte Metallcluster auszeichnen. Um dies zu erreichen, wird man ein Substrat wählen, das wenige Abscheideplätze besitzt. Penner *et al.* nutzten daher hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) als Substrat [53]. Zudem wendeten sie die sogenannte Doppelpulsmethode an, d. h. einem Nukleationspuls,

[1] und darin enthaltene Referenzen

während dessen Wachstumskeime gebildet werden, folgt ein Wachstumspuls, der zur Metallabscheidung auf den Keimen führt. Es stehen nun zwei Parameter zu Verfügung, um die gewünschte, niedrige Keimdichte zu erzielen: das Potential und die Zeit. Die Aktivierungsbarriere für die Metallabscheidung auf HOPG ist nicht für jeden Platz gleich hoch, jedoch höher als für Metallsubstrate, so daß durch die Höhe des Nukleationspuls auch die Keimdichte beeinflußt werden kann [51]. So wurde gezeigt, daß N für $|\eta| > 400\,\mathrm{mV}$ ca. 10^8–$10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$ betrug [54, 55, 56, 57, 58] während N für $|\eta| < 100\,\mathrm{mV}$ ca. $10^7\,\mathrm{cm}^{-2}$ betrug [51]. Damit die Keime aber ähnlich groß werden, sollte der Nukleationspuls möglichst kurz sein (5 ms) [51]. Nachdem Wachstumskeime gebildet wurden, wurde die Überspannung deutlich reduziert, um nur noch Metall auf die vorhandenen metallischen Keime abzuscheiden und keine neuen Keime zu erzeugen. Dies ist möglich da die Aktivierungsbarriere für die Metallabscheidung auf HOPG und Metall sehr unterschiedlich ist. Die Untersuchungen von Zoval *et al.* zeigten zudem, daß die Größenverteilung der Metallpartikel von der Abscheiderate und somit vom Überpotential während des Wachstumspulses abhängt [59]. Je höher das Überpotential gewählt wurde, desto höher war auch die Abscheiderate. Dies wiederum führt auf Grund der Diffusion der Metallionen zu einer Metallionenverarmung um die Cluster. In Abbildung 1.7 ist schematisch der Einfluß der Überpotentials auf die Größenverteilung elektrochemisch abgeschiedener Metallcluster dargestellt. Eine

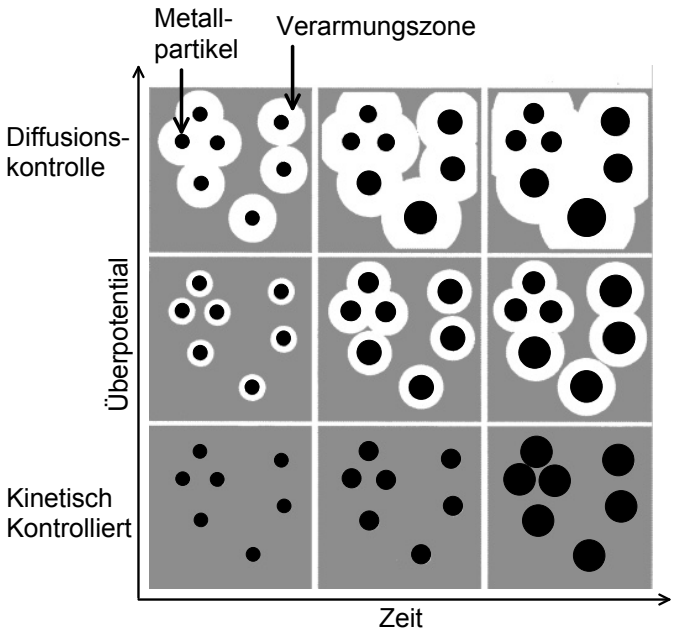


Abbildung 1.7: Effekt des Überpotentials auf die Ausdehnung der Verarmungszone um wachsende Metallpartikel, und der hieraus folgende Einfluß auf die Größenverteilung der Partikel (aus [51]).

Konzentrationserniedrigung der Metallionen an der Clusteroberfläche ist während der Abscheidung unvermeidlich. Des weiteren sind die Wachtumskeime statistisch auf der Substratoberfläche verteilt und somit variiert der Abstand zwischen den Keimen. Daher ist es notwendig, daß die Verarmungszone um die Cluster möglichst klein ist, damit diese sich nicht überlappen und somit zu unterschiedlichen Wachstumsbedingungen führen. Die erzielten Ergebnisse hingen jedoch auch vom abgeschiedenen Metall ab. Im Fall von Silberclustern konnte eine relative Standardabweichung (RSD) für die Clustergröße von 10% erreicht werden, während für Platincluster bestenfalls 20% erreicht wurde. Ebenso nimmt die relative Standardabweichung mit größer werdender, mittlere Partikelgröße $\bar{d}$ ab. Im Fall von Silberpartikeln wurde eine Abnahme der RSD von 30% für $\bar{d} = 2,4\,\mathrm{nm}$ auf RSD = 10% für $\bar{d} = 680\,\mathrm{nm}$ beobachtet [51]. In Kapitel 4.1 werden eigene Experimente vorgestellt, mit dieser Methode nanostrukturierte Modellelektroden zu präparieren.

Eine weitere Strukturierungsmethode führt über die chemische bzw. elektrochemische Herstellung einer kollodialen Lösung. Dabei werden Metallionen in Lösung durch ein Reduktionsmittel reduziert, finden dabei in kleinen Mengen zueinander und bilden Metallcluster. Es ist jedoch noch ein sogenannter Ligand zur Stabilisierung der Cluster notwendig, um zu verhindern, daß die so gebildeten Cluster agglomerieren. Der Ligand bildet hierzu eine Hülle um den Metallcluster. Im nächsten Schritt wird die Substratoberfläche mit der Kolloidlösung benetzt und es kommt zur Adsorption dieser ligandenstabilisierten Cluster auf der Probenoberfläche. Die Details[2] dieses eben beschriebenen Verfahrens variieren stark und hängen vom Material des Clusters, dem Substratmaterial, der gewünschten Clustergröße, dem Bedeckungsgrad des Substrats und dem Lösungsmittel, in dem die Modellelektroden eingesetzt werden sollen, ab. Harriman *et al.* entwickelten ein Verfahren zur Herstellung von Platinpartikeln mit einem Durchmesser von $2,8 \pm 0,4\,\mathrm{nm}$ [60]. Dabei diente Zitrat ($Na_3C_6O_7H_5$) sowohl als Reduktionsmittel als auch als stabilisierender Ligand. Die wässrige Lösung zur Synthese der Cluster enthielt 0,6 mM H_2PtCl_6 and 1,8 mM $Na_3C_6O_7H_5$. Nach vier Stunden bei 91°C unter ständigem Rühren wurden die restlichen Ionen in der Lösung durch die Zugabe von Amberlite® neutralisiert und ausgefällt [61]. Durch Filtration der Lösung wurden die kollodiale Lösung gewonnen. In diese wurde dann das Substrat getaucht (engl.: *dip coating*), um nanostrukturierte Modellelektroden zu präparieren. Der Bedeckungsgrad des Substrats ließ sich durch die Konzentration der kollodialen Lösung bzw. die Dauer des Eintauchens steuern [62].

Zur Erzeugung ausgedehnter, geordneter Nanostrukturen ist jedoch die Selbstorganisation in bestimmten organischen bzw. biologischen Systemen eher geeignet. Spatz *et al.* entwickelten ein Verfahren, mit dem ein hexagonales 2–dimensionales Gitter aus Goldclustern auf einem beliebigen flachen Substrat gebildet werden kann [63, 64]. Hierzu lösten

[2] Metallionenkonzentration, Reduktionsmittel, Ligand, Synthesezeit- und temperatur

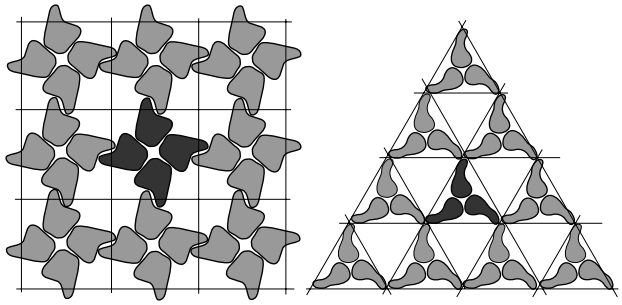


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung zweier *S–layers*. Unterschiedliche Proteine bilden verschieden strukturierte Template für die Metallabscheidung (aus [65]).

die Autoren Poly(Styrol)-Block-Poly(Divinylpyridin) in Toluol. Durch den Dipolcharakter des Poly(Styrol)-Block-Poly(Divinylpyridin) bilden sich Micellen. In der Mitte dieser Micellen lagern sich in einer goldionenhaltigen Lösung Goldionen an. Wird nun H_2N_4 hinzu gegeben, werden die Metallionen reduziert und man erhält Goldcluster in einer Matrix aus Poly(Styrol)-Block-Poly(Divinylpyridin). Taucht man das Substrat in diese Lösung kurz ein, adsorbiert eine Monolage der Micellen auf der Probenoberfläche, wobei sich die Micellen 2–dimensional hexagonal anordnen. Nach einem Plasmaprozeß, der die organische Hülle der Cluster entfernt, bleiben auf dem Substrat 2–dimensional, hexagonal angeordnete Goldcluster zurück. Der Clusterdurchmesser hing dabei von der Konzentration der Metallionen ab und variierte zwischen 1 und 15 nm. Der Abstand zwischen den Partikel variierte zwischen 30 und 140 nm und war von der Länge des Copolymers (Block) in dem Poly(Styrol)-Block-Poly(Divinylpyridin) abhängig [64]. Sleytr *et al.* nutzten Proteine, um ein Templat für die Metallabscheidung zu erzeugen [65, 66]. Hierzu wurde eine Monolage eines Proteines eines Typs aus einer Lösung auf dem Substrat adsorbiert[3]. Dabei wird eine geordnete Schicht des Proteins gebildet, wobei der Typ des Proteins und die hieraus folgende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen die Ordnung der Schicht bestimmt. Diese Schichten werden in der Literatur *S–layers* genannt. In Abbildung 1.8 sind schematisch zwei verschiedene Template mit unterschiedlicher Symmetrie dargestellt. Die Autoren benetzten die templat–bedeckten Proben mit einer $HAuCl_4$ Lösung, um die Nanokompartments des Templats zu füllen, überführten danach die Probe ins UHV und bestrahlten sie mit einem Elektronenstrahl. Hierdurch wurde der $HAuCl_4^-$-Komplex reduziert und das Protein denaturisiert. Auf der Substratoberfläche blieb nun ein regelmäßig geordnetes Clusterfeld zurück. Im Beispiel eines Templats aus *Bacillus sphaericus* CCM2177 wurde eine quadratische Symmetrie mit einer Periodizität von 12,8 nm des Clusterfeldes beobachtet. Die Goldcluster maßen ca. 4–5 nm im Durchmesser [66].

[3] Langmuir–Blodgett–Film

Die eben vorgestellten Verfahren stellen nur eine Auswahl aus einer Vielzahl bis dato entwickelten Methoden zur Präparation nanostrukturierter Modellelektroden dar. In Kapitel 4 werden eigene Versuche dargestellt nanostrukturierte Modellelektroden zu präparieren.

1.3 Die untersuchten Reaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wasserstoffentwicklung und die Oxidation von Kohlenmonoxid im saurem Elektrolyt untersucht. In diesem Kapitel werden kurz die bisher gewonnenen Erkenntnisse über diese Reaktionen dargestellt.

1.3.1 Die Wasserstoffentwicklung

Die Wasserstoff-Entwicklungsreaktion (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER) ist sehr gut untersucht, da sie von erheblicher technologischer Bedeutung ist [67]. Sie ist eine der Standardmethoden zur Produktion von Wasserstoffgas; weiter dient sie der Herstellung von schwerem Wasser, da wegen $j_{0,H_2} > j_{0,D_2}$ sich H_2 aus einem H_2O/D_2O-Gemisch schneller entwickelt; zudem ist die elektrochemische Abscheidung von Metallen wie z. B. Nickel oder Chrom von der parallel ablaufenden HER begleitet.

Die Wasserstoffentwicklung gilt als „Prototyp einer elektrokatalytischen Reaktion“, da sie fast alle möglichen Eigenschaften einer solchen besitzt. Außerdem läuft sie an mehr als zwanzig verschiedenen Elektrodenmetallen ab, was es ermöglicht, Trends in der Beziehung zwischen Elektrodeneigenschaften und der Reaktionsrate zu erkennen [67]. In wässriger Lösung läuft die HER in jedem pH–Bereich ab:

sauer, $pH < 7$	:	$2\,H_3O^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,H_2O$ (Standardgleichgewichtspotential φ_{00} =0V vs. NHE)
alkalisch, $pH > 7$	:	$2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH^-$ (φ_{00} =-0,828V vs. NHE)
neutral, $pH = 7$	:	beide, aber eher der Mechanismus wie im Alkalischen, wegen $c_{H_2O} \gg c_{H_3O^+}$

Im folgenden sei die Betrachtung auf den für diese Arbeit relevanten Fall der sauren Lösung beschränkt.

Bei der Wasserstoffentwicklung werden zwei Elektronen übertragen, so daß die allgemeine Form der Butler–Volmer–Gleichung zur Beschreibung der Reaktion anzuwenden

ist [67]. Diese sei nun ohne Herleitung angegeben. Die allgemeine Form der Butler–Volmer–Gleichung gilt für Elektrodenreaktionen mit konsekutivem Übergang mehrerer Ladungen unter Berücksichtigung des blockierenden Einflusses adsorbierter Reaktanden oder Produkte (je nach betrachteter Reaktionsrichtung).

$$j = j_0 \left\{ \frac{\theta}{\theta_0} exp\left[\frac{\alpha_{eff,a}F}{RT}\eta\right] - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} exp\left[-\frac{\alpha_{eff,c}F}{RT}\eta\right] \right\} \tag{1.4}$$

$$\alpha_{eff,a} = \left(\frac{n-\gamma}{\upsilon} - r(1-\alpha_a)\right) \tag{1.5}$$

$$\alpha_{eff,c} = \left(\frac{\gamma}{\upsilon} + r\alpha_c\right) \tag{1.6}$$

$$\alpha_{eff,a} + \alpha_{eff,c} = \frac{n}{\upsilon} \tag{1.7}$$

n : Gesamtzahl der übergehenden Elektronen
γ : Anzahl der vor dem ratenbestimmenden Schritt (RBS) übergegangenen Elektronen
υ : Anzahl der Wiederholungen des RBS pro einem Durchlauf der Gesamtreaktion
r : Anzahl der im RBS übergehenden Elektronen
θ : Bedeckungsgrad, $\theta = \frac{\text{blockierte Adsorptionsplätze}}{\text{Gesamtzahl der möglichen Adsorptionsplätze}}$, $\theta = \theta(\eta)$
θ_0 : Gleichgewichtsbedeckungsgrad für $\eta = 0$, auch in j_0 enthalten

Betrachtet werden nur die Teilschritte mit Ladungstransfer, andere vor- oder nachgelagerte Schritte sind nicht berücksichtigt. In der Formel ist vorausgesetzt, daß bei jedem Teilschritt, außer dem ratenbestimmenden (auch geschwindigkeitsbestimmend genannt) Teilschritt, genau ein Elektron übergeht. Der ratenbestimmende Teilschritt ist der Schritt mit der höchsten freien Aktivierungsenthalpie bezüglich des Anfangszustandes der Gesamtreaktion [67].

Bei der Wasserstoffentwicklung laufen im sauren Elektrolyt mehrere Teilreaktionen ab. Diese sind:

1. Antransport der H_3O^+-Ionen: schneller Vorgang, bedingt durch die sogenannte „Extraleitfähigkeit des Protons“ (Transport des Protons über das Wassernetzwerk)

2. Ladungsübergang: Entladung des H_3O^+ und Adsorption des H an die Elektrode; der Volmer-Schritt:

$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H_{ad} + H_2O \tag{1.8}$$

3. Rekombination: Bildung des H_2

   (a) Die Tafel-Reaktion:

$$2\,\mathrm{H_{ad}} \longrightarrow \mathrm{H_{2,ad}} \tag{1.9}$$

   (b) Die Heyrowsky-Reaktion:

$$\mathrm{H_{ad}} + \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_{2,ad}} + \mathrm{H_2O} \tag{1.10}$$

4. Desorption des H_2 und diffusiver Abtransport

Die Mechanismen der Wasserstoffentwicklung sind der Volmer-Tafel- und der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus. Ersterer wird auch als „Entladung plus chemischer Desorption“, zweiterer als „Entladung plus elektrochemischer Desorption“bezeichnet.

Die jeweiligen Reaktionsmechanismen sind jedoch durch die beiden oben skizzierten Reaktionspfade noch nicht genügend charakterisiert, denn es können verschiedene Teilreaktionen gehemmt und damit ratenbestimmend sein. Dabei kann ein einziger (der mit der höchsten freien Aktivierungsenthalpie bezüglich des Anfangszustandes) allein ratenbestimmend sein. Wenn jedoch mehr als ein Teilschritt bezüglich des Anfangszustandes eine freie Aktivierungsenthalpie in einem Intervall von etwa 4—8 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ besitzt, so liegt eine multiple Raten-Kontrolle vor [67]. So können, z. B. innerhalb eines bestimmten Potentialbereiches, Volmer– und Tafel–Schritt gemeinsam ratenbestimmend sein (nur der Volmer–Schritt hat hier eine Potentialabhängigkeit). Dies wird auch als dualer Mechanismus bezeichnet. Von einer gekoppelten Reaktion spricht man, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte gleiche Abhängigkeiten von den restlichen Parametern der Reaktion zeigen und die Geschwindigkeiten der Rückreaktionen vernachlässigbar sind [67].

Das Auftreten dieser unterschiedlichen Mechanismen hängt vom Elektrodenmaterial, Elektrodenoberfläche, der Überspannung, der Stromdichte durch die Grenzfläche und dem Elektrolyt ab [67].

Auf der Basis der allgemeinen Formulierung der Butler–Volmer–Gleichung lassen sich unter besonderer Berücksichtigung der Bedeckung θ_H der Elektrodenoberfläche mit atomarem Wasserstoff für die verschiedenen Reaktionsmechanismen die Terme $\alpha_{eff,c} = \left(\frac{\gamma}{\upsilon} + r\alpha_c\right)$, die hier effektive Durchtrittsfaktoren für die kathodische Wasserstoffentwicklung genannt werden sollen, auswerten.

Der Vergleich dieser Werte mit experimentell erhaltenen Durchtrittsstrom-Überspannungs-Kennlinien geschieht aufgrund folgender Beziehung über die Steigung der Tafelgerade:

$$\frac{\partial E}{\partial \log j} = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha_{eff,c} \cdot F} = \frac{1}{\alpha_{eff,c}} \cdot 59,14 \frac{\text{mV}}{\text{Decade}} \tag{1.11}$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer solchen Auswertung für $\alpha_c = 0,5$ und T =298K dargestellt [67, 68]:

Nr.	Mechanismus	$\alpha_{eff,c}$	$\frac{\text{Tafel-Steigung}}{\frac{\text{mV}}{\text{Decade}}}$	Referenz
1.	$\text{Volmer}_{\text{RBS}}$ + Tafel	0,5	118	[68]
2.	Volmer + $\text{Tafel}_{\text{RBS}}$	2,0	29	[68]
3.	Volmer + Tafel gekoppelt	0,5	118	[67]
4.	$\text{Volmer}_{\text{RBS}}$ + Heyrowsky	0,5	118	[67]
5.	Volmer + $\text{Heyrowsky}_{\text{RBS}}$	1,5	39	[67]
6.	Volmer + Heyrowsky gekoppelt	0,5	118	[67]

Die Indices $_{\text{RBS}}$ kennzeichnen den ratenbestimmenden Schritt.

In [67] wurden bei der Berechnung der in der Tabelle angegebenen Werte kleine Bedeckungen θ_{H} angenommen. Das scheint bei den Mechanismen 4 bis 6 zulässig, wenn die H_3O^+-Konzentration im Elektrolyt groß ist. Für die Mechanismen unter Beteiligung der Tafel-Reaktion hingegen, gilt diese Einschränkung nicht. Die Werte für die Mechanismen 1 und 2, die für Platin maßgeblich sind, werden in [68] ohne Einschränkung hergeleitet.

Verschiedene Reaktionsmechanismen führen also zu verschiedenen Tafel–Steigungen, weswegen sie im Prinzip zur Identifizierung dieser Mechanismen herangezogen werden können. Allerdings ist die Tafel–Steigung im allgemeinen kein eindeutiger Indikator für den herrschenden Reaktionsmechanismus.

An Platinelektroden wird in der Literatur einerseits der Mechanismus 2 [67, 69] bei niedrigem Überpotential beobachtet und andererseits bei hohen Überpotential der Mechanismus 1 [68].

1.3.2 Kohlenmonoxidoxidation an Platin

Der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Kohlenmonoxid an Platinelektroden in saurer Lösung, der auch heute noch Bestand hat, wurde 1964 von Gilman formuliert [70].

Demnach muß der sauerstoffhaltige Reaktionspartner erst adsorbiert werden, damit die Reaktion stattfinden kann.

Die möglichen Reaktionspartner des CO sind entweder Wassermoleküle oder OH^-–Ionen, wobei letztere als wahrscheinlicher gelten, was durch aktuelle experimentelle und theoretische Ergebnisse bestärkt wird [71, 72]. Im Folgenden wird davon ausgegangen, daß adsorbiertes OH^- der Reaktionspartner ist. Die Reaktion läßt sich somit wie folgt beschreiben:

$$H_2O + * \rightleftarrows OH_{ads} + H^+ + e^- \tag{1.12}$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow CO_2 + H^+ + e^- + 2 * . \tag{1.13}$$

Dabei symbolisiert $*$ einen freien Adsorptionsplatz an der Oberfläche. Unabhängig vom sauerstoffhaltigen Reaktionspartner ergibt sich folgende Gesamtreaktion:

$$CO_{ads} + H_2O + * \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- + 2 * . \tag{1.14}$$

Das Reaktionsprodukt (CO_2) desorbiert sofort. Wie man an den Pfeilen in den Gleichungen 1.13 und 1.14 sehen kann, ist die CO–Oxidation eine irreversible Reaktion, da sie kinetisch stark gehemmt ist. Nach thermodynamischen Berechnungen würde die Reaktion schon bei einem Potential von $\simeq 0,06V$ ablaufen, jedoch wird erst ab Potentialen $\gtrsim 0,55V$ die Reaktion beobachtet. Bei so hohen Überpotentialen ist die Reduktion von CO_2 zu CO (Rückreaktion) vollständig unterdrückt.

Es soll der Fall betrachtet werden, daß der Elektrolyt frei von CO ist. Damit kann die Konzentration des CO an der Oberfläche als einfache Funktion der momentanen relativen Oberflächenbedeckung $\theta(t)$ beschrieben werden. Die in Gleichung 1.14 beschriebene Reaktion läuft mit einer bestimmten Reaktionsrate v ab, für die gilt:

$$v = \Gamma_{CO} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t}. \tag{1.15}$$

Γ_{CO} : maximale Oberflächenkonzentration von CO $[\frac{mol}{cm^2}]$
v : Reaktionsrate $[\frac{mol}{cm^2 s}]$

Die Stromdichte ist proportional zur Reaktionsrate. Damit gilt:

$$j = nF \cdot \Gamma_{CO} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t}. \tag{1.16}$$

Im Folgenden wird die Stromdichte j für verschiedene Reaktionsmechanismen als explizite Funktion der Zeit hergeleitet, wobei ein konstantes Elektrodenpotential vorausgesetzt wird.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Beim einfachsten Ansatz wird die mikroskopische Struktur der Oberfläche nicht beachtet, sondern es werden alle Adsorptionsplätze als gleich angenommen. Zudem soll hier die Forderung gemacht werden, daß gleichartige Adsorbate untereinander nicht wechselwirken. In diesem Fall bietet sich folgender allgemeiner Ansatz für v an:

$$v = k_{\mathrm{G}} \cdot g(\theta(t)). \tag{1.17}$$

Dabei ist g eine noch zu bestimmende Funktion von θ und k_{G} ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Wenn man den Elektronendurchtritt als geschwindigkeitsbestimmend annimmt, dann ist k_{G} potentialabhängig und folgt der Butler–Volmer–Gleichung.

$$k_{\mathrm{G}} = k_0 \cdot exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right] \tag{1.18}$$

Obige Annahme impliziert, daß Wasserdissoziation und Adsorption von OH^- vergleichsweise schnell ablaufen. Die gesamte CO–freie Fläche soll mit OH besetzt sein, welchem demnach die relative Oberflächenbedeckung $1 - \theta$ zugeordnet werden kann.

Da beide reagierenden Spezies adsorbiert sein müssen, damit die Reaktion stattfinden kann, ergibt sich $g(\theta(t))$ mit obigen Annahmen einfach als Produkt der beiden Oberflächenkonzentrationen:

$$g(\theta(t)) = \theta(t) \cdot \Gamma_{CO} \cdot (1 - \theta(t)) \cdot \Gamma_{\mathrm{OH}} \tag{1.19}$$

Γ_{OH} : maximale Oberflächenkonzentration von OH $[\frac{mol}{cm^2}]$.

k_{G} hat hier die Dimension $\mathrm{cm}^2\ \mathrm{mol}^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$, weshalb sie mit Γ_{OH} zu einer Größe der Dimension s^{-1} zusammengefaßt wird: $k'_{\mathrm{G}} = k_{\mathrm{G}} \cdot \Gamma_{\mathrm{OH}}$. Mit 1.19 und 1.17 ergibt sich für die Stromdichte also:

$$j = nF \cdot \Gamma_{CO} \cdot k'_G \cdot \theta(t) \cdot (1 - \theta(t)). \tag{1.20}$$

Aus Gleichungen 1.20 und 1.16 wird die Stromdichte als explizite Funktion der Zeit berechnet. Das Ergebnis lautet:

$$j = nF\,\Gamma_{\mathrm{CO}}\,k'_{\mathrm{G}} \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{\theta(0)} - 1\right) e^{k'_G t} + 1} - \frac{1}{\left(\left(\frac{1}{\theta(0)} - 1\right) e^{k'_{\mathrm{G}} t} + 1\right)^2}\right]. \tag{1.21}$$

Dieser einfache Fall läßt sich durch Potentialsprungmessungen verifizieren. Läuft die Oxidationskinetik also nach dem Langmuir–Hinshelwood Mechanismus ab, so mißt man

dabei Stromtransienten, die eine Form wie in Abbildung 1.9 aufweisen. Die Kurven sind symmetrisch zum Zeitpunkt des Strommaximums, können aber je nach Bedeckungsgrad bei $t = 0$ abgeschnitten sein. Je größer der ursprüngliche Bedeckungsgrad, desto später tritt das Maximum auf. Je kleiner k_G bzw. je kleiner das Überpotential, desto später und breiter wird das Maximum.

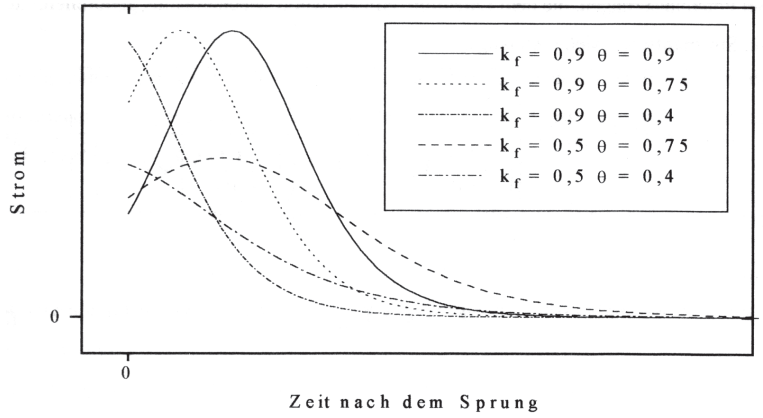


Abbildung 1.9: Zeitlicher Stromverlauf nach Gleichung 1.21 (aus [73]).

Für das Maximum gelten folgende Gleichungen:

$$t_{\max} = \frac{1}{k'_G} \cdot \ln\left(\frac{1}{\frac{1}{\theta(0)} - 1}\right), \tag{1.22}$$

$$j_{\max} = \frac{nF\,\Gamma_{CO}\,k'_G}{4}. \tag{1.23}$$

Gleichung 1.21 hat die besondere Eigenschaft, daß bei einer Auftragung von $j/j_{\max}$ gegen $t \cdot j_{\max}$ der Funktionsverlauf unabhängig von k'_G und somit unabhängig vom Potential wird (Skaleninvarianz):

$$\frac{j}{j_{\max}} = 4 \cdot \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{\theta(0)} - 1\right) e^{\frac{4tj_{\max}}{nF\Gamma_{CO}}} + 1} - \frac{1}{\left(\left(\frac{1}{\theta(0)} - 1\right) e^{\frac{4tj_{\max}}{nF\Gamma_{CO}}} + 1\right)^2}\right]. \tag{1.24}$$

Stromtransienten, die von Gleichung 1.21 beschrieben werden, wurden bei der Oxidation einer CO–Monolage auf rauhen, polykristallinen Pt–Oberflächen beobachtet.

Nukleation und Wachstum: Bereits mit glatten polykristallinen Pt-Elektroden mißt man für die CO–Oxidation Stromtransienten, die sich nicht mehr durch den einfachsten Ansatz für den Langmuir–Hinshelwood–Mechanismus erklären lassen. Die Ergebnisse solcher Messungen sind jedoch konsistent mit der Nukleation und dem Wachstum von CO–freien Inseln in der adsorbierten CO–Monolage, in Analogie zur Elektrokristallisation einer einatomaren Metallschicht [74].

Die Reaktion beginnt jeweils an sogenannten Nukleationszentren, welches besonders exponierte, niedrig koordinierte Atome der Elektrodenoberfläche sind. Im Fall der CO–Oxidation sind diese Plätze nicht von CO besetzt, so daß OH dort adsorbieren kann. Während der CO–Oxidation sind nicht alle möglichen Nukleationszentren sofort mit OH belegt, sondern die Anzahl der Nukleationszentren N steigt mit der Zeit. Dies nennt man *progressive Nukleation*. Den Grenzfall, daß zu Beginn des Oxidationsprozeßes fast alle möglichen Nukleationszentren mit OH besetzt sind und daß N im weiteren Verlauf nur sehr wenig steigt, bezeichnet man *instantane Nukleation*.

Bei der *instantanen Nukleation* hat man also näherungsweise eine konstante Anzahl von Nukleationszentren N_0. Von diesen aus sollen kreisförmige, CO–freie bzw. mit OH besetzte Bereiche wachsen, wobei der Radius dieser Bereiche mit einer konstanten Wachstumsrate k_W zunehmen soll. Damit läßt sich der Bedeckungsgrad von N_0 nichtüberlagernden Bereichen ausdrücken durch

$$\theta_{erw}^{inst} = N_0 \; k_W^2 \, t^2 \, \pi. \tag{1.25}$$

Wenn die Inseln anfangen zu überlappen, beschreibt 1.25 nicht mehr den tatsächlichen Bedeckungsgrad, weshalb er „erweiterter Bedeckungsgrad“ θ_erw genannt werden soll.

Bei der *progressiven Nukleation* wächst die Zahl der Nukleationszentren $N(t)$ mit der Zeit. Mit einer konstanten Nukleationsrate k_N ergibt sich eine exponentielle zeitliche Abhängigkeit für $N(t)$, $N(t) = N_0(1-e^{-k_N t})$. Dies läßt sich wegen $k_N t \ll 1$ zu $N = N_0 k_N t$ linearisieren. Für den erweiterten Bedeckungsgrad bei *progressiver Nukleation* gilt dann

$$\theta_\mathrm{erw}^\mathrm{prog} = \int_0^N k_W^2 \, t^2 \, \pi \, \mathrm{d}N = \int_0^t k_W^2 \, t^2 \, \pi \; N_0 \, k_N \, \mathrm{d}t = N_0 \, k_N \, k_W^2 \, \pi \; \frac{t^3}{3}. \tag{1.26}$$

Mit θ_erw läßt sich der tatsächliche Bedeckungsgrad θ von willkürlich über die Oberfläche verteilten Inseln mit Hilfe von Avramis Theorem beschreiben [75]:

$$\theta = 1 - \exp\left(-\theta_\mathrm{erw}\right). \tag{1.27}$$

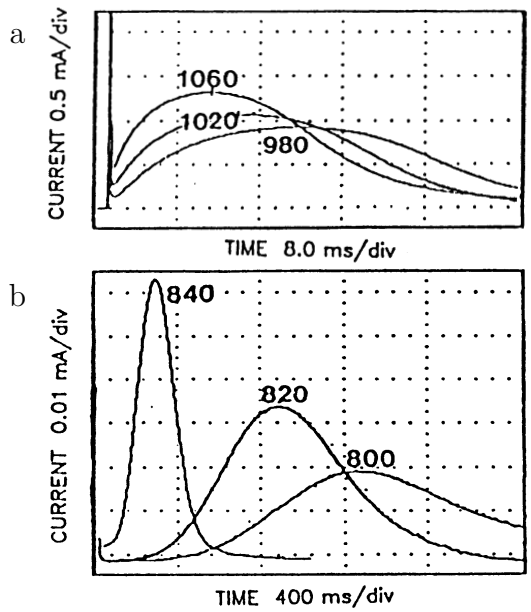


Abbildung 1.10: Stromtransienten für die Oxidation einer CO–Monolage an Pt(100) a; Sprung zu hohen Potentialen, instantane Nukleation b; Sprung zu niedrigen Potentialen, progressive Nukleation (aus [76]).

Setzt man 1.25 und 1.26 in 1.27 und diese dann in Gleichung 1.16 ein, erhält man Ausdrücke für $j(t)$. Für die instantane Nukleation ergibt sich

$$j^{inst} = nF\ \Gamma_{\mathrm{CO}}\ 2\pi\, N_0\, k_{\mathrm{W}}^2\ t\ \exp\left(-\pi N_0\, k_W^2\, t^2\right) \tag{1.28}$$

und für die progressive Nukleation

$$j^{\mathrm{prog}} = nF\ \Gamma_{\mathrm{CO}}\ \pi\, N_0\, k_N k_{\mathrm{W}}^2\ t^2 \exp\left(-\frac{\pi N_0\, k_N k_W^2\, t^3}{3}\right). \tag{1.29}$$

Dies wurde zum ersten Mal von Bewick, Fleischmann und Thirsk hergeleitet, weshalb die Ergebnisse auch als BFT–Theorie bezeichnet werden [77].

Beide Kurven durchlaufen ein Maximum. Für kleine Zeiten ist die Stromdichte bei instantaner Nukleation näherungsweise linear, bei progressiver Nukleation steigt sie ungefähr quadratisch mit der Zeit. Für große Zeiten dominiert jeweils der exponentiell abfallende Term, in dem bei instantaner Nukleation die Zeit quadratisch, bei progressiver Nukleation in der dritten Potenz auftritt. Beide Kurven sind asymmetrisch, was ein Hauptunterschied zu der durch Gleichung 1.21 beschriebenen Kurve ist. Ein weiterer markanter Unterschied zu der einfachsten Form des Langmuir–Hinshelwood–Mechanismus ist, daß

die Gleichungen 1.28 und 1.29 keine Skaleninvarianz bei Auftragung von $j/j_{\max}$ gegen $t \cdot j_{\max}$ zeigen, wie sie auf S. 23 beschrieben ist.

Neben glatten, polykristallinen Elektroden [74] ergaben auch Potentialsprungmessungen an niedrigindizierten Pt–Einkristallelektroden ein Verhalten nach der BFT–Theorie, wenn auch mit unterschiedlichen Reaktionsraten bei unterschiedlicher Kristallographie [76]. Beispiele von diesen Messungen von Love und Lipkowski sind in Abbildung 1.10 gezeigt. Die Transienten, die bei Sprüngen auf Potentiale zwischen 0,95 V und 1,1 V erhalten wurden, ließen sich mit Gleichung 1.28 angleichen, die Transienten bei Endpotentialen zwischen 0,8 V und 0,85 V dagegen mit Gleichung 1.29. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden kurz das Verhalten auf Platin erläutert.

CO auf Pt–Oberflächen: Die Bindungsenergie von CO an Pt ist größer als die Bindungsenergie der meisten anderen Adsorbate, so daß diese verdrängt werden. Wenn eine ganze Monolage CO adsorbiert wird, ist die Doppelschicht nahezu vollständig ersetzt worden. Für ein genügend niedriges Potential ($U \lesssim 0,5\,\mathrm{V}$) hat man dann eine CO–Oberfläche, die das elektrische Feld so stark gegen den Elektrolyt abschirmt, daß die effektive Kapazität der Grenzfläche verschwindend klein wird. Für $U \gtrsim 0,5\,\mathrm{V}$ wird das adsorbierte CO oxidiert. Die Struktur, in der sich das CO an der Pt–Oberfläche anordnet, sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Adsorbatschicht sind im Wesentlichen von drei Dingen abhängig:

- von der CO-Konzentration im Elektrolyt,
- vom Potential, bei dem das CO adsorbiert wird,
- vom Potential, auf dem die CO bedeckte Elektrode gehalten wird.

Zudem gibt es eine Abhängigkeit von der Temperatur des Systems sowie von Kristallographie und Oberflächenstruktur der Elektrode. Zunächst soll nur die CO Adsorption an Pt(111) diskutiert werden.

Villegas *et al.* kombinierten die Messung von Infrarot–Adsorptionsspektren (IRAS) und *in situ* Rastertunnelmikroskopie, um Bindungsart und Adsorbatstruktur zu untersuchen [78]. IRAS–Messungen wurden in Experimenten von Friedrich *et al.* durch SHG–Messungen ergänzt, die sich als sehr sensitiv für Struktur und Phasenübergänge des Adsorbats erwiesen [79]. Zudem bedienten sich Lucas *et al.* der Röntgenbeugung, um unter verschiedenen Bedingungen nach langreichweitig geordneten CO–Strukturen zu suchen [80]. Obwohl die jeweiligen Ergebnisse nicht unter jedem Aspekt im Einklang miteinander stehen, kommen die Versuche zumindest qualitativ zu folgendem Ergebnis:

Es gibt einen Unterschied, zwischen CO, das bei niedrigem, ($U \lesssim 0,4\,\mathrm{V}$, Fall 1) und CO, das bei höherem Potential, ($0,4\,\mathrm{V} \lesssim U \lesssim 0,5\,\mathrm{V}$, Fall 2) adsorbiert wird. Zudem muß man bei diesen Fällen jeweils unterscheiden, ob im Elektrolyt CO vorhanden ist (CO–Sättigung) oder nicht.

Fall 1: Für Fall 1 im CO-gesättigten Elektrolyt bildet sich eine dicht gepackte c(2 x 2)-Struktur, bei der die Einheitszelle drei CO Moleküle beinhaltet, von denen zwei auf einem dreifach koordinierten Zwischenplatz sitzen und das dritte linear gebunden ist (Abb. 1.11). Dies entspricht einem Bedeckungsgrad von $\theta = 0,75$. Bei Erhöhung des Potentials kommt es bei $U \simeq 0,63\,\mathrm{V}$ zu einem Phasenübergang, bei dem die CO Moleküle eine weniger dichte Ordnung einnehmen [79].

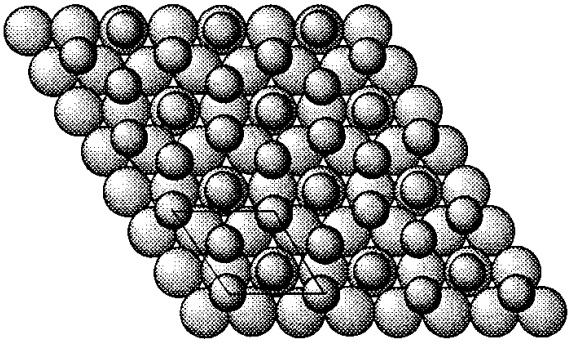


Abbildung 1.11: Ideale c(2 x 2)–Struktur von CO auf Pt(111) (aus [81]).

CO wird in diesem Fall aus der Lösung oxidiert, noch bevor die Oxidation der adsorbierten Moleküle beginnt [82]. Dies ist verwunderlich, da man bei der CO Oxidation an Pt davon ausgeht, daß CO und die sauerstoffhaltige Spezies koadsorbiert sein müssen, um miteinander reagieren zu können (siehe S. 20). Möglicherweise spielt bei der Oxidation des CO aus der Lösung koadsorbierter Wasserstoff eine Rolle. In [79] wird auf Untersuchungen im UHV hingewiesen, die zeigen, daß adsorbierter Wasserstoff an Pt von CO nicht vollständig verdrängt wird, sondern eine Koadsorption stattfindet. Interessant ist auch der Vergleich mit einer höher indizierten Pt–Oberfläche [83]. Es wurde beobachtet, daß die Stromdichte, die der Oxidation des CO aus der Lösung zugeschrieben wird, an Pt(997) fast doppelt so groß ist wie an Pt(111). Dies veranlaßte zu der Interpretation, daß die Oxidation des CO aus der Lösung an CO–freien, von OH^--Ionen besetzten Adsorptionsplätzen, geschieht. Die OH–Adsorption an Stufen scheint, verglichen mit der an Terrassenplätzen, energetisch bevorzugt zu sein (siehe [71]), so daß die Reaktivität der „bulk“-Oxidation von CO an gestuften Oberflächen größer ist.

In CO–freiem Elektrolyten verhält es sich ähnlich. Bei niedrigem Potential beobachtet man ebenfalls eine dichte Struktur, jedoch keine reine c(2 x 2)-Struktur. Einige der dreifach koordinierten Adsorptionsplätze werden aufgegeben, wobei es teilweise zur Besetzung von Brückenplätzen kommt. Eine solche Struktur ist etwas weniger dicht, der Bedeckungsgrad beträgt $\theta \simeq 0{,}65$ - 0,7. Bei Erhöhung des Potentials kommt es wiederum zu einem Phasenübergang, bei dem sich jedoch eine weniger geordnete und dichte Struktur bildet. Die CO Oxidation eines Teils der Monolage setzt ca. 150 mV vor der Oxidation der gesamten Monolage bei $U \simeq 0,63$ V ein (siehe Abbildung 1.12b).

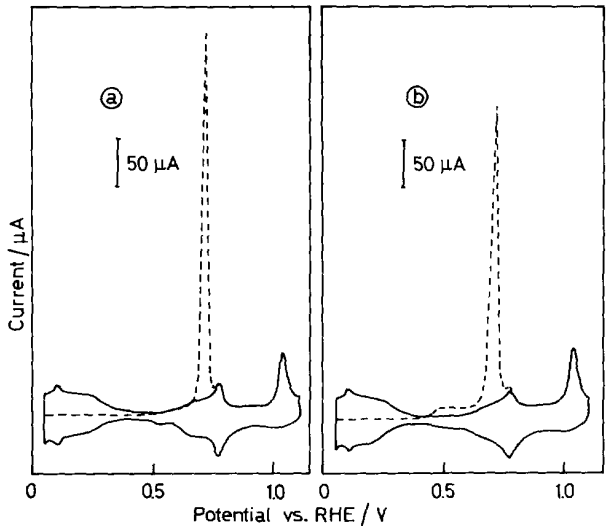


Abbildung 1.12: CV einer Pt(111)-Elektrode in CO-freier 0,1 M $HClO_4$ (durchgezogene Linie = saubere Oberfläche; gestrichelt = CO-bedeckte Oberfläche). Adsorption des CO geschah bei a) U_{ad} = 0,37 V (Fall 2) b) U_{ad} = 0,05 V (Fall 1) (aus [82]).

Fall 2: Wenn man nach der Adsorption der Monolage in CO gesättigtem Elektrolyten ein niedriges Potential vorgibt, bildet sich ebenso wie für Fall 1 eine c(2 x 2)-Struktur. Zudem kommt es bei höherem Potential zu einem Phasenwechsel. Interessanterweise läuft jedoch die Oxidation von CO deutlich anders ab: Es wird nun tatsächlich zunächst das adsorbierte CO oxidiert und erst bei höheren Potentialen setzt die Oxidation von CO aus der Lösung ein, so, wie es nach derzeitigem Verständnis, auch zu erwarten ist.

Auch im CO–freien Elektrolyt gibt es, was die CO Oxidation angeht, Unterschiede zu Fall 1. Die gesamte Monolage wird ab einem Potential (ca. 0,65 V) oxidiert, ohne daß die Oxidation eines Teils davon bereits bei niedrigeren Potentialen einsetzt (Abbildung 1.12a).

Über die Bildung der c(2 x 2)-Struktur ist man sich weitestgehend einig. Mittels Röntgenbeugung konnte gezeigt werden, daß diese Schicht eine Ordnung über einen Be-

reich von 8-14 nm aufweist und zudem so komprimiert ist, daß die oberste Pt–Schicht durch die abstoßenden Kräfte um 4% gedehnt wird [80]. Die Struktur der zweiten Phase ist jedoch nicht eindeutig. IRAS–Messungen zeigten, daß die dreifach–koordinierten Zwischenplätze hierbei nicht mehr besetzt sind und dafür ein Teil des CO an zweifach koordinierten Brückenplätzen gebunden ist [79]. Obwohl aus den IRAS–Messungen keine geordnete Struktur der zweiten Phase ermittelt werden konnte, stellen sie keinen Widerspruch zu den EC-STM-Ergebnissen dar, die eine ($\sqrt{19}$ x $\sqrt{19}$)R 23,4° Struktur ergaben [78]. Mittels Röntgenbeugung war man jedoch nicht in der Lage, eine langreichweitige Ordnung dieser Phase nachzuweisen.

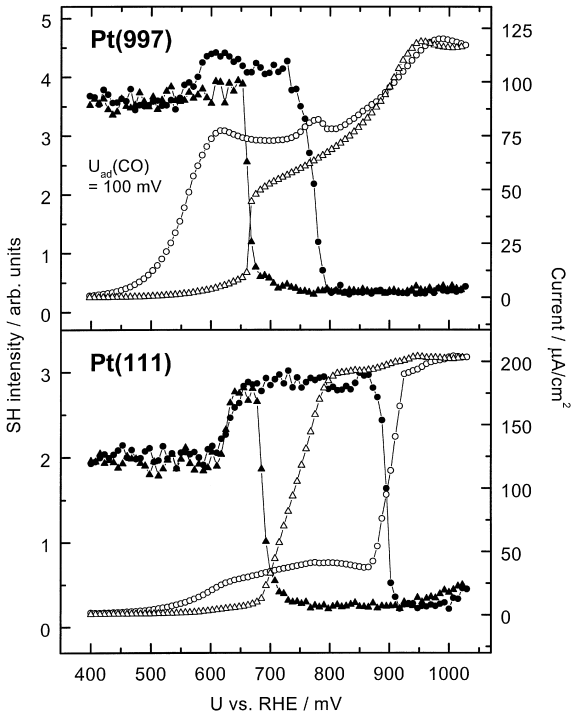


Abbildung 1.13: SHG Signal (volle Symbole) und Stromdichte (offene Symbole) von Pt(997) und Pt(111) nach der Adsorption von CO bei $U_{\mathrm{ad}} = 0,1\,\mathrm{V}$ in CO–gesättigter 0,1M $HClO_4$ als Funktion des Potentials. Das Potential wurde alle 10 s um 7,5 mV verändert. Kreise zeigen das Signal bei positiver Potentialänderung, Dreiecke das bei negativer (aus [83]).

Gestufte Oberflächen: Interessant wird es, wenn man das Adsorptionsverhalten auf gestuften (111)–orientierten Pt–Oberflächen betrachtet. Selbst beim Vorhandensein von wenigen Stufen ist deutlich zu beobachten, daß bereits bei niedrigem Potential mehr Brückenplätze auf Kosten der dreifach koordinierten Plätze besetzt werden, was sich auch darin äußert, daß der Bedeckungsgrad einer Monolage niedriger ist (Bei Pt(17 17 15) $\theta \simeq$

0,57). Offensichtlich ist die langreichweitige Ordnung von entscheidender Bedeutung für die Bildung der komprimierten CO Schicht, welche durch das Vorhandensein von Defekten gestört wird [84].

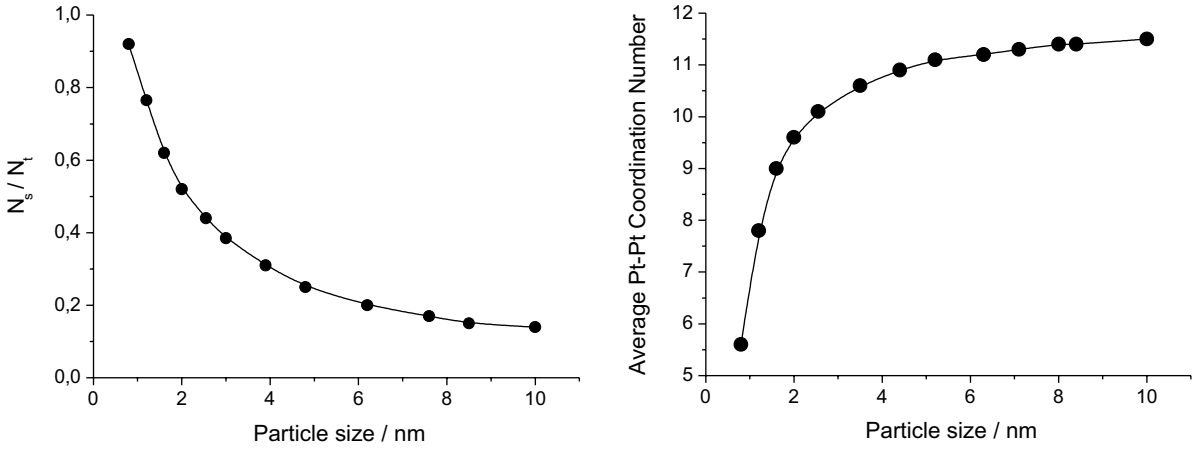
Es wurde bereits erwähnt, daß die Reaktivität der bulk–Oxidation von CO an gestuften Pt–Einkristallen stark erhöht ist [83]. Auf die Ergebnisse dieser Arbeit soll hier noch etwas genauer eingegangen werden. Abbildung 1.13 zeigt den gemessenen Verlauf von SHG Signal und Stromdichte in Abhängigkeit des Potentials von Pt(111) und Pt(997) für Fall 1 in CO gesättigter 0,1 M $HClO_4$. Bei Pt(997) findet der Phasenübergang (Anstieg des SHG Signals) bei etwa 0,06 V niedrigerem Potential statt, die Oxidation der CO–Monolage (Verschwinden des SHG Signals) geschieht bei etwa 0,13 V niedrigerem Potential als bei Pt(111). Bemerkenswert ist, daß die Reaktivität für die CO–Oxidation bei Pt(997) bis zum Potential von 0,88 V größer ist als bei Pt(111), bei höheren Potentialen jedoch niedriger. Dies wird dadurch erklärt, daß die CO–Oxidation bei niedrigen Potentialen durch die Anzahl der freien Nukleationszentren für die dissoziative Adsorption von H_2O in Form von OH^-–Ionen bestimmt ist. Wie oben bereits erwähnt, ist diese bei gestuften Oberflächen größer. Für $U > 088$ V ist die CO–Monolage von Pt(111) vollständig oxidiert und die OH–Adsorption gegenüber CO–Adsorption bevorzugt. Bei diesen Potentialen wird die CO–Oxidation anscheinend durch die Anwesenheit von Stufen gehemmt.

Im Kapitel 3 werden die eigenen Untersuchungen zur CO–Oxidation an verschieden stark gestuften Pt(111) Einkristallen vorgestellt.

1.4 Reaktivität von Metallpartikeln

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen an Metallpartikel-Modellsystemen vorgestellt und im Hinblick auf ihre Eigenschaften sowohl bezüglich der heterogenen Katalyse als auch der Elektrokatalyse betrachtet. In zahlreiche Arbeiten wurde die Adsorption von Gasen wie z. B. Kohlenmonoxid (CO) sowohl an Metallcluster-Modellsystemen als auch an massiven Metalloberflächen untersucht und die Ergebnisse verglichen. So präparierten Bertrams *et al.* im UHV durch Metallverdampfung Pt–Cluster auf einen auf NiAl(110) geträgerten Al_2O_3-Film und charakterisierten die Proben mittels Rastertunnelmikroskopie [85]. Es entstehen zweidimensionale Pt–Cluster mit Durchmessern von 1 nm bis 2 nm, die eine Atomlage hoch sind. Messungen zur thermischen Desorption (TDS) von CO an diesen Proben in Kombination mit XPS geben Hinweise auf eine dissoziative Adsorption von CO, die unter Bildung von Kohlenstoff und bei Temperaturen von 25°C stattfindet [86]. Ein solches Verhalten ist nicht bekannt für massive Platineinkristalle, an denen ausschließlich die molekulare Adsorption von CO beobachtet wird. De

Ménorval *et al.* verglichen die Chemisorption von CO an ca. 1 nm, 3 nm und 12 nm durchmessenden Pt–Partikeln auf Al_2O_3 mit FTIR–Spektroskopie [87]. Die Pt-Partikel entstanden durch reduktive Zersetzung einer metallorganischen Platinverbindung auf dem Substrat. Die Autoren fanden, daß mit abnehmender Partikelgröße die Wellenzahl der CO–Bande für linear gebundenes CO an den Pt-Clustern deutlich abnimmt. Für die 1 nm Pt–Clustern lag die Bande um 35 cm−1 niedriger als für die 12 nm Cluster. Dies wurde sowohl bei der Sättigungsbedeckung als auch für niedrigere Bedeckungen beobachtet, d. h. die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen ist unabhängig von der CO–Bedeckung und kann nicht als Folge von möglichen CO-CO–Wechselwirkungen gesehen werden. Dies wird von De Ménorval *et al.* als eine stärkere Chemisorption des CO auf den kleinsten Pt–Clustern interpretiert. Eine stärkere Pt-CO–Bindung führt zu einer Schwächung der C-O–Bindung und damit schließlich zu einer entsprechenden Erniedrigung der Schwingungsfrequenz bzw. der Wellenzahl. Die Autoren meinen, daß CO auf diesen Clustern stärker gebunden sei, weil die Koordinationszahl der Platinatome an der Oberfläche deutlich niedriger ist als bei größeren Clustern oder Pt-Festkörperoberflächen. Mit Abnahme der Partikelgröße wird das Verhältnis der Anzahl der Atome auf der Oberfläche zu der im Festkörper größer (siehe Abb. 1.14a) und parallel dazu nimmt die mittlere Koordinationszahl der Atome ab (siehe Abb. 1.14b) [88]. Eine solche Abhängigkeit von der Partikel-



a b

Abbildung 1.14: a; Verhältnis aus Anzahl der Obeflächenatome zur Gesamtanzahl der Atome in einem Cluster aufgetragen über den Clusterdurchmesser.
b; Mittlere Koordinationszahl der Atome eines Platinclusters in Abhängigkeit der Clustergröße. Beide Graphen wurde für Platincluster mit der Form eines Kubo-Oktahedrons berechnet (aus [88]).

größe, d. h. ein sogenannter *Particle–Size–Effect*, bezüglich der CO–Chemisorption wurde

auch an Palladiumclustern von Henry *et al.* gefunden [89, 90, 91]. Durch Metallverdampfung im UHV schieden die Autoren Pd–Partikel unterschiedlicher Größenverteilungen auf einem MgO(100)-Substrat ab. Durch atomare Auflösung der Pd–Partikel mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) wurde gezeigt, daß die Cluster epitaktisch auf dem Substrat aufwachsen und eine kristalline (100)–Struktur haben [92]. Die Autoren beobachteten, daß Palladiumcluster, die größer als 5 nm waren, sich bezüglich der CO–Adsorption wie massive Palladiumeinkristalle verhielten. Palladiumpartikel mit Durchmessern von weniger als 5 nm weisen dagegen eine deutlich größere CO–Adsorptionsenergie auf, die mit abnehmender Clustergröße zunimmt. Da diese Beobachtung unabhängig vom Substrat war, schlossen die Autoren einen Einfluß des Substrats als Ursache aus.

Jacobs *et al.* führten ein Modellsystem aus regelmäßig angeordneten Platinpartikel ein, das durch Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt wurde [93]. Um genügend große Meßwerte für kinetische und strukturelle Untersuchungen an solchen Modellsystemen zu erhalten, schätzten die Autoren einen Bedarf von mindestens 10^7 Pt–Partikeln pro cm^2 ab. Ihr Modellsystem bestand aus einer regelmäßigen Anordnung von etwa 10^9 Platinpartikeln/cm^2 mit Durchmessern von 50 nm und einem Partikel-Partikel-Abstand von 200 nm auf einer SiO_2–Schicht. An diesen Proben untersuchten die Autoren die Hydrierung von Ethylen und beobachteten dabei mit Isotopenexperimenten eine Übertragung von Deuterium vom Platin auf das SiO_2–Substrat. Dieser als *spill over effect* bezeichnete Prozeß war bereits für reale Katalysatoren bekannt. Jacobs *et al.* wiesen damit nach, daß ihr Modellsystem typische Charakteristika realer Katalysatoren zeigte und somit eine wertvolle Ergänzung zu Einkristallstudien darstellt, an denen die Wechselwirkung zwischen Katalysatorpartikeln und Substrat nicht studierbar sind.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse von der Grenzfläche fest-gasförmig auf die Grenzfläche fest-flüssig zu überprüfen, studierten Wieckowski *et al.* die Hydrierung von Ethylen an massiven Pt–Elektroden sowohl in der Gasphase als auch im Elektrolyt [94]. Dabei stellten sie fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien an der gleichen Probe im Elektrolyt und in der Gasphase unterschiedlich waren. Stanners *et al.* verglichen ebenfalls Untersuchungen atomarer Oberflächenstrukturen und ihre Reaktivität an der Grenzfläche fest-gasförmig mit denen an der Grenzfläche fest-flüssig [95]. Auch diese Arbeiten weisen daraufhin, daß ein Vergleich beider Systeme oft problematisch ist und eine Übertragung nicht ohne weiteres erfolgen kann.

Im Allgemeinem wird die Reaktivität eines Elektrokatalysators bezüglich einer elektrochemischen Reaktion bei gegebenen Reaktionsbedingungen (Elektrodenpotential, Elektrolyt, Temperatur etc.) über den dabei fließenden Strom definiert. Der Strom wird entweder auf die Masse des eingesetzten Katalysatormaterials (Massenaktivität; $MA = \frac{I}{m}$

in $\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{g}}$) oder auf die Größe der eingesetzten Katalysatoroberfläche (spezifische Aktivität; $SA = \frac{I}{A}$ in $\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{cm}^2}$) bezogen. Da elektrochemische Reaktionen stets an der Katalysatoroberfläche stattfinden, ist für einen Vergleich verschiedener Elektrokatalysatoren bezüglich ihrer physikalisch–chemischen Eigenschaften die spezifische Aktivität aussagekräftiger.

Kabbabi *et al.* untersuchten die Sauerstoffreduktion (engl.: *Oxygen Reduction Reaction*, ORR) und die Methanoloxidation an kohlenstoffgeträgerten Pt–Partikel im Größenbereich von 2 nm bis 25 nm [96]. Für beide Reaktionen nimmt die spezifische Aktivität mit zunehmendem Partikeldurchmesser zu und nähert sich ab 10 nm Durchmesser dann dem Wert für polykristallines massives Platin. Als Ursache für diesen *Particle–Size–Effect* wird eine stärkere Adsorption von oxidierten Spezies bzw. eine erschwerte CO–Oxidation für kleine Pt–Cluster gesehen. Da im Unterschied zu den dispersen Modellelektroden Studien der ORR an Pt(111), (100) und (110) [97] kaum eine Abhängigkeit von der jeweiligen Oberflächenstruktur zeigen, folgern die Autoren, daß auf den Platinclustern möglicherweise Adsorptionsplätze mit einer anderen Geometrie als auf den Einkristallen existieren [98]. Peuckert *et al.* studierten die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an unterschiedlich großen Pt–Partikeln im Bereich von 1 nm bis 12 nm auf Kohlenstoff [99]. Sie beobachten ein Maximum bezüglich der Massenaktivität für 3 nm große Platinpartikel und ebenfalls eine Zunahme der spezifischen Aktivität mit zunehmender Partikelgröße für die ORR. Ferner fanden sie in den Voltamogrammen der Proben eine Verschiebung des Peaks für die Reduktion des gebildeten Platinoxids zu negativeren Potentialen mit abnehmender Partikelgröße. Sie erklären dies dadurch, daß die Adsorptionsstärke der Sauerstoffspezies an kleineren Partikeln zunimmt, da diese Cluster einen höheren Anteil an niedrig koordinierten Oberflächenplätzen besitzen. Nach Peuckert *et al.* entsteht daher das Maximum für die Massenaktivität bezüglich der ORR für 3 nm große Cluster durch zwei gegenläufige Effekte. Zum einen nimmt zwar die Zahl an Oberflächenatomen (Reaktionsplätzen) für kleiner werdende Teilchen im Vergleich zur Gesamtzahl an Atomen zu (zunehmendes Oberflächen- zu Volumenverhältnis), zum anderen scheinen diese Plätze jedoch vermutlich durch eine höhere Adsorptionsenergie für die Sauerstoffspezies, weniger aktiv zu sein. Takasu *et al.* deponierten im UHV durch Metallverdampfung Pt–Partikel auf Glaskohlenstoff (engl.: *glassy carbon*) [100]. Durch die Verwendung dieses flachen Substrats wird im Gegensatz zu Kohlepulver der Einfluß der Poren (Effekte durch Diffusion von Edukten und Produkten in den Poren) in diesen Modellelektroden eliminiert. Die Partikelgröße wurde von 1 nm bis 6 nm variiert und mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Es wurde die spezifische Aktivität an diesen Partikeln für die Wasserstoffentwicklung und die Sauerstoffreduktion gemessen [101]. Hier wurde ebenfalls eine zunehmende spezifische Aktivität mit zunehmender Pt-Teilchengröße für die ORR beobachtet. Im Gegensatz hierzu nahm die spezifische Aktivität für die Wassertoffent-

wicklung mit zunehmender Clustergröße ab. Für beide Reaktionen läßt sich nach Takasu *et al.* der Größeneffekt ebenfalls mit der Zunahme von niedrig koordinierten Ecken- und Kantenadsorptionsplätzen relativ zu den höher koordinierten Terrassenplätzen für kleiner werdende Partikel erklären. Takasu *et al.* folgern, daß an diesen Ecken- und Kantenplätzen Wasserstoff schwächer adsorbiert und daher leichter reagiert, Sauerstoffspezies seien dagegen stärker adsorbiert und reagieren folglich schlechter.

Watanabe *et al.* untersuchten die Sauerstoffreduktion an Kohlenstoff geträgerten Platinclustern, wobei die spezifische Aktivität in Abhängigkeit der Teilchengröße und des Partikel-Partikel-Abstand betrachtet wurde [3]. Die Clustergröße wurde zwischen 1,5 nm und 10 nm und die Abstände zwischen 12 nm und 30 nm variiert. Die Autoren fanden, daß für Abstände größer als 20 nm eine maximale spezifische Aktivität unabhängig von der Partikelgröße erreicht wurde und, daß für kleiner werdende Abstände die spezifische Aktivität abnimmt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß eine abnehmende spezifische Aktivität mit abnehmendem Partikeldurchmesser keine Folge eines *Particle–Size–Effects* sei, sondern vermutlich durch eine gegenseitige Beeinflussung der Cluster durch einen zu geringen Abstand verursacht werde. Der zu kleine Abstand der Cluster bewirke, daß der Stofftransport zu und von der Clusteroberfläche durch einen zu geringen Abstand der Cluster gegenseitig behindert wird und dadurch zu einem scheinbaren Verlust an aktiver Platinoberfläche führt.

Im folgenden Kapitel 2 wird der experimentelle Aufbau und die Präparation der Substrate besprochen.

2 Experimentelles

Die Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise ist in vier Abschnitte unterteilt. In Abschnitt 2.1 wird das verwendete Rastertunnelmikroskop sowie die zur Durchführung der Arbeit erforderlichen Umbaumaßnahmen beschrieben. In Abschnitt 2.2 wird auf die Präparation der für die Abbildungsqualität des STM entscheidenden Spitzen eingegangen. Anschließend wird der elektrochemische Meßaufbau beschrieben. Der Abschnitt endet mit der Darstellung der Substrat– bzw. Probenpräparation.

2.1 Aufbau des in-situ Rastertunnelmikroskops

Für die Messungen wurden zwei verschiedene kommerzielle elektrochemische Rastertunnelmikroskope (EC–STM) verwendet: zum einem ein Gerät der Fa. Digital Instruments (Kontrolleinheit vom Typ Nanoscope III®) und zum anderem ein Gerät der Fa. Molecular Imaging vom Typ PicoSPM®. Beide Geräte beruhen auf dem gleichen Bauprinzip.

Die Piezoantriebseinheit ist für alle drei Raumrichtungen in einem zylindrischen Piezo vereint. Der zylindrische Piezo und ein Vorverstärker, der zur Strom/Spannungswandlung und Verstärkung des Tunnelstroms dient, befinden sich in einem eigenen, kompakten Metallgehäuse. Diese Funktionseinheit wird im allgemeinen „Scanner“ genannt und thront im Falle des Nanoscope III® auf drei Mikrometerschrauben über der miniaturisierten elektrochemischen Zelle. Zwei Schrauben dienen der Grobannäherung der STM-Spitze an die Probe per Hand und die dritte Schraube wird zur Feinannäherung von einem Stellmotor angetrieben. Dieses Prinzip wird auch im Falle des PicoSPM® angewandt, jedoch wird hier ein ferromagnetischer Probenhalter mit der miniaturisierten elektrochemischen Zelle von unten an drei magnetische Mikrometerschrauben gehalten (siehe Abb. 2.1) und der „Scanner“ ist auswechselbar in das Gehäuse der Apparatur eingebaut. Während der Annäherung der Spitze – durch den Stellmotor – an die Probe wird der Piezo in z–Richtung maximal gedehnt und die Regelkreisparameter so gewählt, daß dieser beim ersten Registrieren des Tunnelstromes den Piezo möglichst schnell zurück ziehen kann,

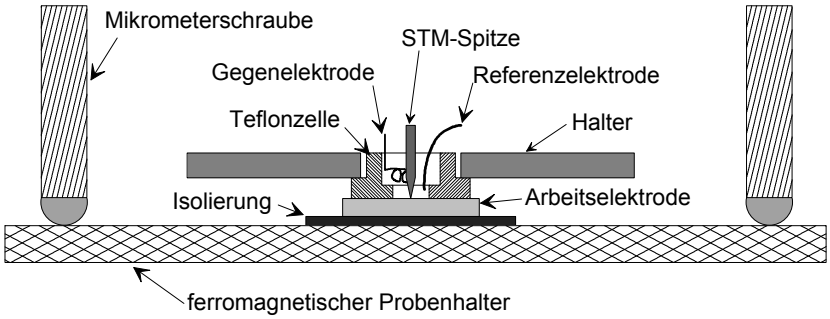


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der elektrochemischen STM–Zelle auf dem Probenhalter.

damit die Spitze die Probe nicht beschädigt bzw. die Spitze nicht zerstört wird. Die miniaturisierte elektrochemische Zelle bestand aus Teflon® und verjüngte sich zur Probe hin, um die Probenfläche bei größtmöglichem Volumen klein zu halten und wurden daher selbst hergestellt. Als Gegenelektrode diente ein Golddraht, der spiralförmig gewickelt war, um die Gegenelektrodenfläche zu vergrößern. Diese Maßnahmen waren für die Potentialsprungexperimente notwendig, da konventionelle EC–STM–Zellen eine ungünstige Geometrie aufwiesen, welche zu Potentialschwankungen an der STM–Spitze führten. Als Referenzelektrode diente ein oxidierter Golddraht. Hierzu wurde ein Golddraht in 0,1 M H_2SO_4 bei 1600 mV vs. RHE 10 min oxidiert, so daß sich an diesem nach 30 minütigem Warten ein Potential von 1220±10 mV vs. RHE einstellte. Das Referenzpotential blieb für mindestens 6 Stunden stabil. Die Rastereinheit und die elektrochemische Zelle befanden sich in einem zylindrischen Glasgefäß, um in Inertgasatmosphäre arbeiten zu können. Der Regelkreis des STMs ist nicht durch eine elektronische Schaltung realisiert, sondern erfolgt digitalisiert durch einen Rechner; dabei werden alle Kontrollsignale digital von der Software erzeugt und durch einen D/A-Wandler an das STM geleitet, und alle Signale des STMs werden durch einen A/D-Wandler digitalisiert und an den Rechner weitergegeben. Dies hat den Vorteil, das durch Änderungen an der Software (*Macros*) die Spezifikation des STMs geändert werden kann, ohne teure Umbaumaßnahmen vornehmen zu müssen. Eine Ausnahme bildet eine kurz (∼ 2 ms) andauernde Auslenkung der STM–Spitze zur spitzeninduzierten Nanostrukturierung, da hier die Pulsform entscheidend zur erfolgreichen Nanostrukturierung beiträgt. Dies läßt sich nicht durch *Macros* erreichen, da diese nicht auf dem digitalen Signalprozessor (DSP) der STM–Steuerung ablaufen, sondern auf dem Hauptprozessor des Rechners und somit dem *interrupt* (∼ 50 ms) des Betriebssystems unterliegen.

2.1.1 Umbau des in-situ Rastertunnelmikroskops

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur spitzen-induzierten Nanostrukturierung erfordert eine kontrollierte Annäherung der STM–Spitze an die Probe bis zum sogenannten *jump–to–contact*. Hierzu wurde in die Steuerleitung des z–Piezos ein Hochspannungsaddierer (Eigenbau[1]) eingebaut, um dem Kontrollsignal des z–Piezos einen Spannungspuls[2] definierter Höhe aufaddieren zu können. In Abbildung 2.2 ist schematisch die Beschaltung des Rastertunnelmikroskops und dessen Erweiterung gezeigt.

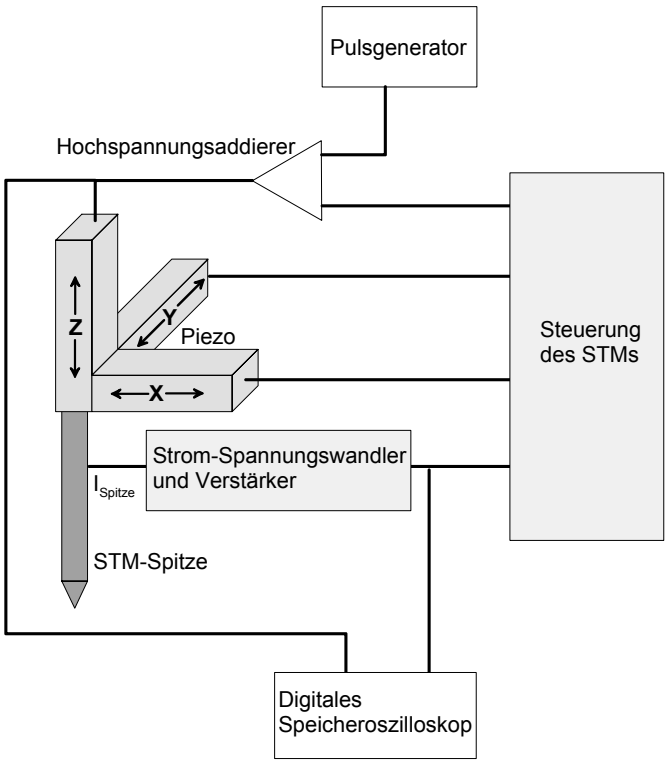


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des modifizierten elektrochemischen Rastertunnelmikrokops.

Der Einfluß der Spitzenauslenkung auf die Clustergenerierung wird in Kapitel 4.4 dargestellt. Hierzu ist es notwendig das resultierende Signal der z–Steuerspannung und das Stromsignal an der STM–Spitze zu analysieren. Das Signal an der STM–Spitze wurde über den Strom/Spannungswandler des STMs abgegriffen und mit einem digitalen Speicheros-

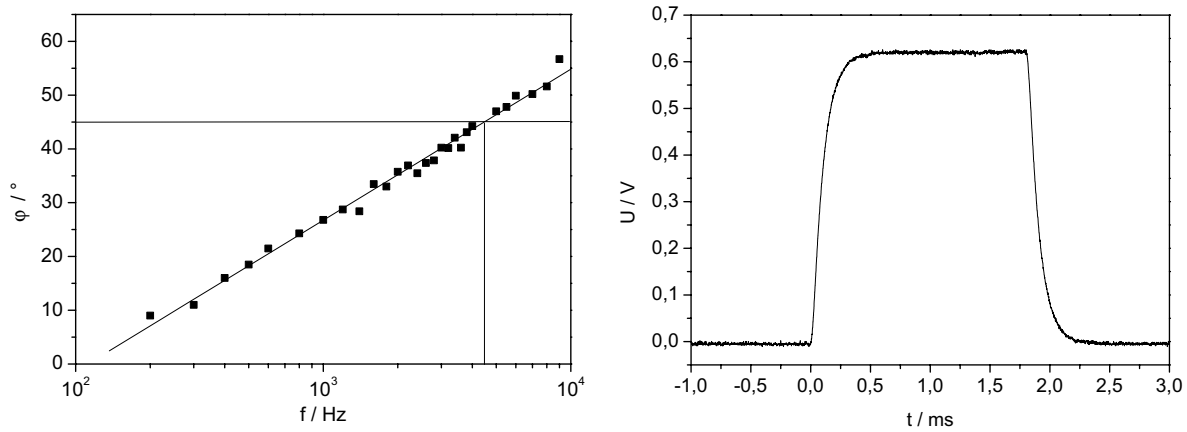
[1]Das Steuersignal aus der STM–Steuerung wurde mit der Masse der Hochspannungsseite eines Isolierverstärkers (ISO 122) verbunden. Der Pulsgenerator wurde an den nichtinvertierenden Eingang der Niederspannungsseite angeschlossen

[2]Pulsgenerator: Wavetek Model 29

zilloskop[3] und via GPIB[4] an einen PC übermittelt oder über eine A/D–Wandlerkarte[5] aufgezeichnet. In gleicher Weise konnten alle anderen Signale (Probenpotential, Potential der Spitze usw.) abgegriffen werden.

2.1.2 Charakterisierung der Piezobewegung

Die Auslenkung der Spitze bzw. des Piezos hängt zum einen vom Piezo selbst ab und wird sowohl von dessen z–Sensitivität als auch dessen Zeitkonstante bestimmt. Da die Nanostrukturierung bei eingeschaltetem Regelkreis des Rastertunnelmikroskops erfolgt, hängt die Auslenkung auch von dessen Regeleigenschaften ab. Die z–Sensitivität beschreibt die Längenänderung des Piezos in z–Richtung pro Spannungsänderung. Die in dieser Arbeit verwendeten Piezos wiesen Werte von $4,26\,\frac{\mathrm{nm}}{\mathrm{V}}$ bis $5,40\,\frac{\mathrm{nm}}{\mathrm{V}}$ auf und wurden an Eichgittern und der Stufenhöhe von monoatomar hohen Terrassen kalibriert. Bei der Zeitkonstante τ des Piezos handelt sich um das Zeitintervall zwischen dem Anlegen einer Spannungsänderung und dem Erreichen des $(1-\frac{1}{e})$–ten Teils der rechnerischen Auslenkung. Um die Zeitkonstante der Piezos zu messen, wurde während des Tunnelvorgangs kurz



a b

Abbildung 2.3: a: Phasenverschiebung zwischen Tunnelstrom und Spannung. b: Signalverlauf an einem Piezo während eines rechteckförmigen Spannungspulses.

die Rasterbewegung angehalten, der Regelkreis ausgeschaltet und an den z–Piezo eine veränderliche Wechselspannung angelegt. Durch die oszillierende Piezobewegung, oszil-

[3]Tektronik, TDS 620B

[4]Datenbusstandard für Laborgeräte und Computer

[5]National Intruments, Lab1200; die Karte wurde mit einem selbst geschriebenen Programm ausgelesen (Programmiersprache: Labview®).

liert auch der Tunnelstrom. Bei niedrigen Frequenzen folgt der Tunnelstrom der angelegten Wechselspannung, jedoch mit zunehmender Frequenz beobachtet man eine Phasenverschiebung zwischen angelegter Wechselspannung und Tunnelstrom (siehe Abb. 2.3a) und die Tunnelstromamplitude nimmt ab. Hierbei ist zu beachten, daß die Spannung am Ausgang des Funktionsgenerators abgegriffen wurde. In Abbildung 2.3a erkennt man, daß bei einer Frequenz von $f = 4570\,\mathrm{Hz}$ die Phasenverschiebung 45° beträgt ($\tau_{\mathrm{Phase.}} \approx 218\,\mu\mathrm{s}$), d. h. die Tunnelstromamplitude hat auf den $\frac{1}{\sqrt{2}}$–Teil der Anfangsamplitude abgenommen [102]. Es wurde diese Auftragung gewählt, da die Phasenverschiebung wesentlich einfacher aus den Signalen ermittelt werden konnte, als die Abnahme der Amplitude des Tunnelstroms mit zunehmender Frequenz. Diese wurde auch von dem Umstand beeinflusst, daß die z–Achse des Piezos nicht parallel zur Normalen der Probenoberfläche war und dadurch die thermischen Drift zu Signalschwankungen führte. Im nächsten Schritt wurde an den Elektroden der Piezos eine Rechteckspannung angelegt und die Spannung direkt am Piezo abgegriffen. In Abbildung 2.3b ist der resultierende Signalverlauf dargestellt. Aus der ansteigenden bzw. abfallenden Flanke wurde $\tau_{U-\mathrm{Piezo}} \approx 200\,\mu\mathrm{s}$ ermittelt. Die gemessene Zeitkonstante der tatsächlichen Phasenverschiedung und die, aus der Piezospannung gewonnene Zeitkonstante weichen nur 9,2% von einander ab. Dies zeigt, daß das elektrische Signal am Piezo die Bewegung des Piezo hinreichend genau wiedergibt und man somit nur die Spannung am Piezo abgreifen muß, um die Piezobewegung aufzuzeichnen.

Der Einfluß des Regelkreises auf die Auslenkung des Piezos während eines Rechteckpulses ist jedoch wesentlich bedeutender, wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich wird. Diese Signale wurden beim Tunneln einer Pt/Ir–STM–Spitze an Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 aufgenommen. Die Steuerung des STMs wirkt der plötzlichen Abstandsänderung und damit dem sich änderten Tunnelstrom entgegen. Der hierbei maßgebliche Parameter ist der Integralregler (engl.: *Integral Gain*, IG). Der Proportionalregler (engl.: *Proportional Gain*, PG) hat keinen meßbaren Einfluß auf die Gegensteuerung in diesem Regime. Mit zunehmenden IG–Wert nimmt die Regelgeschwindigkeit zu, so daß der Piezo noch während der Pulsdauer in etwa seine ursprüngliche Position erreicht bzw. sogar darüberhinaus durchschwingt (IG = 1,0 und IG = 1,2 in Abbilung 2.4). Nach dem Pulsende regelt die Steuerung nun in die entgegengesetzte Richtung bis der ursprüngliche Tunnelabstand eingestellt ist.

2.1.3 Bestimmung des Abstandes zwischen Spitze und Probe

Zur Bestimmung des Tunnelabstandes z_0 zwischen dem Substrat und der Spitze des EC–STMs muß die Höhe der Tunnelbarriere ϕ_{T} bestimmt werden. Nach Gleichung 2.1 ist z_0 durch den Tunnelwiderstand R_{T} und die Barrierenhöhe ϕ_{T} determiniert [5].

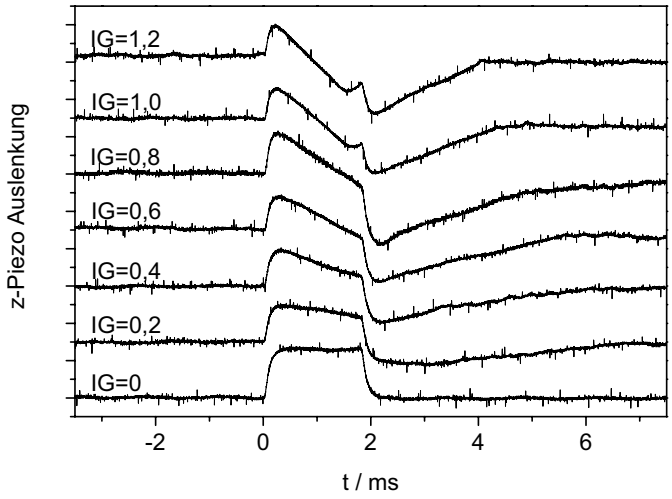


Abbildung 2.4: Einfluß des Regelkreisparameters „IG“ auf den Signalverlauf während eines Rechteckspannungspulse an einem z–Piezo.

$$z_0 = \frac{\ln \frac{R_\mathrm{T}}{R_0}}{A\sqrt{\phi_\mathrm{T}}} \tag{2.1}$$

$R_\mathrm{T} = \frac{U_\mathrm{T}}{I_\mathrm{T}}$: Tunnelwiderstand
$R_0 = \frac{h}{2e^2}$: Widerstand des Punktkontaktes (12,9 kΩ)

Dabei ist der Koordinatenursprung ($z = 0$) der Punkt, an dem die Spitze gerade die Probe berührt und sich ein sogenannter Punktkontakt ausbildet, der nur aus einem Atom besteht. An diesen Punkt geht der Elektronentransport vom Tunnelregime über in den Transport ballistischer Elektronen. Der *jump–to–contact* wird hierbei nicht berücksichtigt. Experimentell wird die Barrierenhöhe durch Messen des Tunnelstroms in Abhängigkeit des Spitzenabstandes vom Substrat bestimmt. Wird der Tunnelstrom logarithmisch über die Spitzenauslenkung aufgetragen, kann nach Gleichung 2.2 aus der Steigung des Graphen die Tunnelbarriere ermittelt werden.

$$\frac{\mathrm{d} \ln I_\mathrm{T}}{\mathrm{d}s} = -A\sqrt{\Phi_\mathrm{T}} \tag{2.2}$$

In Abbildung 2.5 ist der Tunnelstrom zwischen einer palladiumbeladenen Pr/Ir–Spitze und Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 halblogarithmisch gegen die Spitzenposition aufgetragen. Der Nullpunkt auf der x–Achse stellt die Position der Spitze vor dem Experiment dar. Von diesem Punkt aus wurde die Spitze 0,35 nm sprunghaft zur Probe hin bewegt, daraufhin wurde die Spitze kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit vom 6,5 nm/s vom Substrat weg

bewegt und der Strom aufgezeichnet. Dieser Prozess dauerte 100 ms und wurde kurz genug gewählt, um den Einfluß der thermischen Drift zu minimieren aber ausreichend lange, um zu gewährleisten, daß die Bewegung des Piezo der Steuerspannung folgen kann. Es ist deutlich die exponentielle Abnahme des Stroms mit zunehmender Entfernung erkennbar bis der Graph einem konstanten Wert (65 pA) entgegenstrebt. Hier wird der Strom nicht mehr vom Tunnelprozess bestimmt, sondern von Faradayschen Prozessen an der freien Fläche der Spitze. Diese Strom/Abstandsspektroskopie wurde mit sechs verschiedenen

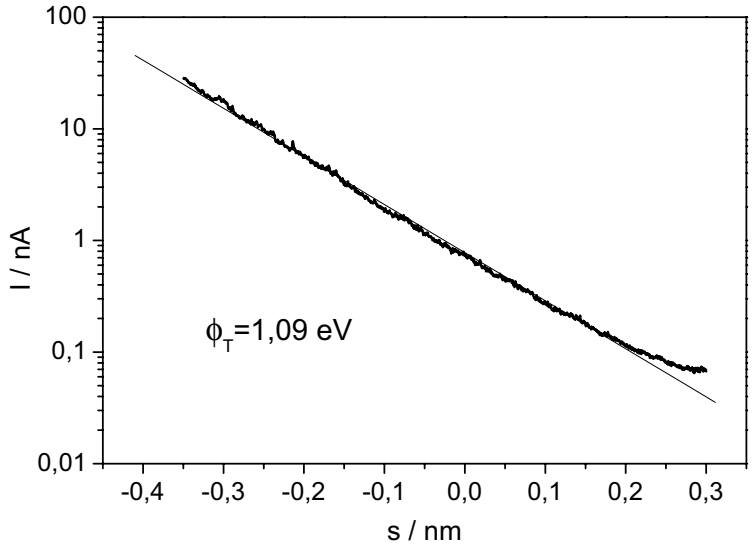


Abbildung 2.5: Halblogarithmische Auftragung des Tunnelstrom in Abhängigkeit von der Spitzenposition.

palladiumbeladenen Spitzen jeweils 10–12 mal durchgeführt. Da jede Spitze eine andere Form aufweist, könnte die Tunnelbarriere von Spitze zu Spitze variieren. Daher wurde jede Meßreihe mit einer Spitze separat ausgewertet. Für jede Meßreihe wurden die Barriere und der dazugehörige Fehler berechnet. Dabei gab es eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aus den einzelnen Messungen. Aus den Ergebnissen der sechs Meßreihen wurde dann die Tunnelbarriere für das System *Platinspitze–Elektrolyt–Goldsubstrat* zu $\phi_T = 1,1 \pm 0,1$ eV berechnet. Dieser Wert entspricht auch den Ergebnissen anderer Gruppen.

Seit Mitte der 90er Jahre berichteten verschiedene Gruppen über Tunnelbarrieren zwischen 1,0 und 1,5 eV [103,104,105]. Vinzelberg [105] fand beispielsweise Barrierenhöhen von 1,2 eV auf einer Au(111)–Elektrode und 1,1 eV für eine Au(111)–Elektrode, die mit einer Monolage Blei bedeckt war. Vaught *et al.* berichteten von Tunnelbarrieren um 1,0 eV für das Tunneln zwischen einer Au(111)–Elektrode und einer Pt/Ir–Spitze. Am System

Cu–UPD auf Au(111) fand Ziegler eine Barriere von 1,5 eV [103]. In der älteren Literatur streuen die angegebenen Barrierenhöhen von wenigen Zehntel eV [106, 107] bis zu 2 eV [108, 109]. Messungen von Pan *et al.* ergaben, daß die sehr kleinen Werte für die Barriere vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind [110].

Aus dem Tunnelwiderstand R_{T} und der Barrierenhöhe ϕ_{T} läßt sich mit Gleichung 2.2 der Tunnelabstand z_0 berechnen. Ein Tunnelstrom von 1 nA bei einer Tunnelspannung von 170 mV führt beispielsweise zu z_0=1,04 nm. Es ist also möglich, die z–Achse zu kalibrieren.

2.2 Präparation der Tunnelspitzen

Die Form der Tunnelspitze ist von entscheidender Bedeutung für die Abbildung im Rastertunnelmikroskop. Wichtig für eine gute laterale Auflösung ist vor allem ein möglichst kleiner Spitzenradius. Beim Arbeiten im Elektrolyten ist eine gute Isolierung der Tunnelspitze notwendig, um den Faradayschen Strom an der Spitze deutlich kleiner als den Tunnelstrom zu halten. Die Präparation einer Spitze erfolgte in zwei Schritten, die nachfolgend beschrieben werden.

2.2.1 Ätzen der Tunnelspitzen

Die STM–Spitzen wurden aus 0,25 mm dicken Drähten aus Platin-Iridium (90/10) durch elektrochemisches Ätzen in alkalischer Zyanidlösung (5 M KCN in 3 M NaOH) hergestellt. Als Gegenelektrode diente eine Platinöse. Der Pt/Ir-Draht wurde so eingespannt, daß dieser sich in der Mitte der Platinöse befand. Zur Erzeugung einer Flüssigkeitslamelle in dieser Öse wurde diese mit der alkalischen Zyanidlösung benetzt (Abb. 2.6) [111]. Durch Anlegen einer Wechselspannung (1 kHz, 4 V) wurde der Pt/Ir-Draht lokal nur im Kontaktbereich der Flüssigkeitslamelle geätzt. Der gesamte Ätzvorgang dauerte ca. 25 min, wobei alle zwei Minuten die Flüssigkeitslamelle erneuert werden mußte. Gegen Ende des Ätzvorgangs wurden nur noch mit 2 V angelegt, da die Qualität der STM–Spitzen hierdurch verbessert werden konnte. Nach dem Durchätzen des Pt/Ir-Drahtes fiel das untere Stück in eine Auffangvorrichtung und die Wechselspannung wurde sofort ausgeschaltet. So konnten bei einem Ätzvorgang zwei Spitzen gewonnen werden. Die Spitzen wurden dann vorsichtig mit heißem, hochreinen Wasser[6] gespült.

Eine gute STM–Spitze zeichnet sich durch einen möglichst kleinen Apex aus. Mit dem gezeigten Verfahren ließen sich reproduzierbar Spitzen herstellen, die auf der Mikrometerskala die gleiche, gute Geometrie aufwiesen. Für den Tunnelvorgang spielen jedoch nur

[6] 18,2 MΩcm und 3 ppb TOC, aufbereitet mit Milli–Q gradient A10 der Firma Millipore

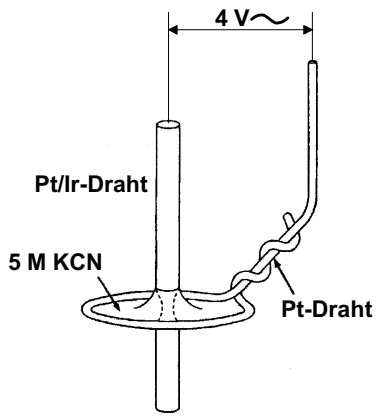


Abbildung 2.6: Elektrochemischen Ätzen einer Pt/Ir–Spitze.

die vordersten Atome eine Rolle. Der Ätzvorgang kann aber nur bedingt Einfluß nehmen auf die statistische Anordnung der Atome am Apex, so daß nur ein Teil (60 %) der Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie geeignet waren, d. h. die erzielte Abbildungsqualität gut genug war, monoatomar hohe Stufen einer einkristallinen Probe zu unterscheiden.

2.2.2 Isolierung der Tunnelspitzen

In elektrochemischer Umgebung müssen die Tunnelspitzen isoliert werden, um den Faradayschen Strom durch die Spitze auf einen Bruchteil des Tunnelstromes zu reduzieren, damit der Regelkreis des Rastertunnelmikroskops arbeiten kann. Hierzu wurden die Tunnelspitzen mit einem anodischen Tauchlack[7] isoliert. Die Präparation erfolgte in Anlehnung an das von Bach *et al.* entwickelte Verfahren [112]. Der Tauchlack wurde elektrophoretisch bei einem Strom von 100 μA für eine Dauer von 30 s auf die STM–Spitze abgeschieden. Als Gegenelektrode diente ein zu einer Schraubenlinie geformter Platindraht, der die Spitze in einem Abstand von ca. 4 mm umgibt. Nach der Abscheidung wurde die Spitze aus dem Tauchlack entnommen und sofort in einen vorgeheizten Trockenschrank bei 190 °C für 30 min aufbewahrt, um den Tauchlack auszuhärten. Der Tauchlack besteht aus einer Polyacrylcarboxylsäure, die beim Aushärten polymerisiert, sich zusammenzieht und dabei den Apex freilegt.

2.2.3 Charakterisierung der Tunnelspitzen

Die isolierten Spitzen wurden vor jedem Experiment im Rastertunnelmikroskop auf ihre Abbildungsqualität und den Faradayschen Strom, der durch die freie Fläche der Spitze

[7] ZQ 843211, BASF

fließt, geprüft. Im täglichen Laborbetrieb wurde der Faradaysche Strom in entlüfteter 0,1 M Schwefelsäure bei einem Spitzenpotential von 0,4 V vs. RHE gemessen und bei einem Spitzenstrom von weniger als 80 pA die Spitze weiter verwendet. Ebenso wurden Reihenuntersuchungen zum Test der Spitzenpräparation durchgeführt. Durch Chronoamperometrie in 30 mM Kaliumhexacyanoferrat(II) konnte so die freie Spitzenfläche quantifiziert werden. In Abbildung 2.7 ist der Stromtransient eines Potentialsprunges von 0,2 V auf 0,8 V vs. RHE gezeigt. Dieser Signalverlauf zeigt die typische Strom-

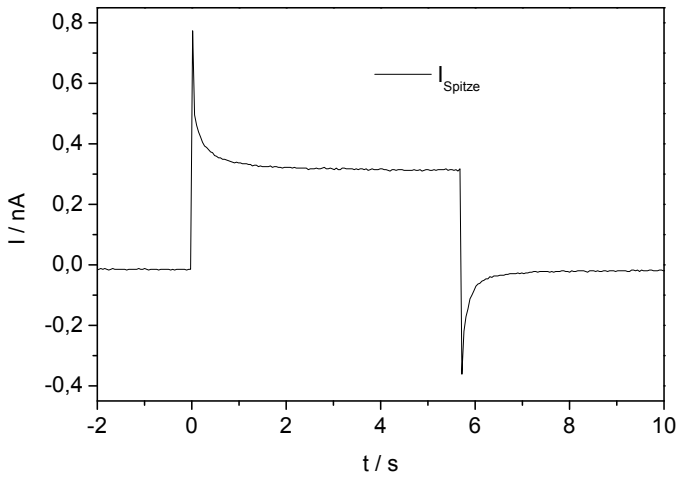


Abbildung 2.7: Transient des Stromes durch eine isolierte Pt/Ir-Spitze während einer Potentialsprunges von 200 mV auf 800 mV vs. RHE in 30 mM $K_4[Fe(CN)_6]$.

Spannungsabhängigkeit einer Ultramikroelektrode unter Annahme hemisphärischer Diffusion und wird durch Gleichung 2.3 beschrieben.

$$I = 2n\pi F D c_0 \left(\frac{r_0^2}{\sqrt{\pi D t}} + r_0 \right) \tag{2.3}$$

I	:	Strom
n	:	Anzahl der übergehenden Elektronen
F	:	Faraday–Konstante
D	:	Diffusionskonstante, $D = 6 \cdot 10^{-6} \frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}$ [113]
c_0	:	Konzentration der redoxaktiven Spezies
r_0	:	Radius der Ultramikroelektrode
t	:	Zeit

Nach einer Auftragung der Daten über $\frac{1}{\sqrt{t}}$ kann sowohl aus dem Achsenabschnitt als

auch der Steigung der Radius der freien Spitzenfläche berechnet werden. Hierzu wurden die Daten entsprechend Gleichung 2.4 umgerechnet.

$$\frac{I}{2n\pi FDc_0} = \frac{r_0^2}{\sqrt{\pi D}}\frac{1}{\sqrt{t}} + r_0 \tag{2.4}$$

In Abbildung 2.8 ist der Faradaysche Strom an der STM-Spitze, umgerechnet nach Gleichung 2.4, über die reziproke Wurzel der Zeit aufgetragen. Der Achsenabschnitt für $t \longrightarrow \infty$ führt direkt zu r_0 und die Steigung entspricht $\frac{r_0^2}{\sqrt{\pi D}}$. In dem gezeigen Beispiel betrug der Radius der freien Spitzenfläche $2,7 \cdot 10^{-6}$ cm. Dabei gab es eine gute

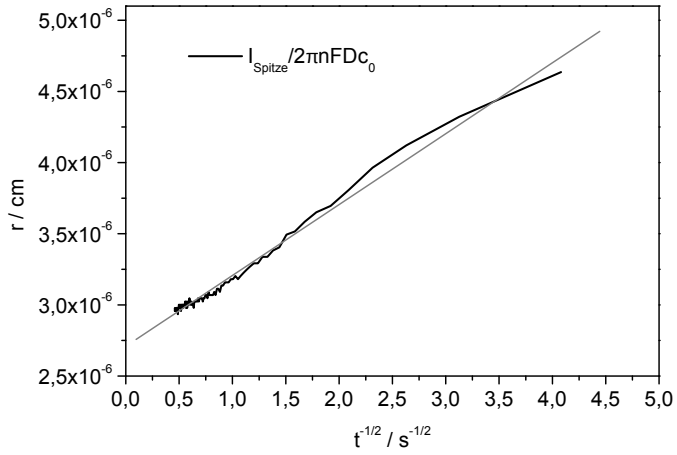


Abbildung 2.8: Umgerechneter Stromtransient aus Abbildung 2.7 in einer $\frac{1}{\sqrt{t}}$ Auftragung.

Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen, die aus dem Achsenabschnitt und der Steigung gewonnen wurden. Im Durchschnitt betrug die Abweichung $3,4\%$. Der systematische Fehler, der durch den Meßaufbau bedingt ist, betrug ca. 12 pA. Bei einen typischen Strom von 300 pA betrug somit der relative, systematische Fehler 4%. Die mittlere Abweichung aus Messungen an 20 unbenutzten STM–Spitzen betrug $9,4\%$, wenn man einzelne, sehr schlecht isolierte Spitzen nicht berücksichtigt. Die freie Fläche der Spitzen betrug $5,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}\,\mu\text{m}^2$. Messungen an ebenfalls 20 benutzten isolierten STM–Spitzen ergab, daß nach 5 minutigem Tunneln die freie Spitzenfläche auf $2,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-1}\,\mu\text{m}^2$ anwuchs und sich im weiterem über einen Zeitraum von 3 Stunden nicht mehr veränderte. Der Radius der freien Fläche der Spitzen betrug ca. $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm. Dies bedeutet, daß der Lack ab einem bestimmten Grad der Degenerierung chemisch stabil war. Eine mögliche Erklärung wird anschaulich, wenn man den Apex einer isolierten Tunnelspitze mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) betrachtet (Abb. 2.9). Der elektrophoretische Lack dieser unbenutzten Spitze wird zum Apex hin dünner bis er nicht mehr auflösbar ist.

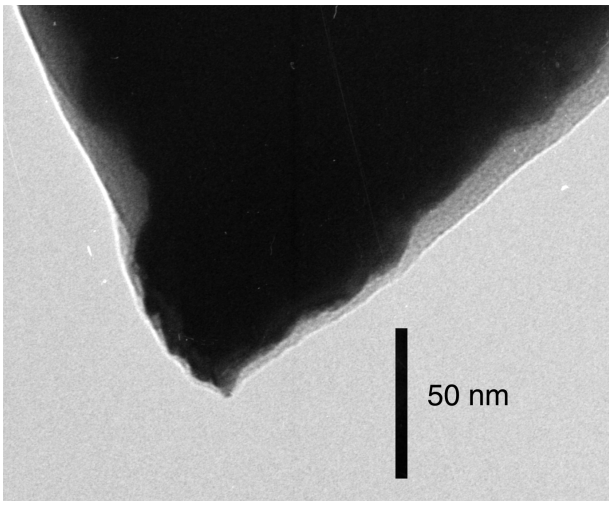


Abbildung 2.9: TEM Aufnahme des Apex einer mit elektrophoretischem Tauchlack isolierten Pt/Ir–STM–Spitze.

Um einen stabilen Lack zu bilden, müssen die Moleküle des Lacks jedoch 3–dimensional verknüpft werden, d. h. unterhalb einer kritischen Dicke polymerisiert der Lack nur in zwei Dimensionen und somit nicht zu einer vollständig deckenden Schicht [114]. Dieser sehr dünne Bereich des Lack wird im sauren Elektrolyt gelöst und der Auflösungsprozeß wird erst gestoppt, wenn der Lack hinreichend dick, somit 3-dimensional polymerisiert und dadurch chemisch stabil ist.

2.3 Elektrochemischer Meßaufbau

Für die Untersuchung der Elektrooxidation von Kohlenmonoxid an verschieden gestuften Platineinkristallen (Kap. 3) und für verschiedene Präparationsmethoden zur Erzeugung nanostrukturierter Modellelektroden (Kap. 4.1) wurde ein separater Versuchsaufbau verwendet. Dabei handelte es sich um eine klassische elektrochemische Drei–Elektroden–Anordnung, bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode.

Der Versuchsaufbau bestand aus einer Glaszelle mit den Elektroden, einem Potentiostaten und einer PC–basierten Datenaufnahme, wobei verschieden Glaszellen benutzt wurden.

Die Zellen bestanden aus Glas, die Ventile aus Teflon®, der Haltehaken der Platineinkristalle aus Pt und die Gegenelektroden aus Gold bzw. Platin, um eine intensive Reinigung aller Teile zu ermöglichen. Als Referenz wurde eine kommerzielle Quecksilbersulfat-Elektrode von Schott verwendet ($Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$). Als Sulfat-

Reservoir wurde gesättigte K_2SO_4–Lösung verwendet und es stellt sich somit ein Potential von 0,650 V gegen NHE [68, S. 91] ein. Bei einer Temperatur von 22°C beträgt das Potential 0,656 V NHE. Die Referenzelektrode wurde über ein dünnes Glasröhrchen, der sogenannten „Lugginkapillare“, nahe an die Arbeitselektrode herangeführt. Damit der Potentialabfall im Elektrolyten möglichst klein blieb, war die Öffnung der Lugginkapillare nur etwa 1 cm von der Elektrodenoberfläche entfernt. Die Kontaktierung mit dem Potentiostaten erfolgte über einen Spannungsfolger[8] mit hoher Eingangsimpedanz, damit beim Messen des Potentials möglichst wenig Strom über die Referenz floss. In Abbildung 2.10a ist die elektrochemische Zelle zur Untersuchung der Platineinkristalle dargestellt. Eine weitere Zelle, zur Präparation von nanostrukturierten Modellelektroden, verfügte über einen seitlichen Flansch (siehe Abb. 2.10b), um nur die Basalfläche von HOPG Plättchen bzw. glasgeträgerten Goldfilmen mit dem Elektrolyt zu kontaktieren. Der Gasraum der

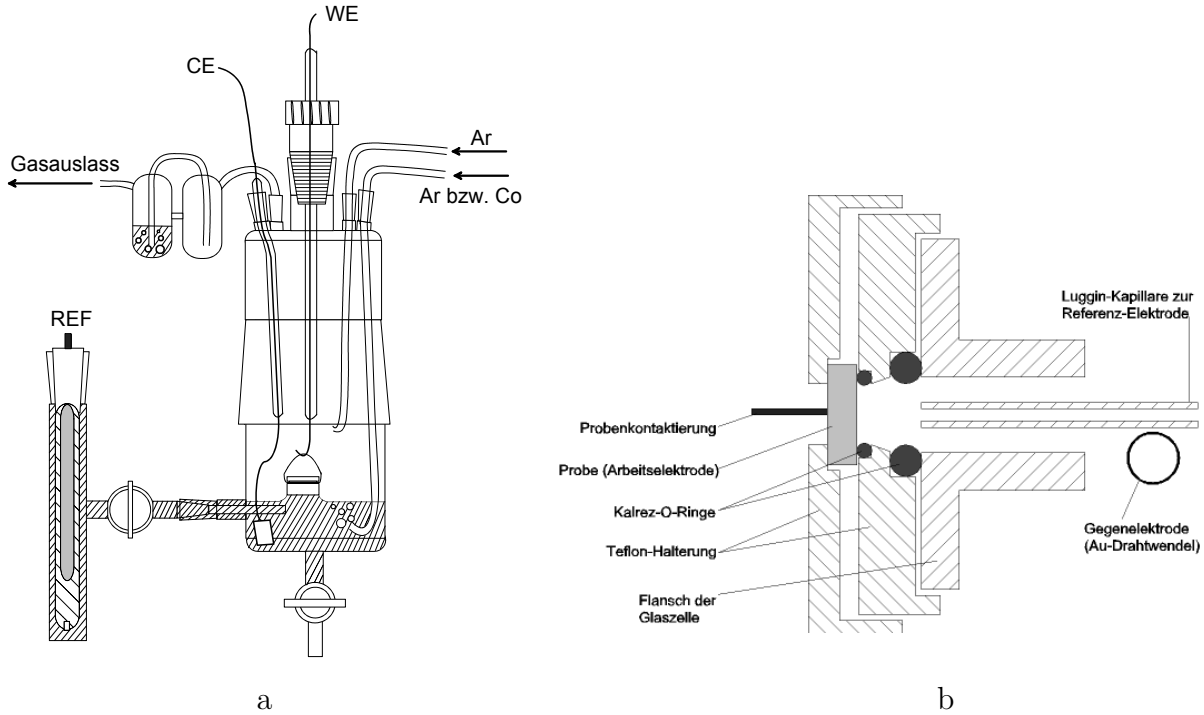


Abbildung 2.10: a: Aufbau der elektrochemischen Glasszelle. WE: Arbeitselektrode; CE: Gegenelektrode; REF: Referenzelektrode. b: seitlicher Flansch zur Kontaktierung von HOPG und Goldaufdampffilmen.

Zellen und der Elektrolyt konnten mit einem Inertgas (Ar), der Elektrolyt zudem mit CO gespült werden. Der Gasauslass verlief durch ein kleines Wasserreservoir, um ein Hinein-

[8]Eigenbau: Operationsverstärker AD845 mit einer Eingangsimpendanz von $10^{14}\,\Omega$ und einer Vollastbandbreite von 1,75 MHz.

diffundieren von Luft in die Zelle zu verhindern. Von dort wurde das Gas direkt über einen Schlauch in den Abzug geleitet, so daß auch das Arbeiten mit CO möglich war.

Der verwendete Potentiostat wurde von der AGEF[9] entwickelt. Die Kontrolle des Potentiostaten sowie die Aufzeichnung des Potentials und des Stromes erfolgte softwaregesteuert[10] über ein 16 Bit AD/DA-Wandler Interface[11]. Auf diese Weise konnte eine Auflösung von maximal $2 \cdot 10^5$ Datenpunkten pro s erreicht werden. Die längste mögliche Aufnahmedauer betrug 1073 s. Für Potentialsprungmessungen, die länger dauerten, wurde eine mit Labview® [12] programmierte Software benutzt, mit der 5 Datenpunkte pro s beliebig lange aufgenommen werden konnten[13].

Die Glasteile wurden zunächst in hochprozentiger Schwefelsäure[14] erwärmt, damit organische Verschmutzungen aufgelöst und entfernt wurden. Anschließend wurden die Teile viele Male in hochreinem Wasser[15] ausgekocht (insgesamt ca. 40-60 l), bis nahezu keine Ionen mehr vorhanden waren. Die Teflon®- Gold- und Platinteile wurden in sogenannter „Caroscher Säure“ [16] gereinigt und anschließend ebenfalls in hochreinem Wasser ausgekocht. Die gründliche Reinigung der elektrochemischen Zelle ist beim Arbeiten mit katalytisch aktiven Metallen sehr wichtig, da selbst kleinste Spuren von Verunreinigungen die elektrochemischen Eigenschaften beeinflussen.

2.4 Präparation und Charakterisierung der Substrate

Als Substrate für die zu untersuchenden Metallcluster diente sowohl Gold als auch Graphit. Die Abhängigkeit der Reaktivität von der Stufendichte einer einkristallinen Elektrode wurde hingegen an verschieden gestuften Platineinkristallen untersucht. Im folgenden wird die Präparation der Elektroden erläutert und die Ergebnisse der Charakterisierung der Oberflächen vorgestellt.

[9] Arbeitsgemeinschaft elektrochemischer Forschungseinrichtungen e.V., Düsseldorf

[10] PotPulse 8.11 von Heka

[11] ITC-16 der Firma Instrutech

[12] Grafische Programmiersprache, mit der man eine AD/DA-Wandlerkarte zur Datenaufnahme ansprechen kann.

[13] Die Aufnahmedauer war lediglich durch die Speicherkapazität der Festplatte bzw. die fehlerfreie Laufzeit des Rechners limitiert.

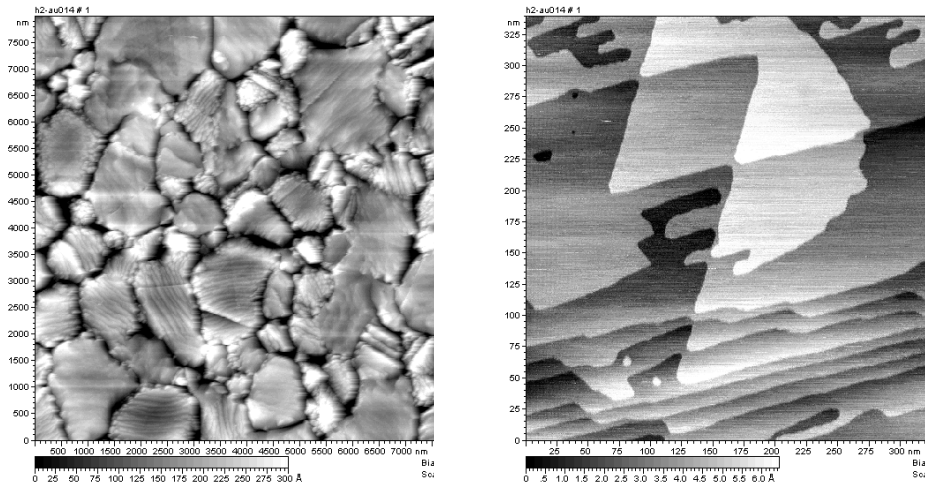
[14] 95–97% Schwefelsäure zur Analyse, Firma Merck Eurolab GmbH

[15] Aufbereitet mit Milli–Q Gradient A10, Firma Millipore, 18,2 MΩcm, TOC=3 ppb

[16] Trivialname für Peroxomonoschwefelsäure. Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure im Verhältnis 1:2

2.4.1 Goldaufdampffilm

Die kommerziell erhältlichen Goldfilme[17] waren 200–300 nm dick und wurden durch aufdampfen in einer Vakuumkammer hergestellt. Als Träger für die Goldaufdampffilme diente Borsilikatglass, auf das zunächst zur besseren Adhäsion des Goldfilms eine ca. 2 nm dicke Chromschicht aufgedampft wurde. Die Goldschicht ist zunächst polykristallin, jedoch erhält man durch Flammentempern einen Film aus Kristalliten mit atomar flachen Terrassen. Hierzu wurde die Probe auf ein Ceranfeld gelegt und dieses gleichmäßig erwärmt. Dann wurde die Probe mit einer Butan/Luft–Flamme langsam bis zur Rotglut erhitzt und ca. 2 min getempert. Die Probe wurde in einem Stickstoffstrom abgekühlt, um die heiße Probe vor Verunreinigungen aus der Luft zu schützen. Durch die erhöhte Temperatur nahm die Mobilität der Oberflächenatome zu, wodurch diese in der Lage waren, sich thermodynamisch günstig anzuordnen. In Abbildung 2.11a ist eine Übersichtsaufnahme



a b

Abbildung 2.11: EC–STM–Aufnahmen eines Goldaufdampffilmes in 0,1 M H_2SO_4, U_{WE} = 600 mVvs. RHE. a; Rasterweite = 8 μm, b; Rasterweite = 340 nm, $I_{Tunnel} = 1,2$ nm, U_{Tunnel} = 50 mV.

eines solchen Filmes gezeigt. Die Größe der einzelnen Kristallite variiert von wenigen 100 nm bis 2 μm. Verringert man die Rasterweite und betrachtet einen Kristallit, sind atomar glatte Terrassen zu erkennen, die durch monoatomar hohe Stufen getrennt sind. Die Stufenkanten bilden 60°–Winkel (Abb. 2.11b), die ein charakteristisches Merkmal einer Au(111)–Oberfläche sind, da Gold eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (engl.: *face centered cubic*, fcc) besitzt. Diese atomar glatten Terrassen bilden einen sehr guten Ausgangspunkt für die Erzeugung und strukturelle Charakterisierung metallischer Parti-

[17] Metallhandel Schröer GmbH

kel im Nanometermaßstab. Des weiteren ist Gold über einen weiten Potentialbereich in dem verwendeten Elektrolyt inert[18] und somit auch aus elektrochemischer Sicht gut geeignet, die Reaktivität katalytisch aktiver Metallpartikel zu untersuchen. In Abbildung 2.12 ist das zyklische Voltamogram (CV) eines Goldaufdampffilms in 0,1 M H_2SO_4 gezeigt. Um das CV sind *in situ* STM–Aufnahmen der Elektrode angeordnet, die bei den durch Pfeile gekennzeichneten Potentialen aufgenommen wurden (Abb. 2.12a-d). Abbildung 2.12e zeigt eine *in situ* STM–Aufnahme während einer negativen Potentialrampe von 1,4 V auf 0,2 V vs. RHE, $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = -10\mathrm{mV/s}$. Es ist in dem zyklischen Voltamogram ein ausgedehnter Doppelschichtbereich von 0 bis 0,65 V vs. RHE zu beobachten. Das korrespondierende *in situ* STM–Bild 2.12a zeigt atomar flache Terrassen mit monoatomar hohen Stufen. Wird das Potential weiter erhöht, beobachtet man eine leichte Erhöhung des Stromes und in Abbildung 2.12b ist eine monoatomar hohe Insel auf einer Terrasse zu erkennen. Diese Insel wurde durch die potentialinduzierte Aufhebung der Rekonstruktion[19] gebildet [116, 117]. Die rekonstruierte Au(111)–Oberfläche besitzt eine $(22 \times \sqrt{3})$–Struktur und somit 4% mehr Atome in der obersten Atomlage als die unrekonstruierte 1×1 Oberfläche [118,119]. Während des anodischen Potentialvorschubs geht bei ca. 680 mV vs. RHE die rekonstruierte Oberfläche in die unrekonstruierte Oberfläche über und die 4% überschüssigen Atome treten aus der obersten Atomlage heraus und bilden kleine Inseln, wobei letzteres durch die Oberflächendiffusion der Goldatome ermöglicht wird. Als eine Ursache für die potentialinduzierte Aufhebung der Rekonstruktion wird die potentialabhängige Anionenadsorption genannt [120,121]. Das anodische Strommaximum bei 1,3 V wird der Adsorption einer Sauerstoffspezie (vermutlich OH^-) zugeordnet [122, 123][20]. Im weiteren Verlauf kommt es zu Platzwechselreaktionen zwischen der Sauerstoffspezie und den Goldatomen der obersten Atomlage und der Bildung von Goldoxid (Strommaximum bei 1,52 V) [122, 123]. In dem korrespondierenden *in situ* STM–Bild (Abb. 2.12c) wird die Goldoberfläche feinkörnig dargestellt. Nach dem Umkehren des Potentialvorschubs wird bei 1,1 V eine ausgeprägtes Stromminimum beobachtet. Dieses wird der Reduktion des zuvor gebildeten Goldoxids zugesprochen [122]. Negativ von 0,9 V liegen die Oberflächenatome wieder als Au^0 vor. Die Oxidation und Reduktion haben die Oberflächentopographie jedoch verändert. In Abbildung 2.12d sind kleine Löcher und Inseln zu erkennen, die auf Grund der Platzwechselreaktion zwischen der Sauerstoffspezie und dem Gold entstanden sind. In Abbil-

[18] D. h. die Austauschstromdichte j_0 für Reaktionen die in diesem Elektrolyt stattfinden können sind sehr klein im Vergleich zu nicht inerten Materialien. Betrachtet man die Wasserstoffentwicklung, findet man an Gold $j_0 = 3,9 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{A/cm^2}$ und an Palladium $j_0 = 2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{A/cm^2}$, also drei Größenordnungen Unterschied [115].

[19] Zur Minimierung der Oberflächenenergie bildet sich eine Oberflächenschicht, die vom der Periodizität des Festkörper abweicht, die sogenannte Rekonstruktion

[20] Und darin enthaltene Referenzen

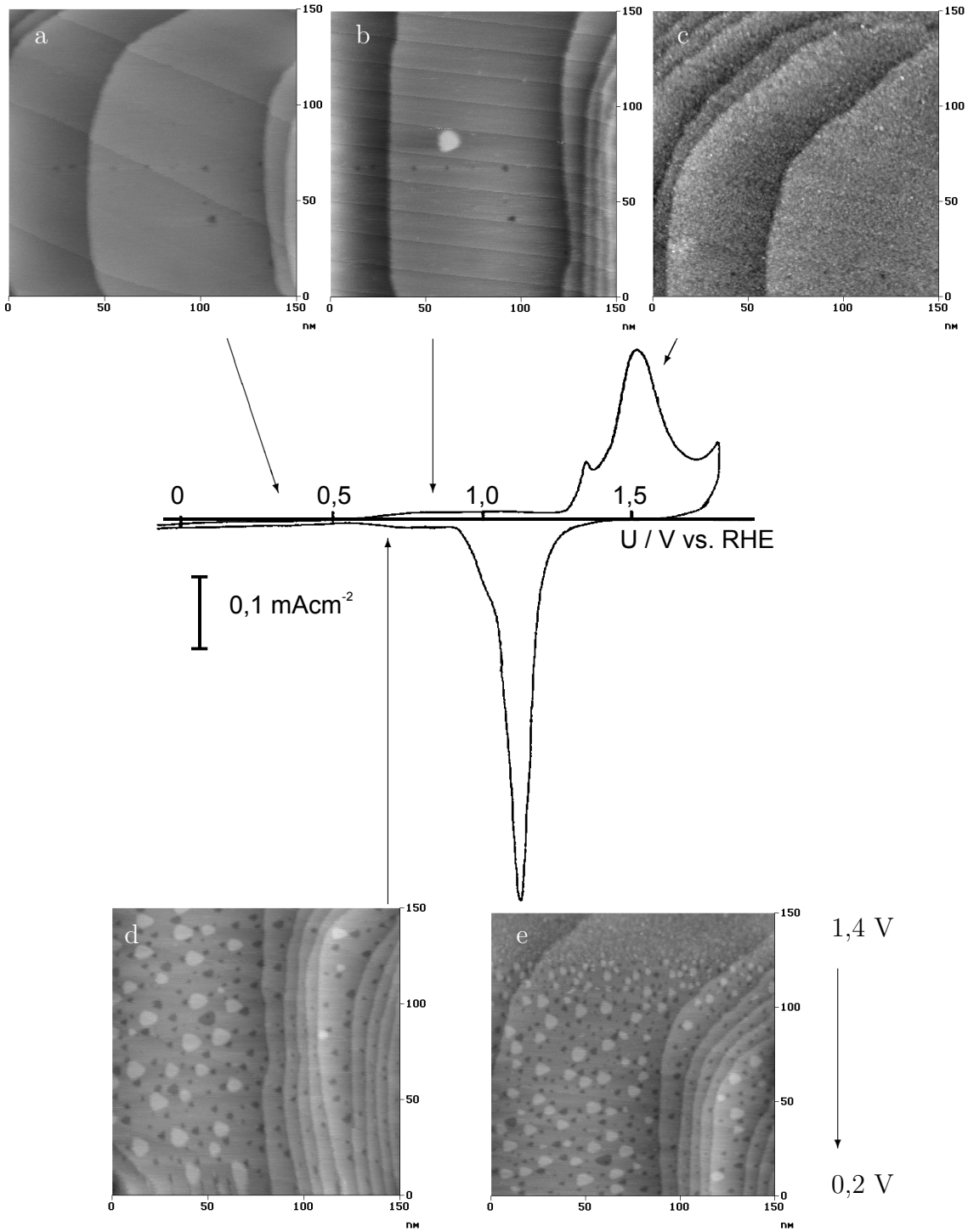
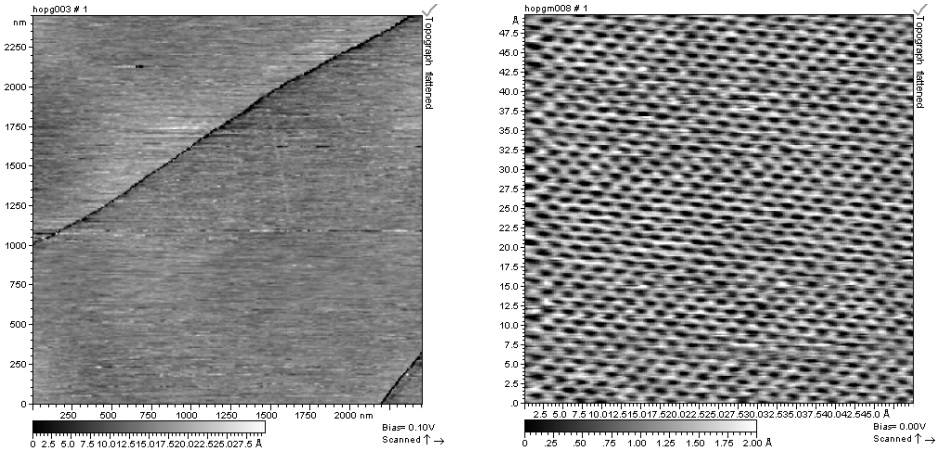


Abbildung 2.12: Zyklisches Voltamogram einer Au(111)–Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 und korrespondierende *in situ*–STM–Aufnahmen (a bis d). CV: Potentialvorschub=50 mV/s. e; *in situ* STM–Aufnahme während einer linearen Potentialänderung an der Probe von 1,4 V auf 0,2 V vs. RHE, Potentialvorschub=10 mV/s, $I_{\text{Tunnel}} = 1,1\,\text{nA}$, $U_{\text{Tunnel}} = 120\,\text{mV}$.

dung 2.12e ist dieser Prozeß in einer *in situ* STM–Aufnahme während einer negativen Potentialrampe von 1,4 V bis 0,2 V dargestellt ($\frac{dU}{dt} = 10\,\mathrm{mV/s}$). Alle im folgenden gezeigten Untersuchungen an Au(111)–Substraten begannen an frisch flammgetemperten, nicht oxidierten Oberflächen, wobei das Anfangspotential zwischen 0,2 V und 0,7 V variierte.

2.4.2 Graphit

Für einige Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde Graphit, genauer: hoch orientierter pyrolytischer Graphit (HOPG), als Substrat verwendet. Zur Reinigung der Basalfläche des HOPGs wurde Tesafilm auf die zu reinigende Oberfläche geklebt und wieder abgezogen. Dabei wurden einige Schichten des HOPGs mit abgelöst, da HOPG eine Schichtstruktur aufweist; die Kohlenstoffatome jeder Ebene formen ein hexagonales Gitter [124]. Benachbarte Ebenen sind jedoch nur über jedes zweite Atom miteinander verbunden. Daher werden meist komplette Schichten von der Unterlage gelöst. In Abbildung 2.13a ist eine typische großflächige EC–STM–Aufnahme einer HOPG–Oberfläche gezeigt. Es fallen die ausgedehnten Terrassen auf, die sich über einige 100 nm bis zu einigen μm erstrecken. Verringert man die Rasterweite auf $5 \times 5\,\mathrm{nm}^2$, wird dieselbe Oberfläche in atomarer Auflösung dargestellt. Dies zeigt, daß HOPG gut mit einem STM charakterisierbar ist. Somit sollte sich dieses Material eignen, um Metallcluster auf der Oberfläche zu charakterisieren. Des weiteren ist HOPG über einem weiten Potentialbereich inert und



a b

Abbildung 2.13: EC–STM–Aufnahmen von HOPG in 0,1 M H_2SO_4 ($U_{\mathrm{WE}} = 700\,\mathrm{mV}$ vs. RHE). a: Rasterweite=2450 nm, $I_{\mathrm{Tunnel}} = 0,5\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{Tunnel}} = 100\,\mathrm{mV}$; b: Rasterweite=5 nm, $I_{\mathrm{Tunnel}} = 5\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{Tunnel}} = 30\,\mathrm{mV}$.

somit zur elektrochemischen Charakterisierung deponierter Metallpartikel geeignet [125].

2.4.3 Platineinkristall

Die Untersuchung der Elektrooxidation von CO wurde an drei verschieden gestuften Platineinkristallen durchgeführt, wobei die Terrassen jeweils (111) orientiert waren [21]. Ein Pt(111) Kristall hatte eine Abweichung von $< 1°$ von der nominellen (111)-Richtung, ein weiterer Pt(111) Kristall hatte eine Fehlorientierung von $< 0{,}25°$ und bei dem Pt(997) Kristall betrug die Abweichung $< 0{,}25°$. Die einseitig polierten (Rauhtiefe $< 0,3\ \mu m$), zylinderförmigen Kristalle hatten eine kreisrunde, kristallographisch orientierte Oberfläche mit einem Durchmesser von 10 mm ($\widehat{=}\ 0,785\,\mathrm{cm}^2$) und waren 4 mm hoch. In dem Zylindermantel befand sich eine rundumlaufende Nut, in der eine Halterung aus Pt–Draht befestigt werden konnte. Im folgenden wird die Präparation der Einkristalle erläutert und die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung vorgestellt.

Präparation

Die Präparierung der Kristalle geschah nach der, von Clavilier *et al.* entwickelten Methode [126], wobei das Flammentempern entscheidend ist. Durch dieses werden die meisten Verunreinigungen von der Oberfläche desorbiert. Beim anschließenden Abkühlen der Kristalle ist deren Größe zu beachten. Clavilier *et al.* benutzten Kristalle von ca. 3 mm Durchmesser, die sie direkt nach dem Flammtempern rapide in Wasser kühlten. Diese Methode führt bei größeren Kristallen unweigerlich zu starken Spannungen im Gitter und zu Defekten an der Oberfläche. Deshalb müssen diese zunächst in Gas abgekühlt werden, bevor sie mit Wasser oder wässrigem Elektrolyten in Berührung kommen. Zudem sollte verhindert werden, daß während des Kühlens Sauerstoff an die Oberfläche gelangt. Obwohl für Pt(111) oft das Gegenteil behauptet wurde, werden immer mehr Arbeiten veröffentlicht, in denen gezeigt wird, daß Sauerstoff bei Pt(111) zu einer defektreicheren Oberfläche führt [127][22], und dies wiederum hat einen Einfluß auf die Kinetik der CO-Oxidation [128, 129].

Zunächst wurden die Kristalle mit hochreinem Wasser gespült, hauptsächlich um Staub zu beseitigen. Mit einem Bunsenbrenner wurden sie dann etwa zwei Minuten lang bei einer Temperatur von ca. 1100 °C (orangeglühend) flammgetempert. Anschließend wurden die Kristalle in eine mit Argon und Wasserstoff (p_{Ar}:$p_{H_2} \simeq$ 3:1) gespülte Glaszelle eingeführt, welche, sobald sie wieder verschlossen war, nur noch mit reinem Wasserstoff gespült wurde. Nach ca. 2 Minuten wurde zusätzlich mit CO gespült (p_{H_2}:$p_{CO} \simeq$ 1:1).

[21] Hersteller: MaTeck GmbH, Jülich
[22] Und darin enthaltene Referenzen

Nachdem die Kristalle insgesamt etwa 5 Minuten abgekühlt waren, wurde ihre Oberfläche mit einem Tropfen Elektrolyt bedeckt, worauf sie in die elektrochemische Zelle übergeführt wurden. Wasserstoff wurde als Kühlgas verwendet, um Spuren von Sauer-

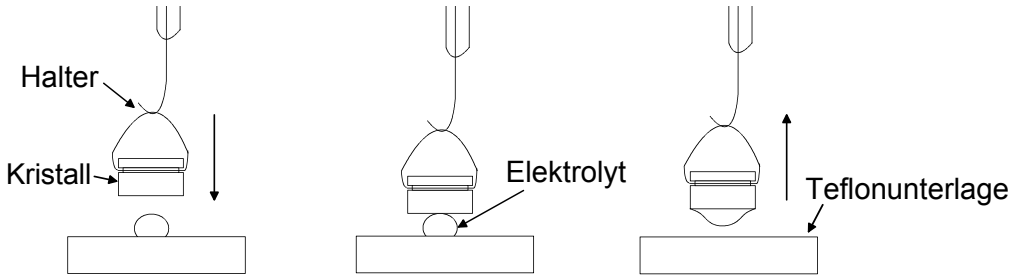


Abbildung 2.14: Drei Momentaufnahmen von der Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit einem Elektrolyttropfen.

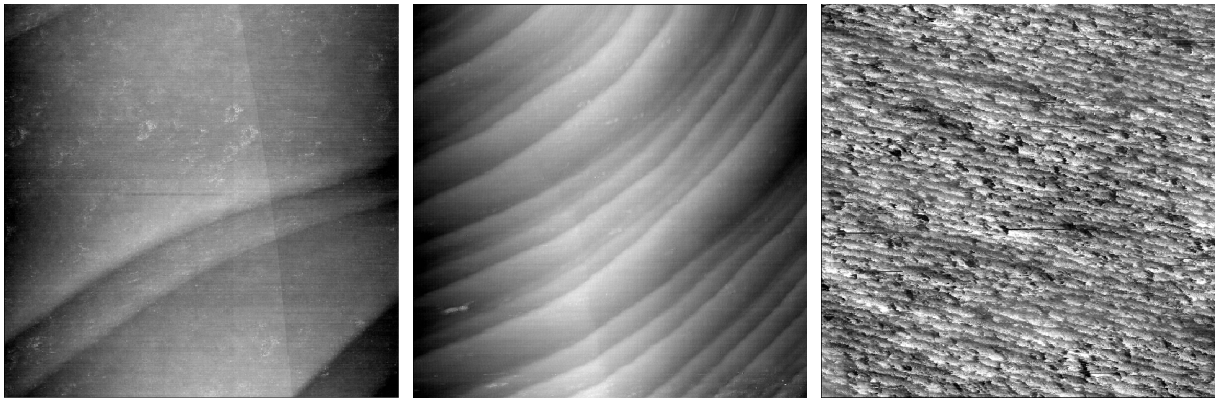
stoff zu reduzieren, bevor diese die Pt Oberfläche oxidieren konnten. Das zusätzliche CO wurde verwendet, da es neben der reduzierenden Eigenschaft auch noch stark an Platin adsorbiert und so die Oberfläche beim Überführen in die elektrochemische Zelle bzw. beim Einbau in das EC–STM vor Verunreinigungen aus der Umgebungsluft schützt. Das CO darf aber nicht anwesend sein, wenn der Kristall noch zu heiß ist, da es dann zu einer nicht identifizierten Reaktion kommt, welche die Elektrodenoberfläche verändert [129].

Die Einkristalle wurden in einer gesonderten Zelle abgekühlt, damit man die Elektrodenoberfläche kontrolliert mit einem Tropfen Elektrolyt bedecken konnte. Dieser wird vorher auf eine in der Zelle liegende Teflon® Unterlage aufgebracht, auf der er, wegen der stark hydrophoben Eigenschaften des Teflons®, die Tropfenform beibehält, so daß man ihn mit der Kristalloberfläche aufnehmen kann (siehe Abb. 2.14). Mittels dieses Tropfens kann man die Elektrode mit dem Eletrolyten in der elektrochemischen Zelle kontaktieren ohne den Kristall in den Elektrolyten einzutauchen. Hierdurch ist gewährleistet, daß nur die kristallographisch orientierte Oberfläche mit dem Elektrolyt kontaktiert ist. Wenn der Rand mit Elektrolyt benetzt wird, bildet sich ein dünner Film, der den Rand elektrisch kontaktiert und durch seinen hohen elektrischen Widerstand zu einer Verzerrung der CVs führt [129].

Charakterisierung

Wie bereits zu Beginn erwähnt, wurden für die Untersuchung der CO–Oxidation u. a. zwei verschieden fehlorientierte ($< 1°$ und $< 0{,}25°$) Pt(111) Elektroden verwendet. Durch die unterschiedliche Orientierungsgenauigkeit sollten sie auch im Mittel verschieden breite

Terrassen besitzen. Zur Unterscheidung wird im weiteren der Kristall mit den breiteren Terrassen Pt(111)^a genannt ($< 0{,}25°$ Fehlorientierung). Der Kristall mit den schmalen Terrassen wird Pt(111)^b genannt ($< 1°$ Fehlorientierung).



a b c

Abbildung 2.15: EC–STM–Aufnahmen der drei verwendeten Platineinkristalle in 0,1 M $HClO_4$.
a: Pt(111)^a, Rasterweite=600 nm, $U_{WE} = 450$ mV, $U_T = 120$ mV, $I_T = 0,58$ nA;
b: Pt(111)^b, Rasterweite=480 nm, $U_{WE} = 450$ mV, $U_T = 150$ mV, $I_T = 0,91$ nA;
c: Pt(997), Rasterweite=60 nm, $U_{WE} = 450$ mV, $U_T = -50$ mV, $I_T = 0,8$ nA.

In Abbildung 2.15a ist eine EC–STM–Aufnahme der Pt(111)^a–Oberfläche dargestellt. Auffallend ist, daß die Terrassen dieses Abbildungsbereichs nicht alle ähnlich breit sind, sondern daß sich die Breiten benachbarter Terrassen stark unterscheiden, teilweise um bis zu eine Größenordnung. Die größte Terrassenbreite in dieser Abbildung beträgt etwa 300 nm, die kleinste etwa 50 nm. Man kann deutlich die beiden monoatomar hohen Stufen erkennen, welche bei Pt etwa 2,8 Å groß sind. Die Auswertung von 31 verschiedenen Terrassen ergab für diese Oberfläche eine mittlere Terrassenbreite von 138 ± 16 nm.

Abbildung 2.15b zeigt eine EC–STM–Abbildung von Pt(111)^b. In diesem Abbildungsbereich sind über 20 Terrassen zu sehen, mit Breiten zwischen 10 nm und 60 nm. Die Auswertung von insgesamt 51 verschiedenen Terrassen ergab eine mittlere Terrassenbreite von $38 \pm 3,5$ nm. Es fällt auf, daß die Stufenkanten parallel zueinander, aber nicht gerade verlaufen. Dies ist auf die thermische Drift der Versuchsanordnung zurückzuführen.

In Abbildung 2.15c ist eine EC–STM–Abbildung von Pt(997) gezeigt. Während man in dieser Aufnahme mittlere Terrassenbreiten von etwa 1,3 nm maß, betrug die mittlere Terrassenbreite in der darauf folgenden Aufnahme desselben Abbildungsbereichs etwa 2,5 nm. Das Auflösungsvermögen hängt neben Parametern wie der thermischen Drift, der Größe

des Abbildungsbereiches, der Abbildungsgeschwindigkeit und dem Tunnelstrom vor allem auch von der Tunnelspitze ab. Diese ist nicht ideal spitz sondern eher rund, mit einzelnen hervorragenden Atomen, die den Tunnelprozeß dominieren. Nur sehr wenige der benutzten Spitzen waren geeignet, um eine Struktur im Bereich von 2 nm, wie die von Pt(997), aufzulösen. Die starke Wechselwirkung von Spitze und Oberfläche sowie die thermische Drift der Versuchsanordnung erschwerten die Bedingungen zusätzlich. Von Pt(997) konnten zwar Abbildungen gemacht werden, auf denen regelmäßige Terrassen von etwa 2 nm auszumachen sind, allerdings ist die Auflösung nicht gut genug, um die unterschiedlichen Terrassenbreiten genau auszuwerten. Eine ideale Pt(997)-Oberfläche zeichnet sich durch 2,4 nm breite äquidistante Terrassen aus. Wenn man bedenkt, daß die Fehlorientierung der Oberfläche $\leq 0,25°$ beträgt, und somit bei äquidistanten Terrassen zu einer maximalen Abweichung von 0,1 nm führt, dann können die STM–Aufnahmen in diesem Fall keine bedeutenden zusätzlichen Informationen über die mikroskopische Oberflächenstruktur liefern. Deshalb wird bei dem Pt(997)–Kristall von der idealen Terrassenbreite von 2,4 nm, mit einer vorsichtig geschätzten Unsicherheit von $\pm$ 0,3 nm ausgegangen.

Nominelle Orientierung	Terrassenlänge [nm]
Pt(111)^a	138 (±16)
Pt(111)^b	38 (±3.5)
Pt(997)	2.4 (±0.3)

Tabelle 2.1: Terrassenbreiten der verwendeten Einkristallelektroden. Die Werte für Pt(111)^a und Pt(111)^b beruhen auf EC–STM–Messungen, für Pt(997) entspricht der Wert einer ideal ausgerichteten Elektrode mit äquidistanten Stufen, wobei die Unsicherheit geschätzt ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Es ist hier zu beachten, daß die Werte für den Pt(111)^a und Pt(111)^b zwar auf STM–Aufnahmen an verschieden Stellen der jeweiligen Kristalle beruhen, diese jedoch nur einen kleinen Bruchteils der Gesamtoberfläche darstellen ($\sim 10^{-6}$ %). Die maximale Rauhtiefe der Kristalle, die durch das Polieren der Oberfläche mit SiO_2 bestimmt ist, beträgt 0,3 μm. Diese Unebenheiten werden zum Großteil durch Flammtempern beseitigt. Es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß die mittleren Terrassenbreiten über die gesamte Oberfläche variieren.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte durch zyklische Voltametrie in 0,1 M $HClO_4$ (Versuchsaufbau siehe Kap. 2.3), da hierdurch Informationen gewonnen werden über: die Orientierung der Kristalle, die Orientierungsgenauigkeit bzw. Rauhigkeit der Oberfläche und die Sauberkeit des Systems. Wie bereits erwähnt, läßt sich die Arbeitselektrode mit Hilfe eines Elektrolyttropfens einfach mit dem Elektrolyten der Zelle kontaktieren. Um Randeffekte zu vermeiden, geschieht dies nach der Methode des „hängenden

Meniskus“, bei der sich die Kristalloberfläche etwa 0,5 cm oberhalb des Elektrolytstandes befindet [130].

In Abbildung 2.16 sind von oben nach unten die zyklischen Voltamogramme von Pt(111)^a, Pt(111)^b und Pt(997) gezeigt. Kathodische (negative) und anodische (positive) Stromdichte sind nahezu über den gesamten Potentialbereich hinweg symmetrisch, d. h. es werden nur elektrochemisch reversible Prozesse beobachtet.

Im CV von Pt(111)^a erkennt man im Wasserstoffadsorptionsbereich (0–0,4 V) kleine, schwach ausgeprägte Stromspitzen bei $U = 0{,}12$ V, die hauptsächlich auf Wasserstoffadsorption an Stufen zurückzuführen sind. Dies steht mit der beobachteten geringen Stufendichte im Einklang (siehe STM–Aufnahme 2.15a). Im Potentialbereich zwischen 0,4 und 0,55 V findet keine spezifische Adsorption statt, so daß nur die Aufladung der effektiven Doppelschichtkapazität C beobachtet wird ($j = \frac{C}{A}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}$). Positiv des Doppelschichtbereichs (0,55 V < U < 0,9 V) beschreibt die Stromdichte zunächst eine Schulter, die dann in eine scharfe Spitze übergeht ($U \simeq 0{,}8$ V). Obwohl bis heute nicht eindeutig geklärt ist, worauf dies zurückzuführen ist, gilt es als wahrscheinlich, daß es sich um die Ad- und Desorption einer sauerstoffhaltigen Spezies handelt, welche durch die dissoziative Adsorption von Wasser gebildet wird. Eine naheliegende Möglichkeit sind OH^--Ionen. Dies wurde jedoch im Experiment noch nicht eindeutig beweisen [131, 132, 133]. Die charakteristische Stromspitze im CV bei $U \simeq 0{,}8$ V kann durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung einer adsorbierten Spezies erklärt werden. Aufgrund langreichweitiger Wechselwirkung bildet sich auf breiten Terrassen eine p(2 x 2)-Struktur [134]. Eine geordnete Adsorbatstruktur kann mehr Adsorbate aufnehmen als eine ungeordnete, so daß der Phasenwechsel zu einer schnellen Änderung der Bedeckung führt, welche sich proportional zur Stromdichte verhält. Somit sind die stark ausgeprägten Stromspitzen bei $U \simeq 0{,}8$ V ebenfalls ein Indiz für breite Terrassen und stehen im Einklang mit den STM–Untersuchnungen (siehe Abb. 2.15a).

Im zyklischen Voltamogram der Pt(111)^b–Elektrode ist eine höhere Stufendichte bzw. eine geringere mittlere Terrassenbreite als im CV der Pt(111)^a–Elektrode erkennbar. Die Spitzen bei $U = 0{,}12$ V sind stärker, die bei $U \simeq 0{,}8$ V sind deutlich schwächer ausgeprägt. Die hohe Stufendichte des Pt(997)–Kristalls spiegelt sich im CV durch sehr stark ausgeprägte Spitzen bei $U = 0{,}12$ V wider. Ebenso deutlich wird der Potentialbereich 0,55 V < U < 0,85 V von der Stufendichte beeinflußt. Die Maxima in der Nähe von 0,8 V werden mit zunehmender Stufendichte nicht nur kleiner, sondern auch zu höheren Potentialen verschoben. Auch diese Beobachtung steht mit der Theorie im Einklang, daß die Adsorbatschicht einen Phasenwechsel zweiter Ordnung erfährt, der die Ursache für die beobachteten Strommaxima ist. Je kleiner das System ist, desto schlechter stabilisiert es sich selbst und desto höhere Potentiale sind zum Herbeiführen eines Phasenwechsels nötig. Der

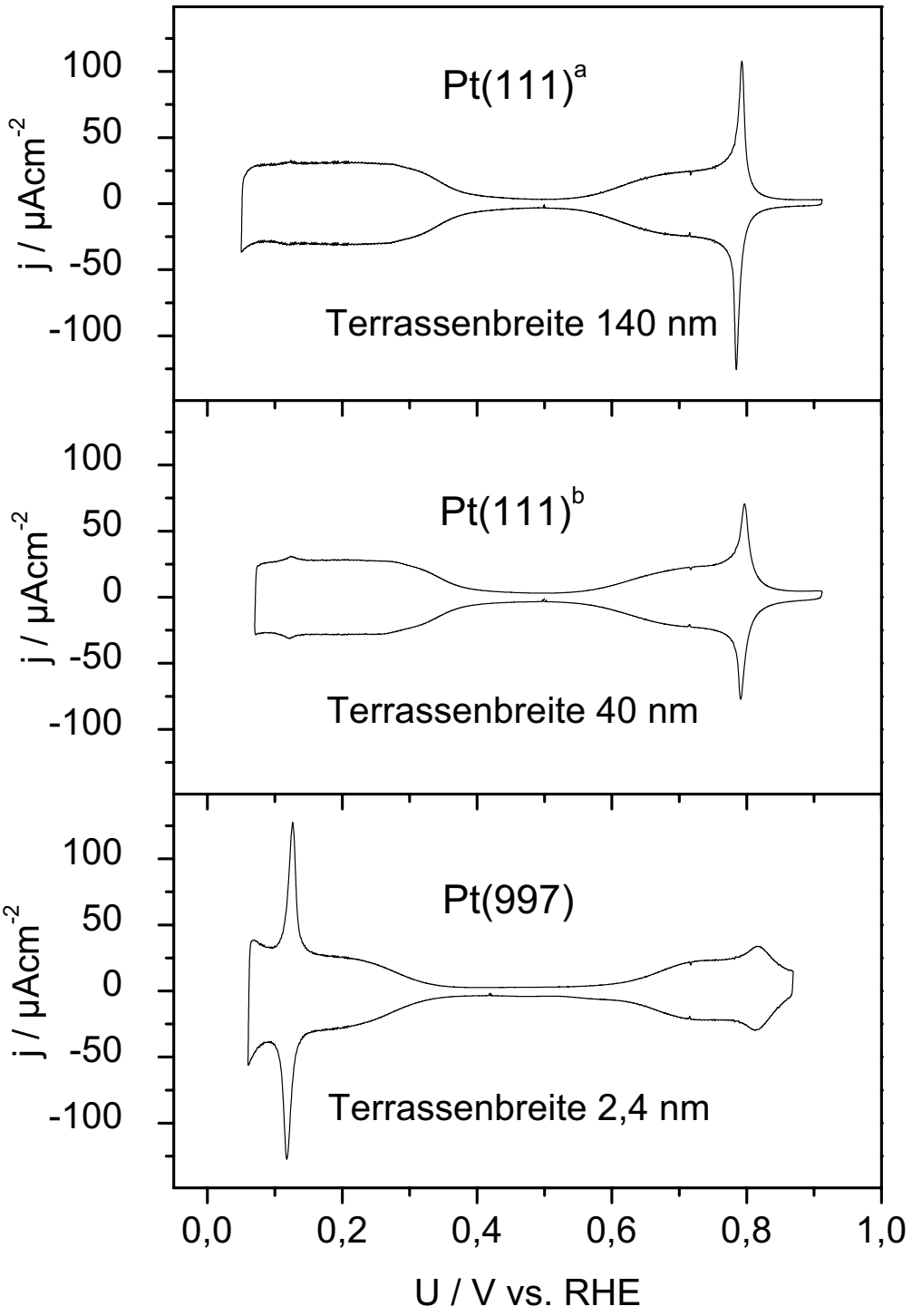


Abbildung 2.16: Zyklische Voltamogramme der Platinelektroden, an denen die CO–Oxidation untersucht wurde. Von oben: Pt(111)^a, Pt(111)^b und Pt(997). 0,1 M $HClO_4$, $\frac{dU}{dt}$ = 50 mV/s.

Potentialbereich $0{,}85\,\mathrm{V} < \mathrm{U} < 0{,}9\,\mathrm{V}$ weist für kleiner werdende Terrassen größere Stromdichten auf. Für Pt(997) würde die Stromdichte bei 0,9 V bereits wieder ansteigen, was auf die Oxidation der Oberfläche zurückzuführen ist. Man könnte allerdings vermuten, daß die Oberfläche bereits bei 0,85 V oxidiert wird und daß die bei diesem Potential gemessenen Stromdichten auf die Oxidation der Stufenkanten zurückzuführen sind. Dies würde auch erklären, warum die CVs an der oberen Potentialgrenze nicht symmetrisch sind.

Es wurde gezeigt das die Ergebnisse der zyklischen Voltametrie konsistent sind mit den Ergebnissen der *in situ* STM–Untersuchungen. Zudem zeigen sie, daß die elektrochemische Zelle in sehr sauberem Zustand war. Im folgenden werden die Ergebnisse der Elektrooxidation von Kohlenmonoxid an diesen eben charakterisierten Platineinkristallen vorgestellt und diskutiert.

3 Integrale Reaktivitätsmessungen

In der Literatur existieren verschiedene Hinweise, daß ausgezeichnete Stellen einer Elektrodenoberfläche die Kinetik einer elektrochemischen Reaktion beeinflußen oder eine Reaktion erst ermöglichen [68, 135]. Solche ausgezeichneten Stellen werden oft *active sites* genannt und neben Defekten in der Oberfläche wird Stufenkanten eine besondere Rolle zugesprochen. Dabei ist die Koordinationszahl der Stufenkantenatome und der Randatome eines Defektes kleiner als die Koordinationszahl der Terrassenatome. Dies kann zu einer Verschiebung der Zustandsdichte der Elektronen nah des Fermi–Niveaus führen [136]. Daher wird auch die Bindungsenergie eines Adsorbats an solch einem *active site* von der an einem Terrassenplatz verschieden sein [136]. Um den Einfluß von Stufenkanten auf die Reaktivität zu prüfen, wurde daher die Elektroxidation von CO an verschiedenen einkristallinen Plt(111)–Elektroden in Abhängigkeit der Stufendichte untersucht. Hierzu wurde eine CO–Monolage adsorbiert und diese im CO–freien, sauren Elektrolyt in Potentialsprungexperimenten oxidiert (Details siehe 3.1). Zum einem ist dies von prinzipiellen wissenschaftlichen Interesse, zum anderen sollen die gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten der Reaktivitätmessungen an geträgerten Metallclustern (Kap. 6) verglichen werden, da auch in diesem Kontext die Abhängigkeit der Reaktivität von niederkoordinierten Atomen an der Clusterobefläche diskutiert wird.

3.1 Kohlenmonoxidoxidation an Platineinkristallen

In Kapitel 2.4.3 wurde die Präparation und die Ergebnisse der Charakterisierung der Platineinkristalle vorgestellt. Dabei wurde gefunden, daß der Kristall Pt(111)^a im Mittel ca. 140 nm breite Terrassen besitzt. Die Terrassenbreite des Kristalls Pt(111)^b beträgt ca. 40 nm und die des Pt(997) 2,4 nm. Bei allen Messungen wurde als Elektrolyt 0,1 M Perchlorsäure ($HClO_4$) benutzt. Vor den Potentialsprungexperimenten wurde die Oberflächenbeschaffenheit durch ein zyklisches Voltamogramm (CV) überprüft. Danach wurde bei kontrolliertem Potential ($U \simeq 0,17\,\mathrm{V}$) der Elektrolyt etwa 10 Minuten lang mit CO gespült, damit eine vollständige Monolage CO adsorbiert werden konnte. Um

den Elektrolyt wieder vollständig von CO zu befreien, mußten der Gasraum und der Elektrolyt ca. 40 Minuten mit Ar gespült werden. Danach wurde die mittels Chronoamperometrie die CO–Oxidation untersucht und abschließend das System erneut durch zyklische Voltametrie charakterisiert. Die Zelle konnte in so sauberem Zustand gehalten werden, daß man bei einem einmal präparierten Kristall mehrere Male hintereinander eine CO Monolage adsorbieren und wieder oxidieren konnte, ohne daß sich das CV merkbar veränderte. Jedoch wurden nie mehr als vier Messungen durchgeführt, bevor der Kristall neu präpariert wurde. Dadurch sollte die Gewichtung einer möglichen Unregelmäßigkeit bei der Präparierung[1], die im CV nicht erkennbar ist, gering gehalten werden.

3.1.1 CO–Oxidationsladung

Zunächst wurde die Oxidationsladung ausgewertet und anschließend mit der Wasserstoff-Desorptionsladung verglichen, die aus den CVs der sauberen Oberflächen nach jedem Potentialsprungexperiment erhalten wurde. Beide Ladungen werden zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Platinelektroden benutzt. Wenn CO an einer Platinoberfläche adsorbiert, werden dabei die meisten anderen Adsorbate von der Oberfläche verdrängt, weshalb ein meßbarer Strom fließt. Aus diesem Grunde ist die Ladung, die während der elektrochemischen Oxidation einer adsorbierten Monolage CO fließt, nicht allein der CO-Oxidation zuzuschreiben, sondern muß um den Unterschied der Oberflächenladung bei adsorbiertem CO und bei CO-freier Oberfläche korrigiert werden. Die Korrekturladung beträgt in 0,1 M $HClO_4$ je nach Oxidationspotential zwischen 10% und 30% der gemessenen Gesamtladung.

Die Korrekturladung wird oft abgeschätzt, indem die unbekannte Oberflächenladung bei CO–bedeckter Oberfläche vernachlässigt wird. Es wird angenommen, daß neben der Oxidationsladung noch Ladung aufgrund der Umladung der Doppelschicht sowie die Ladung, die vermutlich auf OH^-–Adsorption im Bereich $0,55 < U < 0,85\,\mathrm{V}$ zurückzuführen ist, fließt. Diese Korrekturladung erster Näherung wird für den Bereich ab dem Potential, bei dem das CO adsorbiert wurde, bis zur oberen Potentialgrenze bei der Oxidation berücksichtigt und aus den CVs der CO-freien Oberfläche ermittelt. Eine solche Korrektur der Oxidationsladung soll Korrektur A genannt werden.

Clavilier *et al.* bestimmten durch Aufnahme von Strom–Zeit–Kurven die Ladung, die während der Adsorption von CO an Pt(111) in Abhängigkeit vom Potential fließt [138]. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt ist, entspricht die Potentialabhängigkeit dieser Ladungen

[1] z. B. das Entstehen von Defekten durch Sauerstoff im Kühlgas (Ar,H_2 und CO, siehe Kap. 2.4.3)

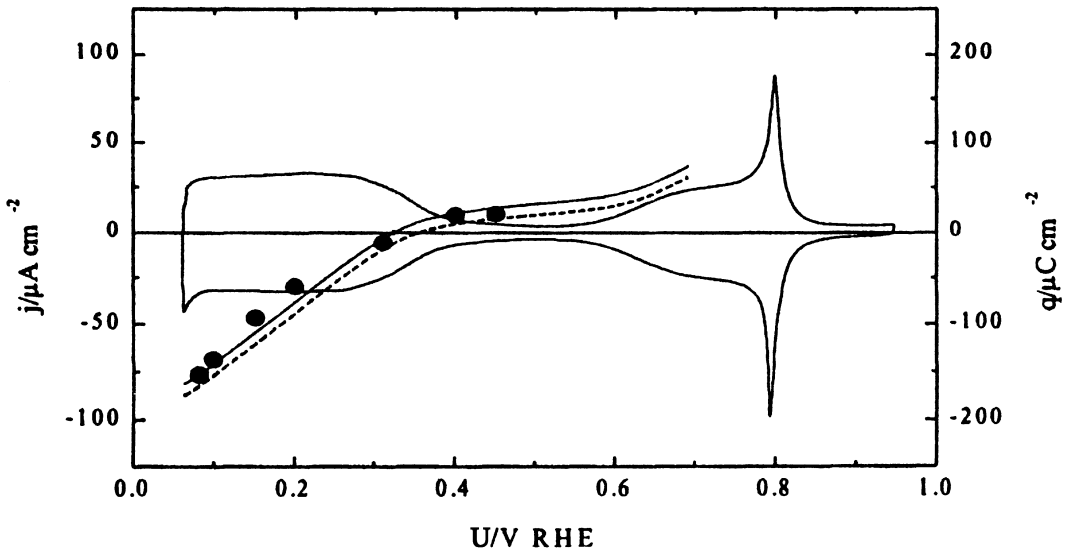


Abbildung 3.1: Die negative Gesamtladung aus der Messung des Stromes während CO-Adsorption (•), die aufintegrierte Ladung des CVs, welche an diese Daten angeglichen wurde (—) sowie die Korrektur aufgrund der restlichen Adsorbate an der CO–bedeckten Oberfläche (---). Das CV ist an Pt(111) in 0,1 M $HClO_4$ mit 50 mV/s aufgenommen worden (aus [137]).

in etwa dem Ladungsverlauf des CVs der sauberen Oberfläche. Aufgrund dieser Ergebnisse nahmen Clavilier *et al.* an, daß die positive Aufladung der CO–freien Oberfläche, relativ zur Ladung der CO–bedeckten Oberfläche, ab etwa $U = 0,32\,\mathrm{V}$ (Schnittpunkt der durchgezogenen Linie mit der x–Achse in Abb. 3.1) beginnt. Um aus der gemessenen Gesamtladung $Q_{\mathrm{gem.}}$ während der CO–Oxidation an Pt(111) bei oberer Potentialgrenze $U_{\mathrm{Obergrenz.}}$ die tatsächliche Oxidationsladung $Q_{ox.}$ zu erhalten, wurde von Gomez *et al.* folgende Korrektur vorgeschlagen [139]:

$$Q_{\mathrm{ox.}} = Q_{\mathrm{gem.}} - (Q_{\mathrm{CO-Ads.}} + Q_{\mathrm{b}}) \tag{3.1}$$

Dabei ist $Q_{\mathrm{CO-Ads.}}$ die Ladung während der CO–Adsorption und Q_{b} bezeichnet die aus dem zyklischen Voltamogramm der sauberen Oberfläche ermittelte Ladung zwischen dem Potential, bei dem CO adsorbiert wurde, und $U_{\mathrm{Obergrenz.}}$. In Abbildung 3.1 ist dies durch die durchgezogene Linie beim Potential $U_{\mathrm{Obergrenz.}}$ dargestellt.

Zum Vergleich wurden die während der Potentialsprungexperimente gemessenen mittleren Ladungen auf beide beschriebene Arten ausgewertet (Tabelle 3.1). Zur Auswertung der Ladung an Pt(997) nach Gleichung 3.1 wurden die Werte von $Q_{\mathrm{CO-Ads.}}$ an Pt(111) verwendet. Dabei liefern beide Arten der Korrektur ähnliche Ergebnisse. Die Unterschiede sind nicht größer als die statistischen Unsicherheiten. Bei den gezeigten Experimenten

	Korrektur A				Korrektur nach Gl. 3.1			
	$Q_{\mathrm{ox}}[\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}]$		θ		$Q_{\mathrm{ox}}[\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}]$		θ	
Pt(111)^a	315	(±9)	0,72	(±0, 02)	308	(±9)	0,70	(±0, 02)
Pt(111)^b	288	(±8)	0,65	(±0, 02)	283	(±8)	0,64	(±0, 02)
Pt(997)	300	(±8)	0,68	(±0, 02)	308	(±8)	0,70	(±0.02)

Tabelle 3.1: Die aus den gemessenen Gesamtladungen berechneten CO–Oxidationsladungen. Korrektur A beinhaltet die Umladung der Doppelschicht sowie die Ladung zwischen 0,55 V und 0,85 V, die vermutlich auf die Adsorption von OH^- zurückzuführen ist.

spielt die Art der Korrektur keine große Rolle, während in verdünnter Schwefelsäure Unterschiede von 20% bis 30% beobachtet wurden [139]. Aus den hier gezeigten Ergebnissen ist kein Unterschied zwischen der CO–Bedeckung der unterschiedlich stark gestuften (111)–Oberflächen erkennbar. Eine ideale Pt(111)–Oberfläche besteht aus $1,5 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2. Wenn das gesamte CO linear gebunden wäre, entspräche das einer Ladung von 2 Elektronen pro Atom oder 440 μCcm^{-2}. In einem CO–gesättigten Elektrolyt adsorbiert CO in einer c(2 x 2)-Struktur, was einer Bedeckung von 0,75 und einer Ladung von 330 μCcm^{-2} entspricht [79]. Bei adsorbiertem CO im CO–freien Elektrolyt beobachtet man keine reine c(2 x 2)-Struktur mehr und erhält Bedeckungen von 0,65 bis 0,7. Dies entspricht den hier ermittelten Werten aus Tabelle 3.1.

Neben der CO–Oxidationsladung wurde die Ladung der Wasserstoffdesorption als Maß für die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche herangezogen. Aus den CVs der CO–freien Fläche, die nach jeder Potentialsprungmessung zur Kontrolle aufgenommen wurden, kann man jeweils die Ladung der Wasserstoffdesorption bestimmen. Die Wasserstoffdesorptionsladung Pt(111) beträgt etwa 2/3 des Wertes an polykristallinem Pt (Anzahl der Oberflächenatome mal der Elementarladung 240 μCcm^{-2}), weshalb die Ladung im CV zwischen 0,55 und 0,85 V ursprünglich einem „ungewöhnlichen Wasserstoffadsorptionszustand“ zugeschrieben wurde [140]. Die Wasserstoffdesorptionsladung wurde ab dem Potential von 0,07 V bestimmt und ihre relative Änderung mit der ermittelten Ladung der jeweils vorhergehenden Oxidation einer Monolage CO verglichen.

	$Q_{\mathrm{H-Des.}}$ $[\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}]$	
Pt(111)^a	150, 5	(±1, 0)
Pt(111)^b	131, 6	(±0, 9)
Pt(997)	137, 5	(±0, 9)

Tabelle 3.2: Aus den zwischen den Potentialsprungmessungen aufgenommenen CVs ermittelte Ladung der Wasserstoffdesorption für $U > 0,07$ V.

In Tabelle 3.2 sind die gemittelten Werte aller ausgewerteten Messungen angegeben. Die statistischen Unsicherheiten betragen im Gegensatz zu denen der CO–Oxidationsladungen aus Tabelle 3.1 weniger als 1% des gemessenen Wertes. Die relative Ladung der Kristalle untereinander zeigt in Tabelle 3.1 und 3.2 den gleichen Trend. Die Messung der Wasserstoffdesorptionsladung ergibt besser reproduzierbare Werte als die Messung der CO–Oxidationsladung. Während der Wasserstoff immer linear gebunden ist, hängt die Bindung von CO stark vom Bedeckungsgrad ab. Im folgenden werden die Ergebnisse der Potentialsprungmessungen der CO–Oxidation vorgestellt.

3.1.2 Auswertung der Stromtransienten

In Abbildung 3.2 ist je ein Beispiel einer Strom–Zeit–Kurve während der CO–Oxidation an den drei verwendeten Elektroden bei konstantem Potential von 612 mV gezeigt. Die

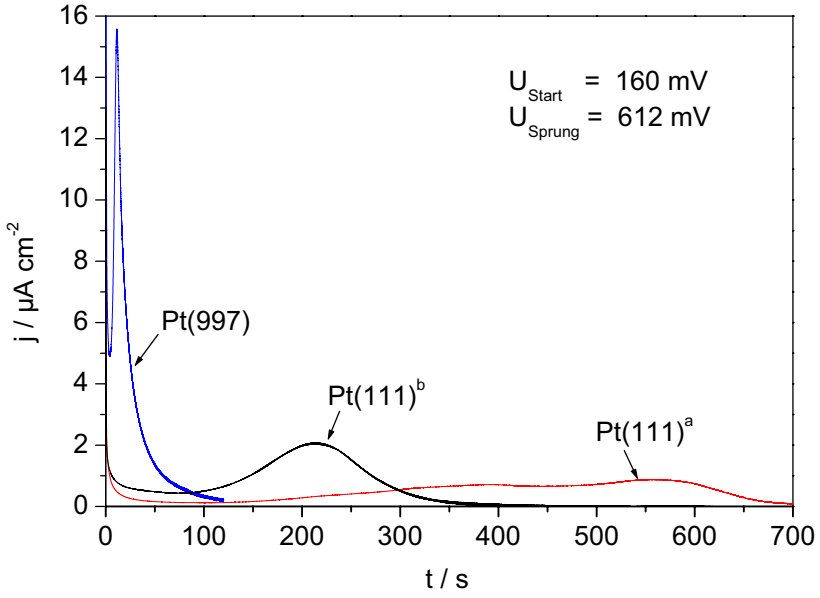
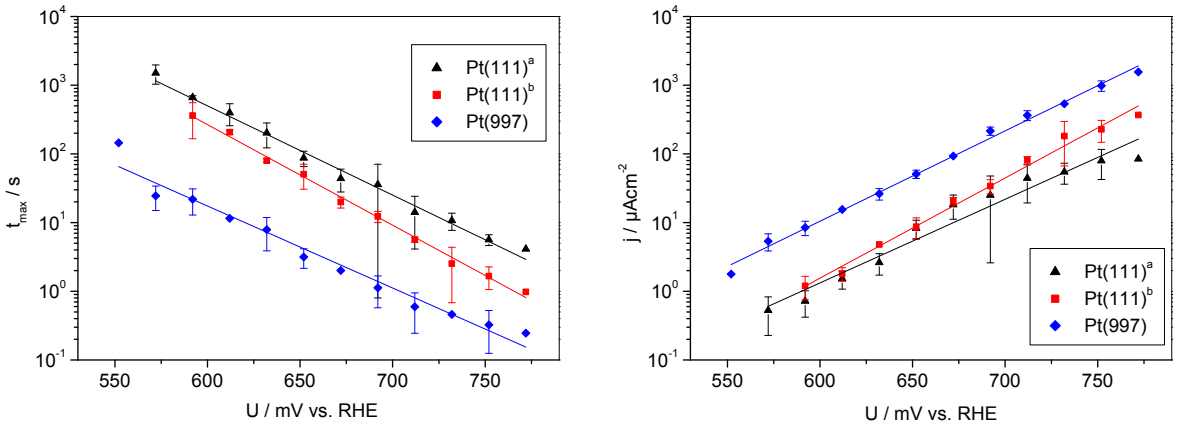


Abbildung 3.2: Stromtransienten während der Oxidation einer CO–Monolage an Pt(111)^a, Pt(111)^b und Pt(997) bei jeweils gleichem Sprungpotential von 612 mV.

drei Kurven unterscheiden sich deutlich voneinander, sowohl im Zeitbereich, über den sie sich erstrecken, als auch in der Form und der maximalen Stromdichte. Jedoch ist allen Kurven gemein, daß sie nach einer hohen Anfangsstromdicht ein Minimum durchlaufen bevor ein weiteres Maximum erreicht wird. Bei Pt(997) ist das Maximum bereits nach etwa 10 s erreicht, was weniger als 1/10 der Zeit bis zum Abklingen des Stromes ausmacht. Der Transient von Pt(111)^b ist dagegen in einem Bereich um das Maximum annähernd

symmetrisch um dieses, das nach ca. 200 s erreicht wurde. Bei Pt(111)^a sind sogar zwei lokale Maxima erkennbar, wobei das höhere der beiden erst nach über 3/4 der Gesamtdauer des Stromtransienten von etwa 700 s auftritt. Bei der Auswertung der Stromtransienten ist die Zeit für das Auftreten des Strommaximums ein relevanter kinetischer Parameter, dessen logarithmische Auftragung gegen das Sprungpotential diskutiert und mit den Ergebnissen anderer Gruppen verglichen wird. Durch die Ergebnisse der STM–Messungen gibt es zudem die Möglichkeit, diese Ergebnisse auch gegen die mittlere Terrassenbreite der Elektrodenoberflächen aufzutragen und unter diesem Aspekt zu diskutieren. Im folgendem werden die gemessenen Strommaxima in Abhängigkeit vom Sprungpotential betrachtet und anschließend die Abhängigkeit von der Terrassenbreite diskutiert.

In Abbildung 3.3a ist die Zeit bis zum Auftreten der Strommaxima über das Sprungpotential aufgetragen. Man erkennt, daß die logarithmische Auftragung der Zeitmaxima



a b

Abbildung 3.3: a; Logarithmische Auftragung der mittleren Zeit der Transientenmaxima gegen das Sprungpotential.
b; Logarithmische Auftragung der Stromdichte–Maxima der Potentialsprungtransienten gegen das Sprungpotential.

in guter Näherung linear mit dem Sprungpotenial abfällt und, daß der Unterschied zwischen den Werten für Pt(111)^a und Pt(997) über den gesamten untersuchten Potentialbereich fast zwei Größenordnungen beträgt. Dies zeigt, daß die Kinetik der CO–Oxidation an (111)–orientierter Pt–Einkristalloberflächen sehr stark von der Stufendichte abhängt. Die Steigungen der eingezeichneten Geraden betragen bei Pt(111)^a und Pt(997) ungefähr $-\frac{1}{80\,mV}$, bei Pt(111)^b etwa $-\frac{1}{70\,mV}$. Love und Lipkowski fanden an (100), (311) und (111)–orientierten Platinelektroden in einem Potentialbereich von 760 mV bis 1060 mV ebenfalls eine Steigung von $-\frac{1}{80\,\mathrm{mV}}$ [76]. Für $U \gtrsim 900\,\mathrm{mV}$ betrug die Steigung etwa $-\frac{1}{240\,\mathrm{mV}}$. Diese

Änderung der Steigung wurde mit einem Wechsel des Reaktionsmechanismus von progressiver zu instantaner Nukleation von wachsenden CO–freien Inseln erklärt. Koper *et al.* machten Monte-Carlo Simulationen von Potentialsprungmessungen der CO–Oxidation an Pt, welche auf einem einfachen Gas–Gitter Modell und einem Langmuir–Hinshelwood Reaktionsmechanismus beruhten [141]. Sie erhielten ebenfalls unterschiedliche Steigungen des Logarithmus der Transientenmaxima, die bei relativ niedrigen Sprungpotentialen etwa $-\frac{1}{40\,\mathrm{mV}}$ und bei hohen Potentialen $-\frac{1}{120\,\mathrm{mV}}$, was sich um einen Faktor zwei von den hier präsentierten Ergebnissen und denen von Love und Lipkowski unterscheidet. Die Änderung der Steigung war dabei unabhängig vom Reaktionsmechanismus, sondern hing von der Desorption von OH^- ab, welche bei niedrigen Potentialen eine Rolle spielt und bei hohen Potentialen vernachlässigbar ist. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß eine Änderung der Steigung ab einem Potential von etwa 0,9 V auftritt und bei diesem Potential bereits die Bildung von Platinoxid einsetzt.

Ebenso wie die Zeit bis zum Auftreten der Strommaxima, wurde auch die maximale Stromdichte gegen das Potential aufgetragen. In Abbildung 3.3b erkennt man, daß die maximale Stromdichte umgekehrt proportional zur Zeit ihres Auftretens war. Auch hier betragen die Steigungen der eingezeichneten Geraden für $\mathrm{Pt}(111)^a$ und Pt(997) etwa $-\frac{1}{80\,\mathrm{mV}}$, bei $\mathrm{Pt}(111)^b$ etwa $-\frac{1}{70\,\mathrm{mV}}$.

Mit den Ergebnissen der in Abschnitt 2.4.3 vorgestellten STM–Messungen wurde ein Zusammenhang zwischen der mittleren Terrassenbreite und der CO–Oxidationskinetik hergestellt. Dazu sind in Abbildung 3.4 die Transientenmaxima bei jeweils gleichem Sprungpotential gegen die mittlere Terrassenbreite d der Elektroden doppellogarithmisch aufgetragen. Die eingezeichneten Anpassungsgeraden verlaufen nahezu parallel zueinander. Die Steigung betrug 0,8 (Korrelation $\mathrm{R}^2 = 0,98$) und somit gilt:

$$\log(t_{\max}(U,d)) \approx 0,8\log(d) + f(U). \tag{3.2}$$

Der Zusammenhang zwischen $t_{\max}$ und U konnte bereits anhand der Auftragung in Abbildung 3.3a abgeschätzt werden. Wenn man bei $\mathrm{Pt}(111)^b$ für $\log(t)$ die gleiche Steigung wie für $\mathrm{Pt}(111)^a$ und Pt(997) annimmt, läßt sich schreiben:

$$\log(t_{\max}(U,d)) \approx -\frac{1}{80\,\mathrm{mV}} \cdot U + g(d). \tag{3.3}$$

Aus einem Vergleich von Gleichung 3.3 und Gleichung 3.2 ergibt sich nach Umformen:

$$t_{\max}(U,d) \approx \exp\left[\frac{-2,3(U-U^*)}{80\,\mathrm{mV}}\right] \cdot d^{0,8}. \tag{3.4}$$

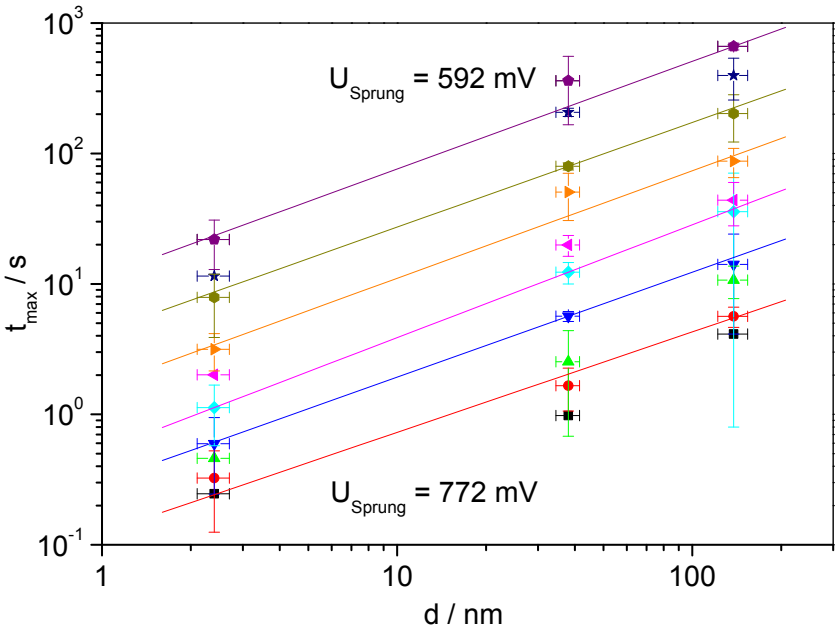


Abbildung 3.4: Doppellogarithmische Auftragung der Zeit der Transientenmaxima gegen die mit dem STM ermittelte Terrassenbreite der Elektroden (siehe Tabelle 2.1). Zudem sind für einige Potentiale Fitgeraden eingezeichnet.

Gleichung 3.4 faßt die bisher gewonnenen Ergebnisse aus den Potentialsprungmessungen zusammen.

3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Potentialsprungmessungen wurden, im Vergleich zu anderen Arbeiten, bei relativ niedrigen Oxidationspotentialen durchgeführt (550 mV - 775 mV vs. RHE). Hierdurch wird die CO–Adsorbatschicht sehr langsam oxidiert (10^{-1} s - 10^4 s). Dadurch wurde ein starker Einfluß der Stufendichte auf die CO–Oxidationskinetik beobachtet. Die Zeiten bis zum Auftreten der Stromdichtemaxima (t_{max}) unterschieden sich um fast zwei Größenordnungen zwischen der Elektrode mit der größten und der mit der niedrigsten mittleren Stufendichte (Terrassenbreite $\sim$ 140 nm bzw. 2,4 nm). Es wurde somit gezeigt, daß die Kinetik der CO–Oxidation an (111)–orientierten Platinelektroden eindeutig von der Stufendichte bzw. Terrassenbreite abhängt. Dieses Ergebnis bekräftigt die Theorie, daß die dissoziative Adsorption von Wasser an (111)–orientierten Platineinkristallen bevorzugt an Stufenkanten stattfindet und daß die CO–Oxidationskinetik deshalb im untersuchten Potentialbereich durch das Vorhandensein von Stufen beschleunigt wird. Somit wur-

den Stufenkanten als sogenannte *active sites* identifiziert. Um weitere Aussagen über die CO–Oxidationskinetik machen zu können, muß der zeitliche Verlauf der aufgenommenen Stromtransienten näher untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist jedoch nur der Einfluß der Stufenkanten auf die Reaktivität von Interesse. Die Form der Transienten wurden in [129] genau analysiert.

4 Erzeugung metallischer Nanopartikel

In Kapitel 1 wurde gezeigt, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallcluster im Nanometermaßstab, von denen des makroskopischen Festkörper verschieden sein können. Diese Eigenschaften werden auch von der Präparation der Cluster beeinflusst bzw. die Nanostrukturierung hat Einfluß auf die Messungen der Clustereigenschaften, daher kommt der Generierung von Nanostrukturen eine besondere Bedeutung zu. Zum einem kann die laterale Anordnung von Metallclustern die Eigenschaften der Cluster verändern oder die Messung der Eigenschaften beeinträchtigen [3], zum anderem werden für gewöhnlich bei der Untersuchung der Clustereigenschaften über eine Vielzahl von Partikeln unterschiedlicher Größe gemittelt, da die Cluster agglomerieren können oder der Strukturierungsprozeß zu einer statistischen Größenverteilung der Partikel führt [142, 62]. Daher sind wesentliche Voraussetzungen zur Untersuchung von Metallclustern eine geringe Partikeldichte, eine Variation der Partikelgröße, eine geringe Aktivität des Substrates und ein reproduzierbares Verfahren zur Erzeugung der gewünschten Nanostrukturen. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Experimente zur Präparation von Metallclustern im Nanometersmaßstab vorgestellt und im letzten Abschnitt vergleichend bewertet, wobei die Eignung der präparierten Modellelektroden für die Messung der Reaktivität und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens im Vordergrund der Bewertung steht.

4.1 Elektrochemische Abscheidung mit der Doppelpulsmethode

In Kapitel 1.2.2 wurde das Prinzip der Doppelpulsmethode und einige in der Vergangenheit erzielte Ergebnisse zur flächendeckenden Nanostrukturierung mit diesem Verfahren vorgestellt. Dabei wurde gezeigt, daß die Methode nicht universell für alle untersuchten Metalle gleich gute Ergebnisse liefert. Im folgenden werden Versuche vorgestellt, mit dieser

Nukleationspuls			Wachstumspuls		
$t_{\text{Nukl.}}$	=	$0,1 - 100\,\text{ms}$	t_{Wachstum}	=	$0,05 - 10\,\text{s}$
$\eta_{\text{Nukl.}}$	=	$80 - 700\,\text{mV}$	η_{Wachstum}	=	$10 - 100\,\text{mV}$

Tabelle 4.1: Parameterbereich in dem die Abscheidung variiert wurde.

Methode Modellelektroden herzustellen, die sich zur Untersuchung der Reaktivität einzelner Partikel eignen. Hierzu wurde Platin mittels der Doppelpulsmethode elektrochemisch sowohl auf HOPG als auch auf Goldaufdampffilmen abgeschieden.

4.1.1 Platinpartikel auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit

Hochorientiertes pyrolytisches Graphit sollte in besonderer Weise als Substrat für die Präparation von Modellelektroden für die lokale Reaktivitätsmessung geeignet sein. Zum einen ist die Kinetik der untersuchten Reaktion (Wasserstoffreduktion) an HOPG gehemmt [125] und zum anderen ist die Dichte der *active sites* auf der Substratoberfläche für die Metallabscheidung sehr niedrig [59]. Zur elektrochemischen Platinabscheidung wurden Platinionen in Form eines $PtCl_6^{2-}$–Komplexes in Lösung gebracht. Alle Platin–Halogen–Komplexe haben den Vorteil, daß ihr Gleichgewichtspotential[1] einige hundert Millivolt niedriger ist als das Gleichgewichtspotential der Platinoxid-Bildung und der Platinauflösung[2] und zudem ist die Rückreaktion der Platinabscheidung gehemmt. Somit ist es möglich, an die Arbeitselektrode ein Potential zwischen dem Abscheidepotential und dem Oxidationspotential anzulegen, bei welchem weder zu dem abgeschiedenen Platin weiterhin Platin abgeschieden, noch das abgeschiedenen Platin oxidiert oder aufgelöst wird. Die Konzentration der Hexachloroplatinsäure (in 0,1 M H_2SO_4) wurde in den verschiedenen Experimenten zwischen 0,01 μM und 0,1 mM variiert. Die Parameter der Abscheidung wurden in dem in Tabelle 4.1 angegebenen Bereich variiert.

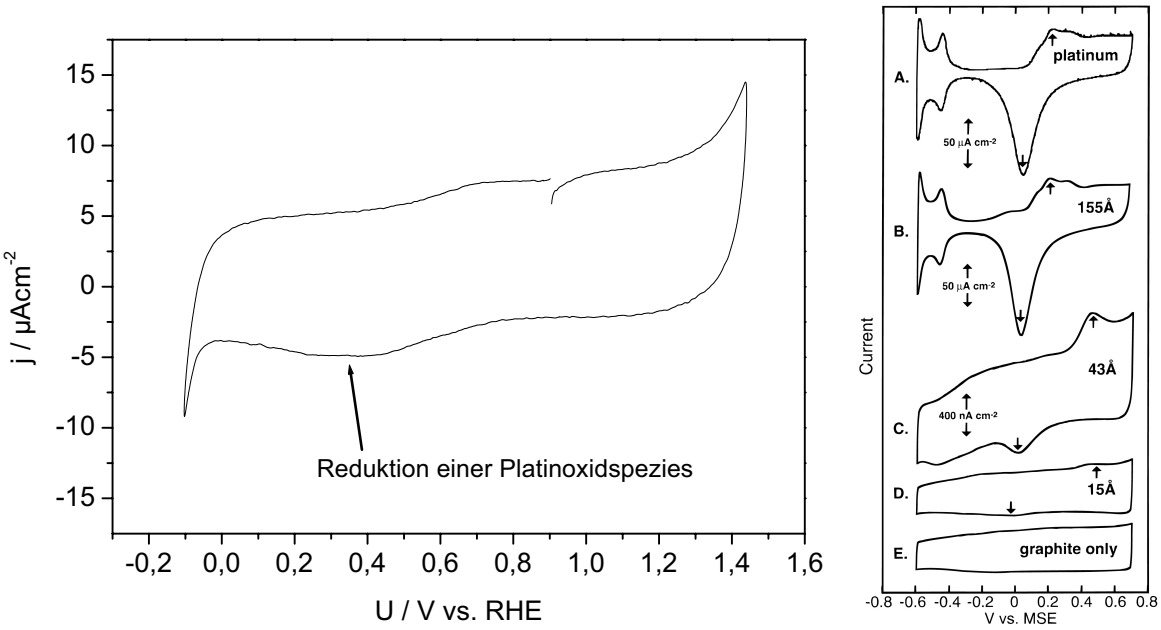
In einigen Experimenten wurde auf einen Wachstumspuls verzichtet. Die Proben wurden unter Potentialkontrolle in den Elektrolyt getaucht bzw. herausgezogen, wobei ein Potential zwischen 50 und 200 mV positiv vom Abscheidepotential gewählt wurde. Dies ist notwendig, da bei dem Potential, das sich im offenen Stromkreis einstellt (engl.: *open circuit potential*, OCP), von Zoval *et al.* sogenannte „electroless“ Platinabscheidung an Stufenkanten beobachtet wurde [55]. Die Ursache für dieses Phänomen konnte jedoch

[1] $PtCl_6^{2-} + 4\,e^- \rightleftarrows Pt + 6\,Cl^-$ $U^0 = 0,744\,V$; $PtCl_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Cl^-$ $U^0 = 0,758\,V$;
$PtBr_6^{2-} + 4\,e^- \rightleftarrows Pt + 6\,Br^-$ $U^0 = 0,657\,V$; $PtBr_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,Br^-$ $U^0 = 0,698\,V$;
$PtI_6^{2-} + 4\,e^- \rightleftarrows Pt + 6\,I^-$ $U^0 = 0,40\,V$; $PtI_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftarrows Pt + 4\,I^-$ $U^0 = 0,40\,V$; [143]

[2] $PtO + 2\,e^- + 2\,H^+ \rightleftarrows Pt + H_2O$ $U^0 = 0,980\,V$
Pt/Pt^{2+} $U^0 = 1,188\,V$; Pt/Pt^{4+} $U^0 = 1,150\,V$ [143]

noch nicht geklärt werden. Die frisch präparierten Modellelektroden wurden sofort mit hochreinem Wasser abgespült, um den an ihnen haftenden Elektrolyt zu entfernen und anschließend mittels zyklischer Voltametrie elektrochemisch zu charakterisieren. Dieses Vorgehen führte zu den folgenden Ergebnissen.

In Abbildung 4.1 ist ein Beispiel einer eigenen Messung Literaturdaten [55] gegenübergestellt. Diese Modellelektrode (Abb. 4.1a) wurde in 10 μM Hexachloroplatinsäure



a b

Abbildung 4.1: a; Zyklisches Voltamogram einer HOPG–Oberfläche auf der Platinpartikel nach der Doppelpulsmethode abgeschieden wurden; 0,1 M H_2SO_4, $\frac{dU}{dt} = 100\,\mathrm{mV/s}$.
b; Zyklische Voltamogramme aus [55]; 0,05 M H_2SO_4, $\frac{dU}{dt} = 50\,\mathrm{mV/s}$. Das Potential ist *versus* einer saturierten Quecksilber/Quecksilbersulfat–Referenzelektrode angegeben (656 mV vs. RHE). A Platindraht, B–D HOPG auf dem Platinpartikel nach der Doppelpulsmethode abgeschieden wurden, E HOPG. In den CVs ist die korrespondierende Partikelgröße aus NC–AFM Messungen angegeben.

präpariert. Der Wachstumspuls wurde kurz ($t_{\mathrm{Wachstum}} = 100\,\mathrm{ms}$) gewählt und das Überpotential ($\eta_{\mathrm{Wachstum}} = 20\,\mathrm{mV}$) niedrig eingestellt, um kleine Pt–Partikel abzuscheiden. Der Nukleationspuls war $t_{\mathrm{Nukl.}} = 2\,\mathrm{ms}$ lang und $\eta_{\mathrm{Nukl.}} = 400\,\mathrm{mV}$ hoch. Das lokale Minimum der Stromdichte bei einem Potential von ca. 0 V vs. MSE in Abbildung 4.1b korrespondiert mit der Reduktion einer Platinoxidspezie. Seine Lage kann qualitativ zur Abschätzung der Partikelgröße dienen, da das Minimum mit abnehmender Partikelgröße zu kathodischen Potential verschoben wird [101]. In den CVs in Abbildung 4.1b ist zu-

dem die tatsächliche Partikelhöhe angegeben wobei diese durch Rasterkraftmikroskopie im nicht–Kontakt Modus (engl.: *non–contact atomic force microscopy*, NC–AFM) ermittelt wurden. Ein Vergleich der Messung aus Abbildung 4.1a mit den Literaturdaten führt zu dem Schluß, daß die deponierten Platinpartikel kleiner als 1,5 nm waren. Dies ist jedoch nur eine indirekte Größenabschätzung. Der Versuch die Partikelgröße mittels *in situ* Rastertunnelmikroskopie exakt zu bestimmen scheiterte hingegen an der geringen Haftung der Platinpartikel auf dem Substrat. In Abbildung 4.2 sind zwei *in situ* STM Aufnahmen

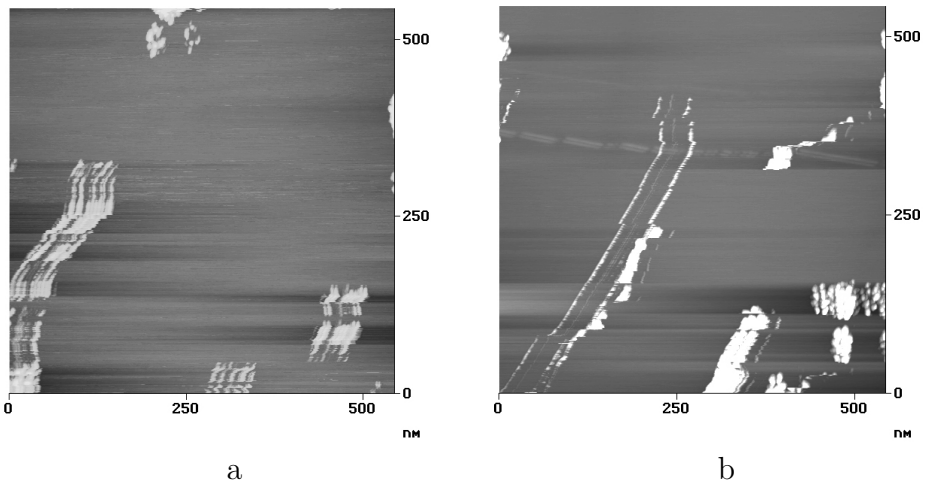


Abbildung 4.2: *In situ* STM Aufnahmen einer HOPG–Oberfläche (CV siehe 4.1a) nach der Platinabscheidung. $U_{\mathrm{WE}} = 0,3\,\mathrm{V}$, $I_{\mathrm{T}} = 250\,\mathrm{pA}$, $U_{\mathrm{T}} = 500\,\mathrm{mV}$, Rasterweite 540 nm x 540 nm

der Probe aus Abbildung 4.1a in 0,1 M Schwefelsäure gezeigt. Die Aufnahmen entstanden direkt hintereinander vom selben Abbildungsbereich. In beiden Aufnahmen ist die Agglomeration von Platinpartikel zu beobachten (siehe Abb. 4.2a oberer Bildrand Mitte; und Abb. 4.2b Ecke unten Rechts). Dies steht jedoch im Widerspruch zu dem Ergebnis der zyklischen Voltametrie, da hier die Lage des Platinoxidreduktionssignals ein Indiz für sehr kleine Partikel war ($< 1,5\,\mathrm{nm}$). Des weiteren wurden Strukturen abgebildet, die Schleifspuren ähneln. Scheinbar war die Wechselwirkung zwischen der Pt/Ir–STM–Spitze und den Platinpartikeln größer als zwischen diesen und dem Substrat, so daß die Platinpartikel während der Rasterbewegung der STM–Spitze von dieser verschoben wurden. Dieses Phänomen war dabei zum Teil vom Tunnelwiderstand R_{T} und somit vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängig. Erst ab einem Tunnelwiderstand von ca. 1,8 GΩ konnten die gezeigten Strukturen abgebildet werden; für $R_{\mathrm{T}} \lesssim 1,8\,\mathrm{G\Omega}$ (kleiner werdender Abstand) war es unmöglich, ein Tunnelbild zu erhalten, da die STM–Steuerung den Piezo bis zum Ende des Regelbereichs von der Probe zurückzog. Vermutlich bildete sich zwischen Probe und Spitze eine leitende Brücke aus Platinpartikel, die von der Spitze aufgesammelt

wurden. Dies ist jedoch nicht nachweisbar. Auch eine Variation der Abscheideparameter in den oben angeführten Bereich brachte keine Änderung. Es blieb unmöglich, die abgeschiedenen Platincluster mittels Rastertunnelmikroskopie abzubilden, was die Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen bestätigt [55, 144].

Da es nicht gelang, einzelne Platinpartikel mit einem hinreichenden Abstand zu den nächsten Nachbarpartikel strukturell zu charakterisieren, wurde versucht, diese Methode auf ein metallisches Substrat zu übertragen, um zu gewährleisten, daß die deponierten Partikel stark genug auf den Substrat haften, um sie nicht mit der Spitze zu verschieben. Im folgenden werden Experimente vorgestellt, Platinpartikel auf Au(111) abzuscheiden.

4.1.2 Platinpartikel auf Au(111)

Als Substrat für die im folgenden gezeigten Versuche zur Platinabscheidung auf Gold dienten die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Goldaufdampffime. Der Parameterbereich, in dem die Abscheidebedingungen variiert wurden, war derselbe wie im Kapitel zuvor (siehe Tabelle 4.1). In Abbildung 4.3 sind jeweils die Ergebnisse der strukturellen und elektrochemischen Charakterisierung zweier Modellelektroden gezeigt, die durch elektrochemische Platinabscheidung auf Gold entstanden. Die Elektrode, deren CV und *in situ* STM–Aufnahme in der oberen Reihe von Abbildung 4.3 gezeigt sind, wurde in 0,5 μM H_2PtCl_6 präpariert. Der Abscheidepuls war 10 ms lang und es wurde auf ein Überpotential von 50 mV gesprungen, d. h. es handelte sich um einen einfachen Abscheidepuls. Im zweiten Beispiel (untere Reihe in Abb. 4.3) war die $PtCl_6^{2-}$–Konzentration (5 μM) 10-mal größer als im Beispiel zuvor und dem Nukleationspuls ($t_{\text{Nukl.}} = 10\,\text{ms}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 200\,\text{mV}$) folgte ein Wachstumspuls ($t_{\text{Wachstum}} = 200\,\text{ms}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 20\,\text{mV}$). Aus den *in situ* STM–Aufnahmen kann man die Partikelgröße und die Größenverteilung ermitteln, während aus den CVs der Anteil der Platinoberfläche an der Gesamtelektrodenoberfläche berechnet werden kann. In Abbildung 4.3a sind vier Cluster erkennbar. Diese sind, wie zu erwarten war, an Stufenkanten abgeschieden worden, da an niederkoordinierten Atomen die Aktivierungsbarriere zur Metallabscheidung erniedrigt ist [145, 52]. Die Partikelhöhe variierte zwischen 0,2 nm und 0,5 nm (eine bzw. zwei Atomlagen) und der Durchmesser maß 4–6 nm. Die Partikelhöhe der 35 Cluster im zweiten Beispiel (Abb. 4.3c) variierte sehr viel stärker (0,2 nm–2,4 nm) und es wurden Durchmesser zwischen 4 nm und 13 nm beobachtet. Aus der Ladung, die während der Reduktion des Platin[3]- bzw. Goldoxides[4] floß, wurde die Oberfläche des Platins bzw. Goldes bestimmt und somit auch die Pt–Bedeckung [142, 146]. Im ersten Fall betrug die Platinbedeckung ca. 14% und im zweiten

[3] 440 μCcm^{-2} aus [142]
[4] 400 μCcm^{-2} aus [142, 146]

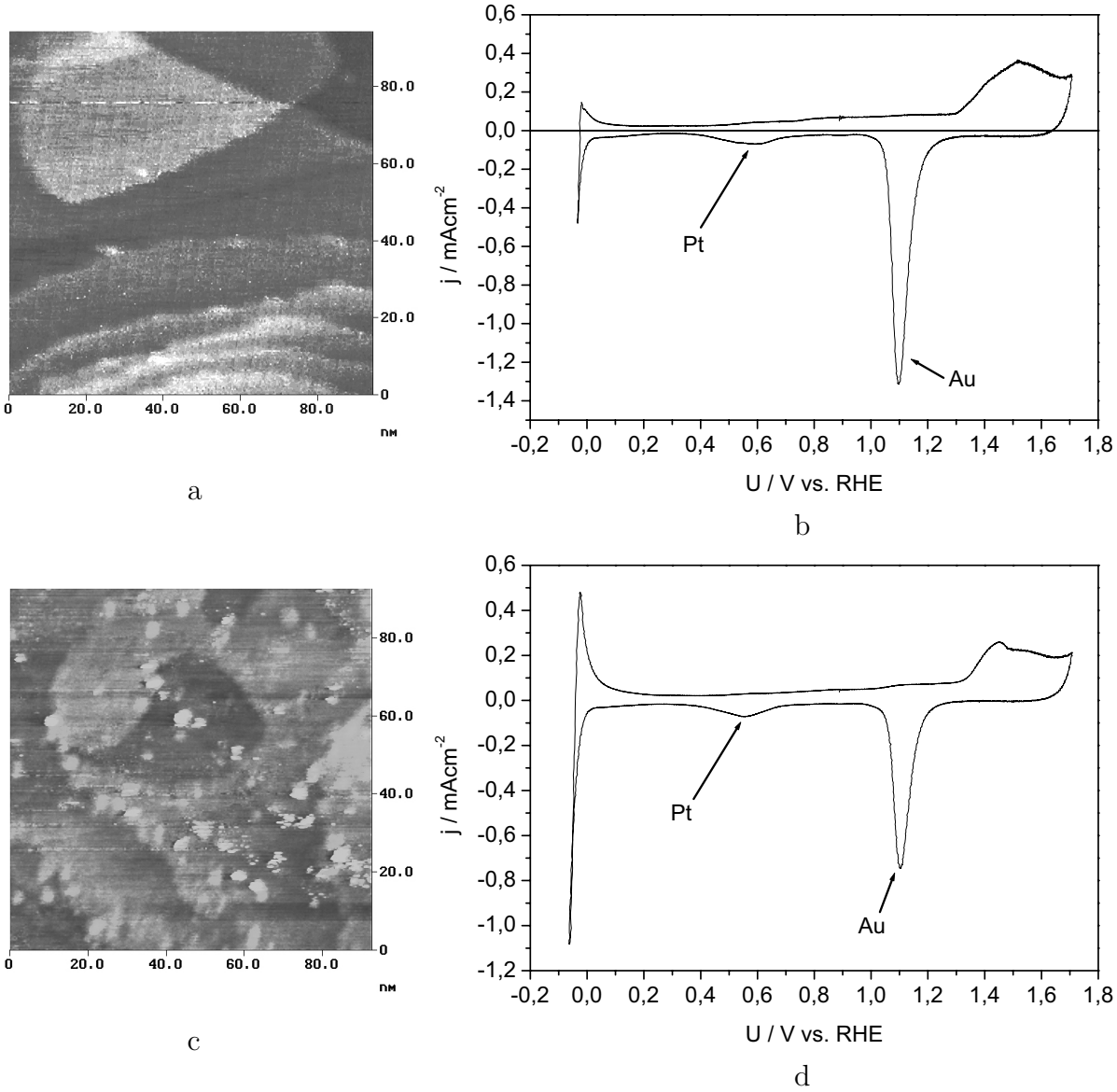


Abbildung 4.3: a und c: EC–STM–Aufnahmen einer Au(111)–Oberfläche nach der Platinabscheidung. $U_{\mathrm{WE}} = 0,4\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 100\,\mathrm{mV}$, 0,1 M H_2SO_4. b und d: CVs dieser Oberflächen.

Beispiel 27%. Dies führt zu einer Partikeldichte von ca. $1 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ bzw. $2 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Die Auswertung der Ladung[5] während des Abscheidepulses ergab, daß im ersten Beispiel nur 0,1% der Elektrodenoberfläche mit Platin bedeckt sein sollte und im zweiten Beispiel 25%. Die Auswertung weiterer Proben zeigt, daß die Übereinstimmung der berechneten Bedeckung nach diesen beiden Methoden umso besser ist, je größer die Bedeckung war. Es wurden jedoch nur Proben bis zu einer Bedeckung von 45% präpariert und untersucht.

[5] $964\,\mu\mathrm{Ccm}^{-2}$ aus [55]

Für eine Bedeckung $\lesssim 20\%$ (Auswertung des Platinoxides) wurde immer eine Diskrepanz zwischen den Werten der beiden verschiedenen Methoden beobachtet. So konnte der Platinanteil an der Elektrodenoberfläche (berechnet aus der Reduktionsladung des Platin- und Goldoxides) nie unter 13% reduziert werden, obwohl die während des Abscheidepulses übertragene Ladung bis zu einem korrespondierenden Flächenanteil von nur 0,01% verringert wurde. Daher wurde in einem Kontrollexperiment Gold unter Potentialkontrolle bei einem Potential von 200 mV über dem Abscheidepotential in 1 μM Hexachloroplatinsäure eingetaucht und diesem Elektrolyt 1 min ausgesetzt, unter Potentialkontrolle herausgezogen und anschließend mit Reinstwasser abgespült. Im daraufhin aufgenommenen zyklischen Voltamogramm ist ebenfalls ein lokales Minimum der Stromdichte bei ca. 0,6 V vs. RHE zu beobachten und daraus ein Platinanteil von ca. 12% an der Gesamtelektrodenfläche berechnet worden. Uosaki *et al.* zeigten, daß der $PtCl_6^{2-}$–Komplex auf Au(111) spezifisch adsorbiert und erst positiv von 0,95 V vs. RHE von der Goldoberfläche desorbiert [147]. Daher kann man annehmen, daß der adsorbierte Hexachloroplatinatkomplex durch den Spülvorgang nicht entfernt wurde. Entweder könnte $PtCl_6^{2-}$ in der kurzen Zeit (wenige Sekunden) zwischen Probenentnahme und Spülen der Probe, in der sich das OCP (ca. 0,65 V vs. RHE) einstellt, zu Platin reduziert worden sein, oder aber während CVs. Wiederholt man diesen Versuch bei einem Potential von 400 mV über dem Abscheidepotential, sollte der Hexachloroplatinatkomplex desorbiert sein, jedoch auch hier wurde eine Platinbedeckung von ca. 11% beobachtet. Es ist daher wahrscheinlich, daß in den wenigen Sekunden zwischen Probenentnahme und Spülen der Probe $PtCl_6^{2-}$ aus dem Elektrolytfilm auf der Probenoberfläche adsorbierte und zu Platin reduziert wurde, da das OCP negativ vom Abscheidepotential lag.

Diese Methode gestattet es einfach und schnell nanostrukturierte Elektroden herzustellen. Zudem kann man sowohl sehr kleine Cluster mit nur einer Atomlage Höhe abscheiden, als auch Partikel mit einer Höhe von mehreren Nanometern. Die Variationsbreite der beobachteten Cluster führt dazu, daß mit einer integralen Untersuchungsmethode über die Eigenschaften verschieden großer Cluster gemittelt würde. Der geringe Abstand der Cluster untereinander ($\lesssim$ 20 nm, siehe Abb. 4.3a u. c) würde jedoch auch Messungen mit einer lokalen Untersuchungsmethode stören. Im nächsten Schritt wurde daher die Substratoberfläche maskiert, so daß die Metallabscheidung nur an Stellen erfolgen kann, die nicht von der Maske verdeckt waren. Diese Arbeiten zur elektrochemischen Platinabscheidung auf teilweise blockierten Goldelektroden werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.2 Elektrochemische Abscheidung durch Template

Eine Methode zur Blockade einer Elektrode besteht in der Adsorption einer Substanz, die einen Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt verhindert. In der Literatur wurde gezeigt, daß z. B. Alkanthiole auf Gold eine selbstaggregierende Monoschicht (engl.: *self assembled monolayer*, SAM) bilden [148]. Hierzu setzt man das Substrat einer Lösung des gewünschten Alkanthiols aus. Dabei chemisorbiert dieses auf der Substratoberfläche und bildet nach einiger Zeit eine geordnete Monolage, die sogenannte SAM. Die Angaben zur Expositionszeit reichen von 30 min bis 24 h [149, 150]. Die verwendeten Hexadekanthiol-Moleküle chemiesorbieren auf dem Goldsubstrat und bilden in der SAM einen Winkel von 35° zur Oberflächennormalen [151]. Die Thiolkopfgruppe chemisorbiert dabei auf dem Gold und die Hexadekankette ist dem Elektrolyt zugewandt. Dabei nehmen sie die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30°-Struktur der hexagonal-dichtgepackten Monolage ein [148]. Ergebnisse IR–spetroskopischer Untersuchungen der CH–Streckschwingung deuteten auf die Bildung einer geordneten Struktur hin, die eine sehr geringe Permeabilität für Ionen aus dem Elektrolyten zeigte [148]. Die SAM wird erst negativ von -0,7 V vs. RHE reduktiv desorbiert, so daß sie gut als Maske für die Platinabscheidung geeignet sein sollte. Defekte in dieser inhibierenden Monoschicht wurden genutzt, um Platin durch diese Defekte hindurch auf das Substrat abzuscheiden. Dabei ist ein Defekt eine Stelle der SAM, die ausreichende Permeabilität für die komplexierten Pt–Ionen zeigt, so daß diese die Elektrodenoberfläche erreichen können. Somit sollte bei einer hinreichend kleinen Defektdichte der SAM die Präparation geeigneter Modellelektroden für die Untersuchung der Reaktivität einzelner Cluster gelingen. Schematisch ist das Prinzip in Abbildung 4.4 illustriert. Zum Aufbringen der SAM wurden die Proben für 12 h bis 11 d in eine 1 mM

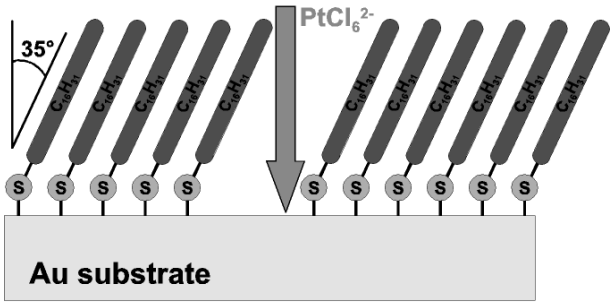
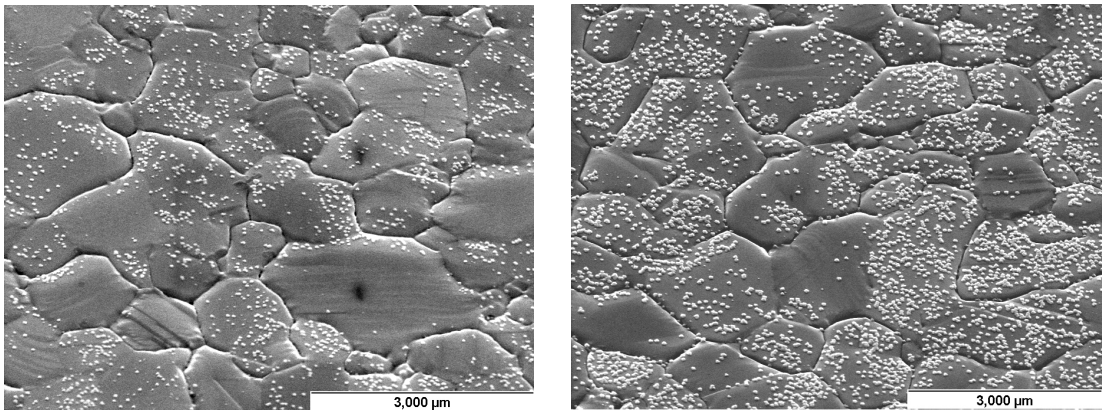


Abbildung 4.4: Illustration der Platinabscheidung durch Defekte einer Alkanthiol–SAM.

1-Hexadekanthiol-Lösung (in Ethanol gelöst) bei Raumtemperatur gelegt. Danach wurde mit Ethanol bzw. Wasser oder beiden gespült, um die restlichen Alkanthiolmoleküle, bis auf die SAM, von der Probe zu entfernen. Die elektrochemische Abscheidung erfolgte in

gleicher Weise, wie in den zuvor vorgestellten Experimenten (siehe Kap. 4.1). Jedoch wurde die Hexachloroplatinsäure in $HClO_4$ gelöst. Zur schnellen und einfachen strukturellen Charakterisierung der Proben diente ein Rasterelektronenmikroskop (eng.: *scanning electron microscope*, SEM), da hiermit die gesamte Probenoberfläche bzw. verschiedene kleine Bereiche, die auf der gesamten Probenoberfläche verteilt sind, charakterisiert werden können. In Abbildung 4.5 sind zwei Beispiele gezeigt deren Abscheideparameter identisch waren ($t_{\text{Nukl.}} = 0,45\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,6\,\text{V}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1600\,\text{s}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$), jedoch die Präparation der SAM verschieden war. Im ersten Beispiel (Abb. 4.5a) wurde die Probe 49 h der Hexadekanthiol–Lösung ausgesetzt und danach nur kurz in Ethanol getaucht, während im zweiten Beispiel (Abb. 4.5b) das Substrat vier Tage in der Alkanthiol–Lösung lag, dann aber gründlich mit Ethanol gespült wurde. Beide Male folgte ein Spülvorgang mit Wasser. Durch ein längeres Einlegen der Substrate sollte der SAM die Zeit gegeben

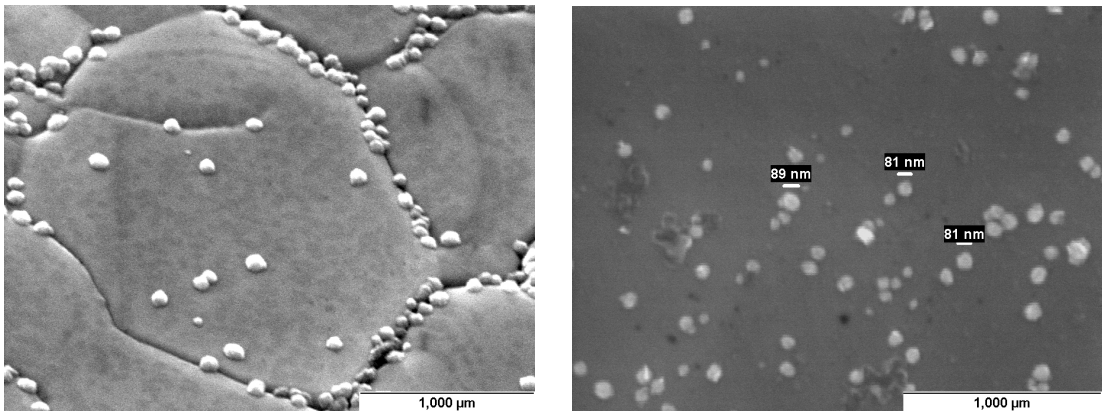


a b

Abbildung 4.5: SEM–Aufnahmen zweier Goldaufdampffilme. Die Parameter der Platinabscheidung waren identisch ($t_{\text{Nukl.}} = 0,45\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,6\,\text{V}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1600\,\text{s}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$, 0,1 mM H_2PtCl_6). a; 49 h in Thiol–Lösung, danach kurz in Ethanol getaucht und dann mit Wasser gespült. b; 4 d in Thiol–Lösung, danach mit Ethanol und dann mit Wasser gespült.

werden, durch Selbstorganisation die Defektdichte zu verringern. Jedoch verdeutlichen die Bilder (Abb. 4.5), daß die Defektdichte der SAM und somit die Partikeldichte stärker von dem Spülvorgang mit Ethanol nach dem Einlegen der Proben in die Hexadekanthiol–Lösung abhing als von der Expositionszeit. Daher kann man annehmen, daß entweder die Expositionszeit ab dem Überschreiten einer Mindestzeit keinen oder nur geringen Einfluß auf die Defektdichte hat oder erst der Spülvorgang zu Defekten in der SAM führt. Dies wurde im weiteren jedoch nicht näher untersucht, sondern bei allen folgenden Versuchen vor der Platinabscheidung auf eine Ethanolspülung verzichtet und nur kurz mit Wasser gespült. Im nächsten Schritt wurde geprüft, welchen Einfluß die Substratober-

fläche auf die Defekte der SAM und infolgedessen auf die Platinabscheidung hat. Hierzu wurden ein Goldaufdampffilm und ein Goldeinkristall 48 h in 1 mM 1-Hexadekanthiol-Lösung gelegt und danach mit Wasser gespült. Die Platinabscheidung erfolgte in 0,1 mM H_2PtCl_6 (in 0,1 M $HClO_4$) nach der Doppelpulsmethode ($t_{\text{Nukl.}} = 0,45\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,6\,\text{V}$, $t_{\text{Wachstum}} = 500\,\text{s}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$). Das linke Bild (Abb. 4.6a) zeigt Platinpartikel auf



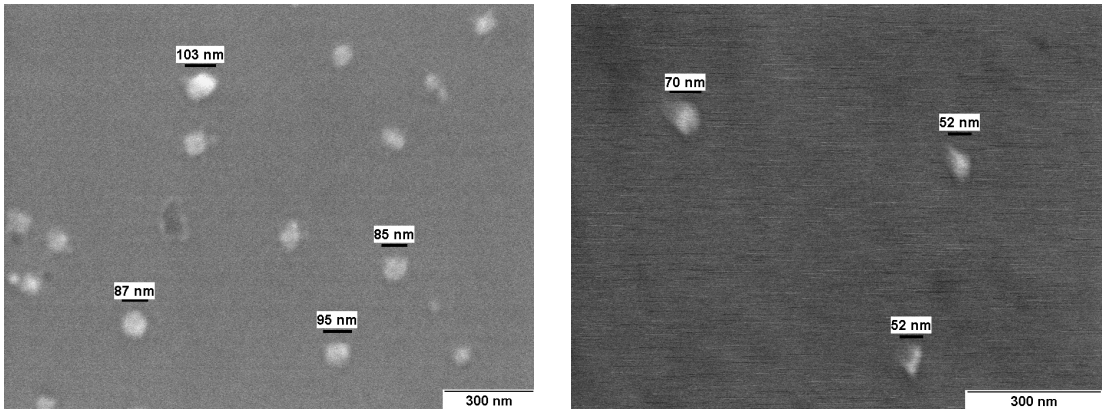
a b

Abbildung 4.6: SEM–Aufnahmen eines Goldaufdampffilmes (a) und eines Goldeinkristalles (b). Platinabscheidung: $t_{\text{Nukl.}} = 0,45\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,6\,\text{V}$, $t_{\text{Wachstum}} = 500\,\text{s}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$, 0,1 mM H_2PtCl_6.

einem Goldaufdampffilm. An den Korngrenzen der Kristallite sind deutlich mehr Partikel als auf den Kristalliten zu beobachten. Auf dem Goldeinkristall (Abb. 4.6b) waren die Orte der Platinabscheidung statistisch über die Substratoberfläche verteilt. Dies zeigt, daß die Struktur des Substrats Einfluß auf die Bildung von Defekten in der SAM hatte. Da das Ziel der Präparation Modellelektroden sind, deren Partikel möglichst gleichverteilt auf dem Substrat sind, schieden nach diesen Ergebnissen Goldaufdampffilme als Substrat aus und es werden im Folgenden Ergebnisse der Platinabscheidung auf Alkanthiol-bedeckten Goldeinkristallen vorgestellt.

Um eine möglichst kleine Defektdichte der SAM zu gewährleisten, wurden die einkristallinen Proben nach dem Flammentempern in eine wässrige 2,5 M HCl Lösung gelegt (einige Tage). Durch die Chlorid–Ionen wird die Oberflächenmobilität der Goldatome wesentlich erhöht und es kommt zur Glättung der Substratoberfläche auf atomarer Skala [152]. Um die Cl^-–Ionen wieder zu entfernen, wurden die Kristalle erst mit kaltem und danach mit fast siedendem Wasser jeweils zehn mal gespült. In Abbildung 4.7 wird deutlich, daß die Chloridbehandlung zu einer niedrigeren Platinbedeckung führte. Das linke Bild (Abb. 4.7a) zeigt die SEM–Aufnahme einer Probe, die vor dem Einlegen in die Thiol–Lösung nicht mit HCl behandelt wurde. Während rechts (Abb. 4.7b) die SEM–Aufnahme

einer Probe gezeigt wird, die 43 h in 2,5 M HCl eingelegt war, bevor sie in die Thiol–Lösung gelegt wurde. Die Parameter der Platinabscheidung waren bei beiden Proben, bis auf die Wachstumszeit, identisch ($t_{\text{Nukl.}} = 0,2\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,4\,\text{V}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$, 0,1 mM H_2PtCl_6). Die Wachstumszeit sollte jedoch keinen Einfluß auf die Clusterdichte, sondern nur auf die Größe der Partikel haben, wie dies auch aus den SEM–Aufnahmen hervorgeht. Bei der HCl–behandelten Probe (Abb. 4.7b) war $t_{\text{Wachstum}} = 200\,\text{s}$, bei der unbehandelten $t_{\text{Wachstum}} = 500\,\text{s}$. Aus Abbildung 4.8b ist ersichtlich, daß eine Prozedur gefunden wurde,



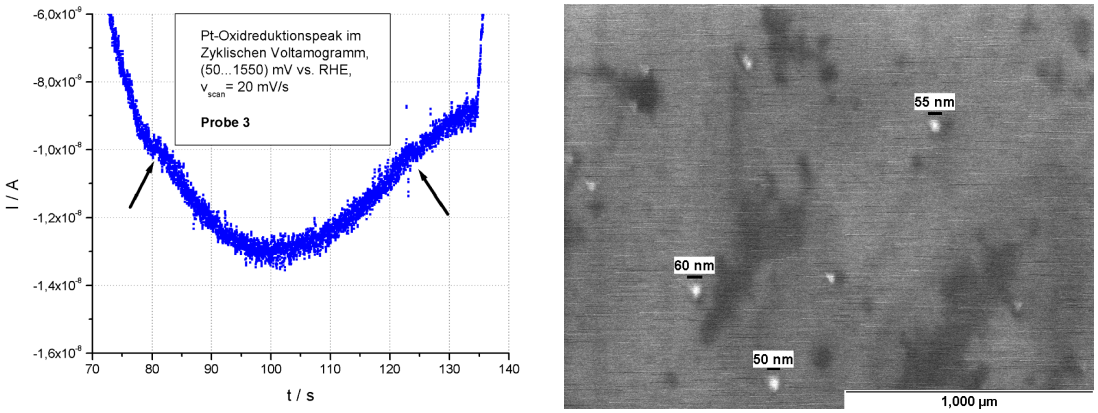
a b

Abbildung 4.7: SEM–Aufnahmen zweier Goldeinkristalle, (a) ohne Chlorbehandlung, (b) mit Chlorbehandlung. Platinabscheidung: $t_{\text{Nukl.}} = 0,2\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,4\,\text{V}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$, 0,1 mM H_2PtCl_6, (a) $t_{\text{Wachstum}} = 500\,\text{s}$, (b) $t_{\text{Wachstum}} = 200\,\text{s}$.

die es gestattet, Platincluster statistisch verteilt in hinreichend geringer Dichte auf Gold abzuscheiden. In diesem Beispiel betrug die mittlere Clusterdichte $0,40 \pm 0,07\,\mu\text{m}^{-2}$ und der mittlere Clusterdurchmesser 55 nm, wobei SEM–Bilder sechs verschiedener Bereiche der Probe mit einer Bildauswertesoftware[6] analysiert wurden. Die Präparationsschritte sind: Flammentempern der Substrate, für ca. 1 d in 2,5 M HCl einlegen, gründlich mit Wasser spülen, mehrere Tage in 1 mM 1-Hexadekanthiol–Lösung einlegen, kurz mit Wasser spülen und danach erfolgt die Platinabscheidung. Im nächsten Schritt sollten die Parameter der Platinabscheidung optimiert werden. Hierzu ist neben der strukturellen auch eine elektrochemische Charakterisierung der Modellelektroden notwendig. In Abbildung 4.8a ist der Teil eines zyklischen Voltamogramms gezeigt, aus dem die elektrochemisch aktive Platinfläche berechnet wurde. Zudem wurden aus dem Stromtransienten während der Platinabscheidung und der Partikeldichte ebenfalls die Platinfläche berechnet. Wobei die Annahme zugrunde lag, daß die abgeschiedenen Partikel eine halbkugelige Form besitzen. Zur Bestimmung der Partikeldichte aus den SEM–Aufnahmen und auch zur

[6]Scion Image for Windows, Release Beta 4.0.2.

Abschätzung der Platinfläche aus diesen Bildern wurden jeweils 4–6 Bilder pro Probe von verschiedenen Bereichen der Elektroden mit einer Bildauswertesoftware[7] analysiert. Somit konnte die Platinfläche der Modellelektroden mit drei verschieden Methoden be-



a b

Abbildung 4.8: a; Teil–CV eines thiolbedeckten Goldeinkristalls nach der Platinabscheidung b; SEM–Aufnahmen dieser Probe. Platinabscheidung: $t_{\text{Nukl.}} = 0,2\,\text{s}$, $\eta_{\text{Nukle.}} = 0,4\,\text{V}$, $\eta_{\text{Wachstum}} = 0,1\,\text{V}$, $t_{\text{Wachstum}} = 2600\,\text{s}$, 0,1 mM H_2PtCl_6.

stimmt und die Werte verglichen werden. Die Elektrode in Abbildung 4.8 besitzt eine elektrochemisch aktive Platinfläche von $A_{\text{Pt,ECA}} = 2,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}^2$ nach Auswertung des CVs. Die Auswertung der SEM–Bilder ergibt $A_{\text{Pt,SEM}} = 2,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}^2$ und aus der Abscheideladung ergibt sich $A_{\text{Pt,Lad.}} = 3,3 \pm 1,2 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}^2$. Dabei zeigte sich auch bei allen weiteren Proben, daß die Flächenbestimmung mit Hilfe der SEM–Bilder und aus der Analyse der Abscheideladung jeweils zu einem höheren Mittelwert für die Platinfläche führt als die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Platinfläche mittels der Auswertung der zyklischen Voltamogramme. Arbeiten von Kalb zeigten zudem, daß diese Modellelektroden eine deutlich (eine Größenordnung) niedriger Austauschstromdichte für die Wasserstoffentwicklungsreaktion in saurem Elektrolyt zeigten als einkristalline und polykristalline Platinelektroden [153]. Hierzu wurden Potentialsprungmessungen in 0,1 M bis 1 M $HClO_4$ durchgeführt und auch quasistationäre zyklische Voltamogramme negativ von 0 V vs. RHE aufgezeichnet. Dabei zeigten die Platinpartikel eine niedrigere katalytische Aktivität als makroskopische Platinelektroden, was jedoch allen bisher in der Literatur gefundenen Erkenntnissen über Platinpartikel widerspricht [100, 153, 154][8]. Man kann annehmen, daß 1-Hexadekanthiolmoleküle vom Goldsubstrat zu Teil auf die Platinpartikel diffundierten und somit Adsorptionsplätze für die Reaktion notwendige

[7] Scion Image for Windows, Release Beta 4.0.2.
[8] Und darin angeführte Referenzen

Wasserstoffadsorption auf dem Platin belegten. Da die Bindungsenergie des Hexadekanthiols auf Platin nicht bekannt ist, kann man hierüber nur spekulieren. Es wurde jedoch gezeigt, daß es notwendig ist, die SAM von der Elektrode zu entfernen, um die Proben für Messungen der Reaktivität nutzen zu können. Hierzu wurden die Proben nach der Platinabscheidung sowohl gründlich mit Ethanol gespült als auch für mehrere Stunden in Ethanol eingelegt; jedoch ohne Erfolg. Im nächsten Schritt sollte die SAM mit 30%-iger H_2O_2 (fünf Minuten eingelegt) entfernt werden. Dies hatte zur Folge, daß ein Teil der SAM entfernt wurde. Im darauf folgenden zyklischen Voltamogramm wurde ein lokales Minimum bei 1,13 V vs. RHE gemessen, daß der Reduktion des Goldoxides zuzuordnen ist. Die hieraus berechnete Goldfläche war $2,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^2$ groß, dies sind ca. 18% der geometrischen Elektrodenoberfläche. Die Elektrodenoberfläche wurde bei dieser Prozedur jedoch so stark aufgeraut, daß in SEM–Aufnahmen Platincluster kaum bzw. nicht vom Substrat zu unterscheiden waren. Eine 1-Hexadekanthiolschicht kann reduktiv von Gold desorbiert werden [148]. Aufgrund der starken Hydrophobizität der C_{16}-Kette bilden die desorbierten Moleküle Mizellen oder eine kompakte Schicht nahe der Oberfläche [148]. So konnten sie von Yang *et al.* noch zwei Stunden nach der Desorption zu über 90% wieder abgeschieden werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wäre es vermutlich sinnvoll, eine Durchflußzelle zu konstruieren, die während der reduktiven Desorption den Elektrolyt wechselt. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Die vorgestellte Methode gestattet es, Elektroden mit einer geringen Partikeldichte herzustellen, jedoch gelang es nicht, einen Weg zu finden, diese Proben so zu präparieren, daß sie zur Untersuchnung der Reaktivität der deponierten Cluster geeignet waren. Daher werden in nächsten Abschnitt Experimente vorgestellt, die prinzipbedingt ein Substrat lokal strukturieren.

4.3 Spitzeninduzierte Nanostrukturierung durch Potentialpulse

In Kapitel 1.2.1 wurde erläutert, daß Schindler *et al.* Metallcluster im Nanometerstaßstab erzeugen konnten, indem sie lokal das Nernstpotential durch eine spitzeninduzierte Konzentrationsänderung veränderten [40]. Hierzu arbeiteten die Autoren in metallionenhaltigen Elektrolyten. Will man nun Platinpartikel erzeugen und hierzu in H_2PtCl_6 arbeiten, würde dies zur Adsorption von $PtCl_6^{2-}$ auf dem Goldsubstrat führen [147]. Ebenso wurde in Kapitel 4.1 gezeigt, daß die Platinbedeckung nicht unter 11% zu reduzieren war, auch dies könnte mit der Adsorption von $PtCl_6^{2-}$ erklärt werden (siehe Kap. 4.1). Zur Untersuchung der Reaktivität einzelner Cluster ist es jedoch unerlässlich, daß die Substratober-

fläche nicht mit einer reaktiven Spezie kontaminiert ist. Daher wurde in den nachfolgend beschriebenen Experimenten die STM–Spitzen *ex situ* mit Platin bzw. Palladium elektrochemisch beschichtet und danach in die EC–STM–Zelle eingebaut. In dieser befand sich 0,1 M H_2SO_4, so daß nur über die Spitze Platin bzw. Palladium in die EC–STM–Zelle eingebracht werden konnte. Bei den Versuchen Platinpartikel spitzeninduziert zu erzeugen wurde auf die STM–Spitze elektrochemisch Platin abgeschieden. Die Konzentration (c_{Pt}) der H_2PtCl_6 (in 0,1 M H_2SO_4) wurde dabei zwischen 1 μM und 10 mM variiert, die Abscheidezeit (t_{beladen}) betrug zwischen 1–120 s und das Überpotential[9] (η_{beladen}) variierte zwischen 50 mV und 700 mV. Um sicher zu gehen, daß Platin nach der Abscheidung nicht von der Spitze gelöst wird, wurde sie unter Potentialkontrolle ($\eta = 30$ mV) aus dem Elektrolyten gezogen. Die Spitze wurde kurz in ein Becherglas mit hochreinem Wasser getaucht, um zu vermeiden, daß platinionenhaltiger Elektrolyt in die mit 0,1 M H_2SO_4 gefüllte elektrochemische STM–Zelle gebracht wird. Zur Strukturierung wurde die Rasterbewegung der Spitze angehalten und daraufhin der Regelkreis des Rastertunnelmikroskops ausgeschalten. Nach dem Zurückziehen der Spitze vom Substrat wurde an diese ein positiver Potentialpuls angelegt. Unmittelbar nach Pulsende wurde der Regelkreis wieder eingeschaltet und die STM–Steuerung näherte die Spitze wieder dem Substrat. Der Abstand Spitze-Probe ($d_{\mathrm{S-P}}$) wurde während der Strukturierungsversuche zwischen 10 nm und 200 nm variiert und die Potentialpulse (t_{entladen}) waren 50 ms bis 800 ms lang. Das Spitzenpotential (U_{entladen}) betrug während des Pulses zwischen 0,9 V und 1,4 V vs. RHE. Das Nernstpotential läßt sich nicht angeben, da die Platinionenkonzentration Null war, sollte jedoch deutlich niedriger sein als das Standardpotential[10]. Das Probenpotential (U_{WE}) wurden während des Versuches konstant gehalten und in den verschiedenen Experimenten zwischen 0,1 V und 0,8 V vs. RHE variiert. Es war nicht möglich, in dem gewählten Parameterbereich Platinpartikel zu erzeugen. Daher kann man annehmen, daß kein Platin von der Pt/Ir–Spitze gelöst wurde. Schindler *et al.* arbeiteten im Gegensatz hierzu mit einer Goldspitze, von der Cobalt gelöst wurde [40]. Möglicherweise lassen sich mit einem anderen Spitzenmaterial Platincluster generieren, jedoch wurde dies im weiteren nicht untersucht.

Da es unmöglich war, Platinpartikel zu generieren, wurden gleichartige Versuche mit Palladium durchgeführt. Hierzu wurde die STM–Spitze *ex situ* elektrochemisch mit Palladium beladen, ansonsten glichen sich die Verfahren. Die Konzentration (c_{Pd}) des $PdCl_2$ (in 0,1 M H_2SO_4) wurde dabei zwischen 0,01 mM und 1 mM variiert. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Ergebnissen, war es möglich, Palladium von einer palladiumbelade-

[9] Das Standardpotential für die Reaktion $PtCl_6^{2-} + 4\,e^- \rightleftharpoons Pt + 6\,Cl^-$ beträgt $U^0 = 0,744$ V vs. RHE [143, S. 354]

[10] Das Standardpotential für das System Pt/Pt^{2+} beträgt 1,188 V vs. NHE [143, S. 353].

nen Pt/Ir–Spitze zu lösen und somit Palladium lokal auf dem Substrat abzuscheiden. In Abbildung 4.9 sind die Resultate dreier Beispiele einer räumlich begrenzten Palladiumabscheidung auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 dargestellt. Dabei wurde über die Beladezeit

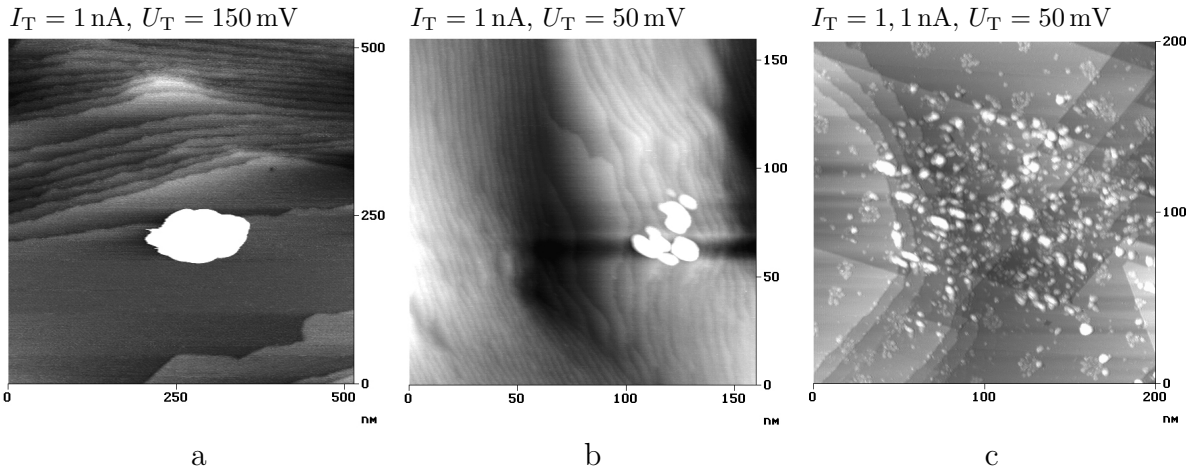


Abbildung 4.9: *In situ* STM–Aufnahmen von spitzeninduzierten Palladiumpartikeln auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. Parameter der Clustererzeugung: a-c; $\eta_{\text{beladen}} = 300\,\text{mV}$, $c_{\text{Pd}} = 1\,\text{mM}$ und $U_{WE} = 0,3\,\text{V}$

a: $t_{\text{beladen}} = 100\,\text{s}$, $t_{\text{entladen}} = 0,5\,\text{s}$, $d_{\text{S-P}} = 40\,\text{nm}$, $U_{\text{entladen}} = 1,3\,\text{V}$ vs. RHE

b: $t_{\text{beladen}} = 20\,\text{s}$, $t_{\text{entladen}} = 0,4\,\text{s}$, $d_{\text{S-P}} = 50\,\text{nm}$, $U_{\text{entladen}} = 1,3\,\text{V}$ vs. RHE

c: $t_{\text{beladen}} = 2\,\text{s}$, $t_{\text{entladen}} = 100\,\text{ms}$, $d_{\text{S-P}} = 50\,\text{nm}$, $U_{\text{entladen}} = 1,2\,\text{V}$ vs. RHE

(t_{beladen}) die Menge des auf die Spitze abgeschiedenen Palladiums von Abbildung 4.9a zu 4.9c reduziert und ebenfalls die Entladezeit (t_{entladen}) verringert. Hierzu korreliert auch die Abnahme des deponierten Palladiumvolumen von $5,7 \cdot 10^4\,\text{nm}^3$ (Abb. 4.9a) über ca. $300\,\text{nm}^3$ (Abb. 4.9b) auf ca. $100\,\text{nm}^3$ (Abb. 4.9c), wobei die Volumenbestimmung im letzten Fall auf Grund der vielen, kleinen Partikel eher vage ist. Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen: Zur Erzeugung des Partikel in Abbildung 4.9a wurde Palladium 100 s lang *ex situ* aus einer 1 mM Palladiumchloridlösung auf eine Pt/Ir–STM–Spitze abgeschieden ($\eta_{\text{beladen}} = 300\,\text{mV}$). Während eines positiven Potentialpulses auf das Spitzenpotential ($t_{\text{entladen}} = 0,5\,\text{s}$, $U_{\text{entladen}} = 1,3\,\text{V}$ vs. RHE) befand sich die Spitze ca. 40 nm über dem Substrat. Das Probenpotential betrug 400 mV vs. RHE. Das Standardpotential für das System Pd/Pd^{2+} beträgt 0,915 V vs. NHE [143, S. 343]. Der resultierende Cluster besitzt in grober Näherung eine ellipsoide Grundfläche, deren große Achse 159 nm lang ist und die kleine Achse 91 nm mißt. Der Cluster ist am höchsten Punkt 13,2 nm hoch und zeichnet sich durch eine sehr zerklüftete Oberfläche aus. In Abbildung 4.9b ist das Resultat eines Versuchs zur Reduzierung der Partikelgröße gezeigt. Hierzu wur-

de die Spitze kürzer ($t_{\text{beladen}} = 20\,\text{s}$) beladen und auch die Entladezeit reduziert sowie die Spitze 10 nm weiter von der Probe zurückgezogen ($d_{\text{S-P}} = 50\,\text{nm}$). Dies hatte zur Folge, daß die deponierte Palladiummenge auf dem Goldsubstrat auf ca. $300\,\text{nm}^3$ verringert wurde. Jedoch beobachtet man nun sieben verschiedengroße Cluster (von 0,2 nm Höhe und 6 nm ∅ bis 6,4 nm Höhe und 15 nm ∅). Reduzierte man die Palladiummenge auf der Spitze weiter ($t_{\text{beladen}} = 2\,\text{s}$), verkürzte auch die Entladezeit ($t_{\text{entladen}} = 100\,\text{ms}$) und erniedrigte das Entladepotential ($U_{\text{entladen}} = 1,2\,\text{V}$), so verringerte sich auch die Palladiummenge (ca. $100\,\text{nm}^3$) auf dem Goldsubstrat. Aus Abbildung 4.9c ist ersichtlich, daß bei diesem Experiment viele Partikel unterschiedlicher Größe (von 0,2 nm Höhe und 3 nm ∅ bis 1,4 nm Höhe und 13 nm ∅) in einem Gebiet von ca. $2,7 \cdot 10^4\,\text{nm}^2$ entstanden.

Es wurde kein Parametersatz gefunden, der es ermöglicht mit dieser Methode einzelne Palladiumcluster im Nanometermaßstab (Größenbereich 1–10 nm) in einem Pd^{2+}–freien Elektrolyt zu generieren. Ein Grund mag in der Schwierigkeit liegen ein geeignetes Probenpotential zu finden, da es nicht möglich ist, global das Nernstpotential für das System Pd/Pd^{2+} in einem Pd^{2+}–freien Elektrolyt anzugeben und dann ein Probenpotential wenige Millivolt positiv von diesem einzustellen, wie von Schindler *et al.* vorgeschlagen [40]. In der Umgebung der STM–Spitze liegen nach dem Potentialpuls auf das Spitzenpotential jedoch Palladiumionen vor und es stellt sich ein konzentrations- und ortsabhängiges Nernstpotential ein. Schindler *et al.* nutzten gerade diesen Effekt, um Co–Cluster zu erzeugen, jedoch arbeiteten sie in einem Co–haltigen Elektrolyt. Dadurch ist der Konzentrationsgradient in diesen Experimenten kleiner und die Verschiebung des Nernstpotentials moderater als in den eben vorgestellten Versuchen in einem Pd^{2+}–freien Elektrolyt. Schindler *et al.* zeigten jedoch, daß die Co–Cluster–Erzeugung auf Gold empfindlich vom Probenpotential abhing und gerade dies bereitet im vorliegenden Fall große Probleme, da ein großer Konzentrationsgradient es dem Experimentator erschwert, das richtige Probenpotential zu finden.

4.4 Mechanische, spitzeninduzierte Nanostrukturierung

Ein weiterer Weg zur Erzeugung metallischer Partikel im Nanometermaßstab führt über den *jump–to–contact*. Hier wird, wie in Kapitel 1.2.1 erläutert, die Spitze des Rastertunnelmikroskops an das Substrat angenähert, bis Atome von der Spitze auf die Probe überspringen. Nach dem Zurückziehen der Spitze bleibt auf dem Substrat ein Cluster zurück. Die STM–Spitze wurde hierzu *in situ* mit dem clusterbildenden Material elektrochemisch beladen [44]. Dieses Verfahren wurde ebenfalls modifiziert, um die Proben für die Reaktivitätsmessungen nutzbar zu machen (siehe auch Kap. 4.3). D. h. die STM–Spitze

wurde *ex situ* elektrochemisch mit Platin bzw. Palladium beladen, um eine Kontamination der Substratoberfläche zu verhindern.

Bei den Versuchen Platinpartikel spitzeninduziert zu erzeugen wurde auf die Pt/Ir–STM–Spitze elektrochemisch Platin abgeschieden bzw. eine reine Platinspitze verwendet. Die Prozedur und die Parameter der Platinabscheidung waren die gleichen wie zuvor (siehe Kap. 4.3). Die elektrochemische STM–Zelle war mit 0,1 M H_2SO_4 gefüllt. Die Spitzenannäherung erfolgte wie in Kapitel 2.1.1 erläutert und der *integral gain* (IG) der STM–Steuerung wurde immer zwischen 0,8 und 1 gewählt. In Abbildung 4.10 sind Beispiele einer spitzeninduzierten Nanostrukturierung mit einer platinbeladenen Spitze (Abb. 4.10a) bzw. einer Platinspitze (Abb. 4.10b) auf Au(111) dargestellt. Weder mit einer platinbe-

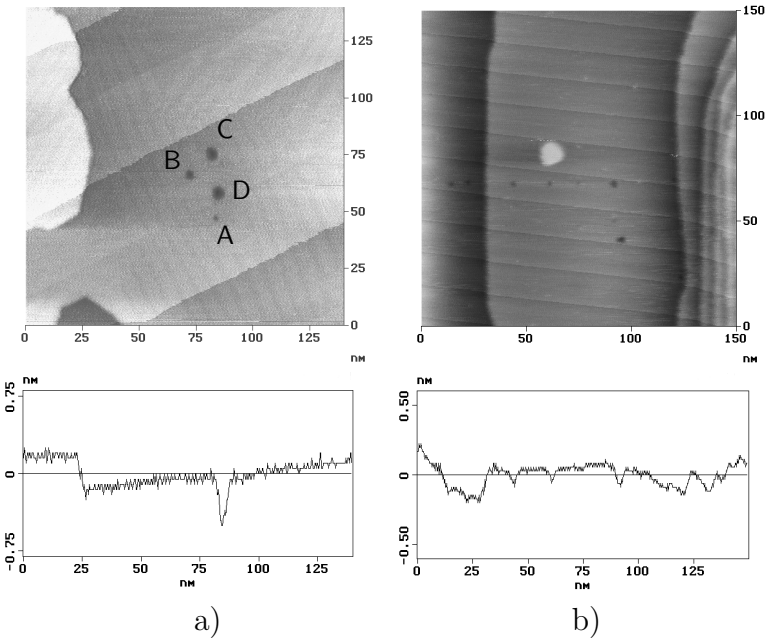


Abbildung 4.10: *In situ* STM–Aufnahmen von spitzeninduzierten Löchern in zwei Goldaufdampffilmen in 0,1 M H_2SO_4 und Profillinien nach:
a: vier verschieden starken Spitzenannäherungen mit einer platinbeladenen Pt/Ir–STM–Spitze. Profillinie durch das oberste Loch. $U_{WE} = 470\,mV$ vs. RHE, $I_T = 1,2\,nA$, $U_T = 50\,mV$, IG=0,8.
b: 7 gleich starken Spitzenannäherungen mit einer reinen Pt–Spitze. Profillinie durch eine Reihe von Löchern. $U_{WE} = 680\,mV$ vs. RHE, $I_T = 1\,nA$, $U_T = 100\,mV$, IG=0,9.

ladenen Spitze noch mit einer reinen Platinspitze konnten Cluster erzeugt werden. Es entstanden immer Löcher in der Substratoberfläche. Dies bedeutet, daß beim Reißen des *connective neck* Substratatome von der Spitze aus der Probenoberfläche herausgerissen wurden. Die Löcher waren zwischen 0,1 nm und 0,45 nm tief und ihr Durchmesser variierte zwischen 2 nm und 6 nm, wobei die Abbildung solch kleiner Strukturen immer auch durch

die Krümmung der Tunnelspitze verfälscht wird. Die Größe der Löcher scheint mit der Stärke der Spitzenannäherung zu korrelieren. Die Auslenkung (Δz) der Spitze wurde zur Generierung der Löcher A bis D in Abbildung 4.10a schrittweise von ca. 1,4 auf 1,8 nm erhöht. Abbildung 4.10b belegt jedoch, daß innerhalb einer Reihe von gleichartig erzeugten ($\Delta z = 1,5\,\mathrm{nm}$) Löchern die Größe schwankte. Zum Teil sind die Löcher so klein, daß sie von der Tunnelspitze kaum aufgelöst werden konnten. Die Lochbildung wurde jedoch im weiteren nicht untersucht.

Da es nicht möglich war Platinpartikel spitzeninduziert zu generieren, wurden gleichartige Versuche mit Palladium als clusterbildendes Material durchgeführt. Hierzu wurde Palladium *ex situ* elektrochemisch auf die STM–Spitze abgeschieden, ansonsten glichen sich die Verfahren. Um die Zeit zwischen dem Beladen der Spitze und der Nanostrukturierung zu verringern, wurde eine zweite miniaturisierte elektrochemischen Zelle mit Probenhalter gebaut (siehe Abb. 2.1). So konnte die Spitze in das STM eingebaut werden und zwischen dem Beladen der Spitze und der Strukturierung wurde die komplette Einheit *Probenhalter, Probe, EC–STM–Zelle und Elektrolyt* gewechselt. Dadurch war die palladiumbeladene Spitze nur wenige Sekunden der Raumluft ausgesetzt. Die Pd^{2+}–Konzentration spielte für die Clustererzeugung im untersuchten Parameterbereich (1 mM–0,01 mM Pd^{2+}) kaum eine Rolle. Im wesentlichen wurde die Palladiumbeladung der Spitze über das Überpotential und die Abscheidezeit beeinflußt. In Abbildung 4.11 sind Palladiumcluster dargestellt, die mit unterschiedlich lang beladenen STM–Spitzen erzeugt wurden. Im ersten Beispiel (Abb. 4.11a) wurde eine Minute lang Palladium auf die Spitze abgeschieden, im zweiten Beispiel 30 s ($\eta_{\mathrm{beladen}} = 50\,\mathrm{mV}$). Die Auslenkung ($\Delta z$) der Spitze betrug jeweils ca. 1,5 nm. Die beiden Partikel in Abbildung 4.11a wurden durch eine einzige Spitzenannäherung erzeugt und waren 8 nm bzw. 5,6 nm hoch, und im zweiten Beispiel entstand ein 0,8 nm hoher Cluster (siehe Abb. 4.11b). Wurde mehr Palladium abgeschieden (höheres Überpotential oder längere Abscheidezeit) waren nach der Spitzenannäherung meist mehrere, große Cluster (Abb. 4.11a) auf der Probe zu sehen. Es zeigte sich, daß eine Überspannung von 50 mV und eine Abscheidezeit von 30 s in einer 0,1 mM $PdSO_4$ zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Eine Verringerung der Abscheidezeit bzw. des Überpotentials führte scheinbar zu keiner bzw. zu wenig Palladiumabscheidung auf der Spitze, da nach einer Annäherung Löcher im Substrat generiert wurden. Die übertragene Ladung und damit die Palladiumbeladung der Spitze ließ sich nicht messen, da der zu erwartende Strom unter der Detektionsgrenze lag. Wenn man annimmt, daß eine Metalloberfläche aus ca. 10^{15} Atomen pro cm^2 besteht, die freie Fläche der Spitze $2,1 \cdot 10^{-1}\mu m^2$ beträgt (siehe Kap. 2.2.3) und 2–3 Pd–Atomlagen auf der Spitze nötig sind, um spitzeninduziert Palladiumcluster zu erzeugen, würde man bei einer Abscheidezeit von 30 s einen mittleren Strom von ca. 10^{-15} A erwarten. Die Detektionsgrenze des Strom–Spannungswandlers lag jedoch mit 1,2 pA drei

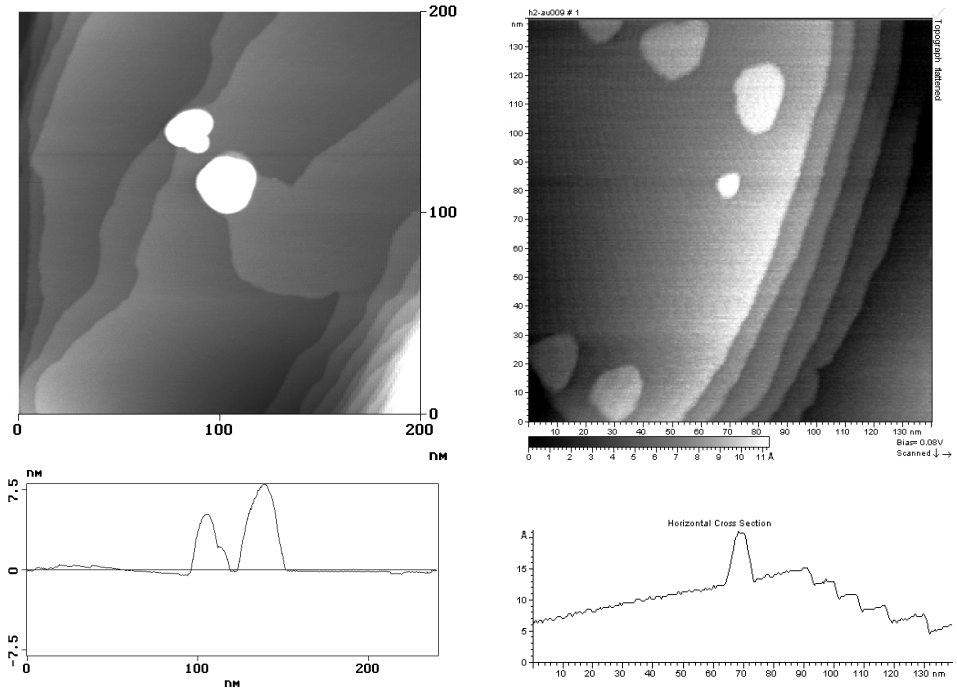


Abbildung 4.11: *In situ* STM–Aufnahmen zweier nanostrukturierter Goldaufdampfflime in 0,1 M H_2SO_4. a; Rasterweite=200 nm, $I_T = 0,8$ nA, $U_T = 100$ mV, $U_{WE} = 0,5$ V vs. RHE; b; Rasterweite=140 nm, $I_T = 1$ nA, $U_T = 80$ mV, $U_{WE} = 0,7$ V vs. RHE.

Größenordnungen über dem zu erwarteten Strom. Die abgeschiedene Palladiummenge auf der Spitze genügte für die Generierung von 4–5 Cluster. Nach weiterer Spitzenanäherung an das Substrat wurden wieder Löcher in der Probenoberfläche erzeugt.

In Abbildung 4.12 sind zwei spitzeninduzierte Palladiumcluster auf Au(111) gezeigt, die mit gleichbeladenen Spitzen erzeugt wurden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Experimenten liegt in der verschieden starken Auslenkung der Spitze zur Clustergenerierung. Eine Spitzenauslenkung von 1,5 nm führte zu einem 0,41 nm hohen Pd–Cluster, der an der Basis 6,5 nm im Durchmesser abgebildet wurde (linke Spalte in Abb. 4.12). Bei einer Spitzenauslenkung von ca. 2,1 nm wurde der resultierende Pd–Cluster 0,59 nm hoch und maß 14,6 nm im Durchmesser. Die Korrelation zwischen Spitzenannäherung und Clustergröße wird in Kapitel 4.4.1 genauer betrachtet.

Es wurde gezeigt, daß die spitzeninduzierte Nanostrukturierung mit einer Platinspitze zu kleinen Löchern im Substrat führte, während mit einer palladiumbeladenen Spitze Cluster im Nanometermaßstab generiert wurden. Die Gruppe von Kolb, Universität Ulm[11], untersuchte weitere Systeme die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind, jedoch wurden alle diese

[11] Die Tabelle wurde [103] entnommen.

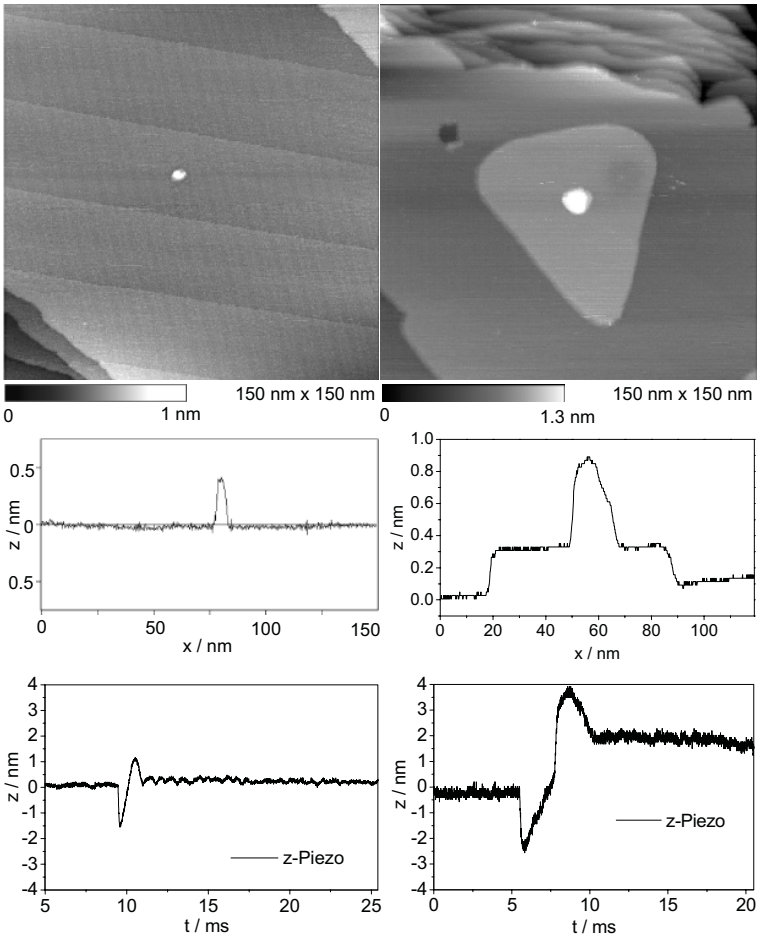


Abbildung 4.12: Zwei Beispiele für Palladiumpartikel auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. Obere Reihe: *in situ* STM–Aufnahmen, mittlere Reihe: Profilline durch die Pd–Cluster und unterer Reihe: Signal am z–Piezo während der Strukturierung. links: $U_{\mathrm{WE}} = 480\,\mathrm{mV}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 100\,\mathrm{mV}$, IG=1,1; rechts: $U_{\mathrm{WE}} = 680\,\mathrm{mV}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 80\,\mathrm{mV}$, IG=0,8.

3D–Cluster	:	Cu/Au(111), Cu/Au(100), Pd/Au(111), Ag/Au(111), Pb/Au(111) und Pb/Ag(111)
2D–Cluster	:	Cu/Ag(111)
keine Cluster	:	Cu/HOPG und Cu/n–Si(111):H
Löcher	:	Ni/Au(111)

Tabelle 4.2: Von Kolb *et al.* untersuchten Systeme [103]. 3D–Cluster besitzen eine Clusterhöhe > 1 Atomlage, 2D–Cluster sind monoatomar hohe Inseln.

Untersuchungen in metallionenhaltiger Lösung durchgeführt.

Bei Kupfer, Blei, Silber und Palladium- Ionen wird einige Millivolt positiv vom Nernst-

potential die Unterpotentialabscheidung (engl.: *under potential deposition*, UPD) auf Gold beobachtet und negativ vom Nernstpotential wachsen die ersten Atomlagen pseudomorph auf [145, 155, 156, 157]. Im Gegensatz hierzu wurden weder bei Nickel noch bei Platin eine Unterpotentialabscheidung auf Au(111) beobachtet [145]. Die Bildung einer UPD wird mit einer größeren Bindungsenergie zwischen den Atomen des Substrats und des Adsorbats als zwischen den Adsorbatatomen untereinander interpretiert [145], wobei die Coadsorption der Anionen mit berücksichtigt werden muß [158]. Dies, die eigenen Ergebnisse und die Ulmer Resultate, führt zu der Interpretation, daß die Bindungsenergie zwischen den Atomen der Spitze und denen des Substrats größer sein muß als zwischen den Spitzenatomen untereinander, um zu Cluster zu führen. Ist die Bindungsenergie zwischen den Atomen der Spitze und denen des Substrats größer als zwischen den Substratatomen untereinander, werden Atome aus der Substratoberfläche herausgerissen. Alle bis dato durchgeführten Experimente zur spitzeninduzierten Nanostrukturierung wurden in verdünnter Schwefelsäure durchgeführt, so daß der Einfluß der Coadsorbate nicht beurteilt werden kann.

Im folgenden wird die Abhängigkeit zwischen den Parametern der Strukturierung und der Größe der gebildeten Pd–Partikeln auf Au(111) untersucht.

4.4.1 Abhängigkeit der Partikelgröße von der Auslenkung der Spitze

Die beiden Beispiele aus Abbildung 4.12 sind ein Indiz dafür, daß die Clustergröße von der Annäherung der Spitze an das Substrat abhängt. Dieses Verhalten wird systematisch untersucht, indem die Pulshöhe des für die Auslenkung des z–Piezos verantwortlich Spannungspulses variiert wurde. Der Puls war immer 2 ms lang, da längere Pulse keinen Einfluß auf die Clustergenerierung hatten und kürzere Pulse nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen führten. Die tatsächliche Auslenkung hing vom Integralregler der STM–Steuerung (*integral gain*) ab (siehe Kap. 2.1.2), so daß die Spitzenauslenkung aus den aufgezeichneten korrespondierenden Signalen entnommen wurde. Der *integral gain* konnte nicht konstant gehalten werden, um ihn den jeweiligen Tunnelbedingungen anzupassen. Die Auslenkung der Spitze variierte zwischen 1 nm und 2,3 nm. In Abbildung 4.13 ist die Höhe der resultierenden Cluster gegen die Auslenkung der Spitze (Δz) aufgetragen. Jeder Datenpunkt stellt das arithmetische Mittel aus Messungen an 4–9 Clustern dar. Die Fehlerbalken resultieren aus der einfachen Standardabweichung. Die Meßpunkte bei $\Delta z = 1,02$ nm und $\Delta z = 1,37$ nm kennzeichnen Experimente, die zu keinen Partikeln führten. Dies zeigt, daß die Spitze mindestens 1,5 nm ausgelenkt werden mußte, um Pd–Partikel zu erzeugen. Des weiteren zeigt Abbildung 4.13, daß die Partikelhöhe eine monoton steigende Funktion der Auslenkung ist. Die gezeigten Ergebnisse geben jedoch nur Auskunft über die

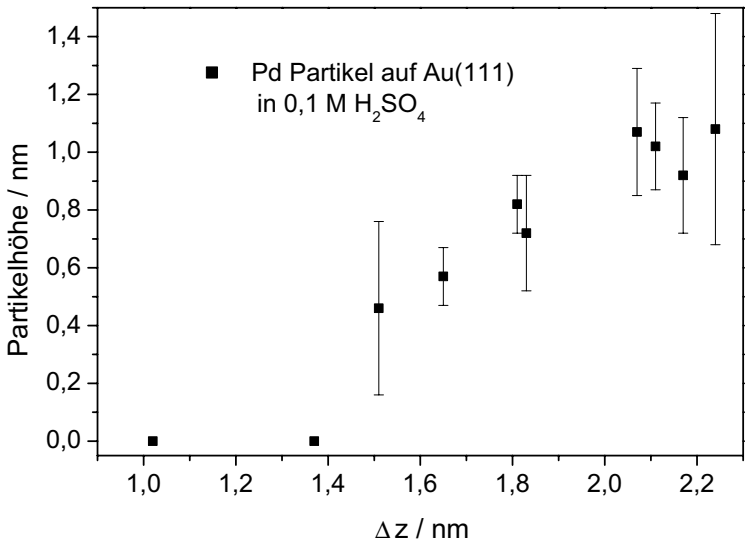


Abbildung 4.13: Höhe der Palladiumpartikel auf Au(111) in Abhängigkeit der Piezoauslenkung. Mittelwert aus 4-9 Partikeln pro Meßpunkt mit Standardabweichung.

Auslenkung der Spitze relativ zur Position während des Tunneln. Um die Wechselwirkung der STM–Spitze mit den Substrat während des Strukturierungsprozesses zu analysieren, ist es notwendig den Abstand zwischen der STM–Spitze und der Probe vor dem Anlegen eines Spannungspulses an den Piezo zu kennen. Hierzu wurde der Tunnelabstand z_0 vor dem Spannungspuls aus dem Tunnelwiderstand und der Barrierenhöhe ($\phi_{\mathrm{T}} = 1,1 \pm 0,1\,\mathrm{eV}$ siehe Kap. 2.1.3) bestimmt.

In Abbildung 4.14 ist die Partikelhöhe in Abhängigkeit der Spitzenauslenkung relativ zur Substratoberfläche dargestellt. Hierzu wurden Δz aus Abbildung 4.13 von dem berechneten z_0 der jeweiligen Experimente abgezogen. In Abbildung 4.14 ist die Clusterhöhe über $z_0 - \Delta z$ aufgetragen. Der Punkt $z_0 - \Delta z = 0$ ist identisch mit der Substratoberfläche und die z–Achse weist aus der Oberfläche heraus. Aus Abbildung 4.14 ist ersichtlich, daß die Spitze in das Substrat eintauchen mußte, um Cluster zu erzeugen und die Partikelhöhe eine monoton steigende Funktion der Eindringtiefe ist. Dies bedeutet, daß die Cluster vermutlich nicht durch einen *jump–to–contact* erzeugt wurden, da alle theoretischen Arbeiten [48, 49, 50, 159] zu diesem Thema ein überspringen der Spitzenatome zum Substrat vor dem Berühren desselben prognostizieren. Im folgenden werden diese Ergebnisse genauer analysiert und mit Simulationen verglichen.

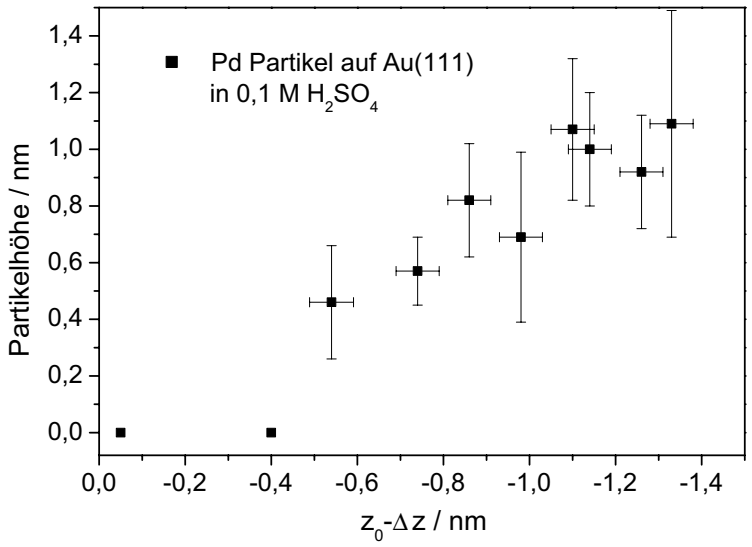


Abbildung 4.14: Höhe der Palladiumpartikel auf Au(111) in Abhängigkeit der Spitzenauslenkung relativ zur Substratoberfläche. Die Standardabweichung der Barrierenhöhe führt zu den Fehlerbalken in x–Richtung.

4.4.2 Vergleich zwischen Meßergebnissen und Simulationen

Um die Clustergenerierung genauer zu betrachten, wurde der Strom durch die STM–Spitze und die Auslenkung während der Nanostrukturierung mit hoher Zeitauflösung gemessen. In Abbildung 4.15 ist das resultierende Signal an der Spitze und dem z–Piezo in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Dabei zeigt Abb. 4.15a einem Überblick. In den Teilabbildungen 4.15b und c sind der Beginn bzw. das Ende des Strukturierungspulses dargestellt. Als Folge der Annäherung der Spitze an die Probe steigt der Strom zu Beginn noch exponentiell an. Erst, wenn die Spitze $0,8 \pm 0,04$ nm ausgelenkt ist, nimmt der Strom sprunghaft zu (Abb. 4.15b). Bei einem anfänglichen Tunnelabstand von $z_0 = 1,06 \pm 0,04$ nm bedeutet dies, daß in einem Abstand von $0,2 \pm 0,06$ nm die Leitfähigkeit überexponentiell ansteigt, dies kann als der *jump–to–contact* interpretiert werden. Die Auswertung von 15 Experimenten ergab, daß der *jump–to–contact* bei einem Abstand von $0,3 \pm 0,16$ nm stattfand. Die Spitze bewegte sich nun weitere 1,3 nm Richtung Substrat und tauchte in diesem Experiment somit ca. 1,1 nm in die Probe ein (Abb. 4.15b). Der mit dieser Methode ermittelte Ort des *jump–to–contact* erfolgte demnach vor der Oberfläche ($0,3 \pm 0,16$ nm) und zeigt somit eine gute Übereinstimmung zu theoretischen Arbeiten an verschiedenen anderen Systemen [48, 49, 50, 159].

In molekular dynamischen (MD) Simulationen von Del Popólo *et al.* zur spitzeninduzierten Nanostrukturierung von Gold mit einer palladiumbeladenen Spitze wurde der

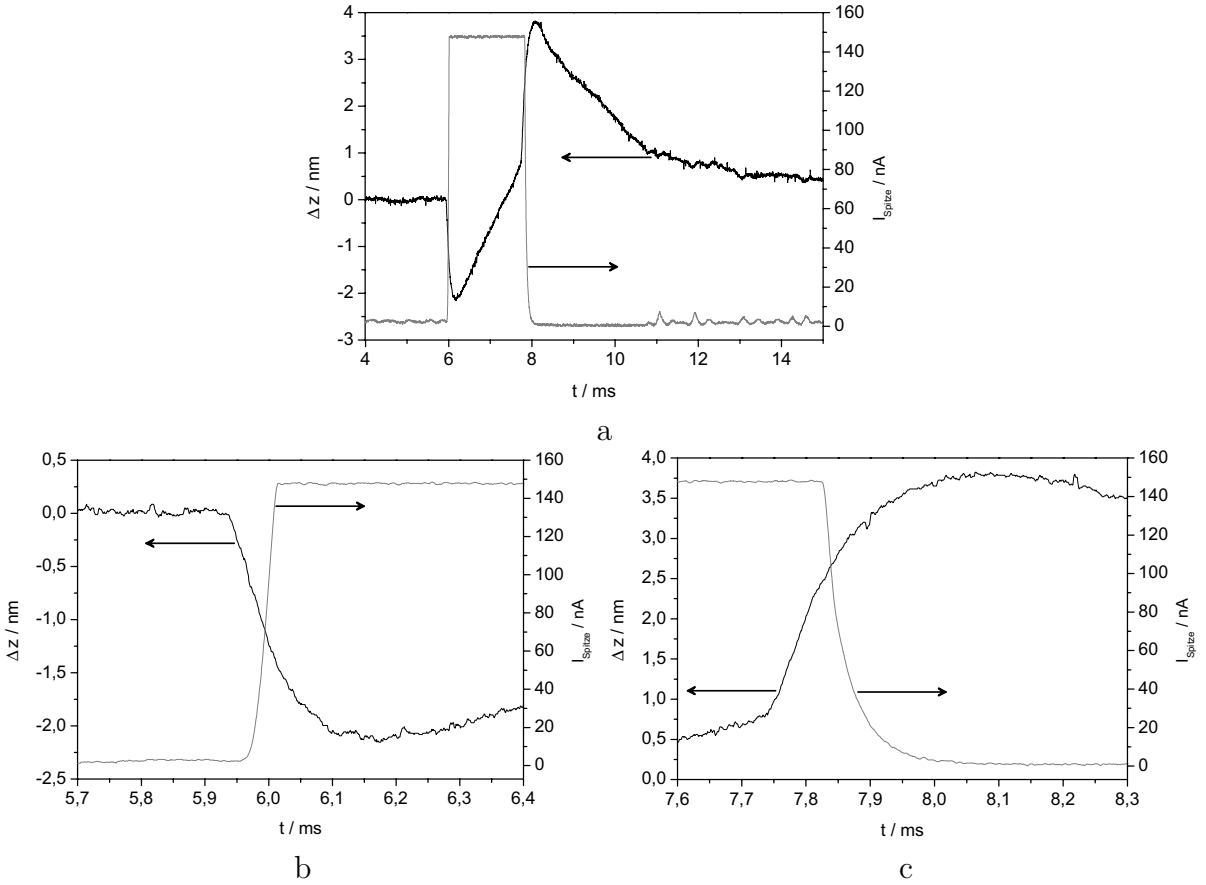


Abbildung 4.15: Signal am z–Piezo und Strom durch die STM–Spitze während einer spitzeninduzierten Nanostrukturierung.
a: Gesamtsignal, b: höhere Zeitauflösung während des Stromanstiegs und c: höhere Zeitauflösung während des Stromabfalls.
$U_{\mathrm{WE}} = 680\,\mathrm{mV}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 0,8\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = -120\,\mathrm{mV}$, $z_0 = 1,06 \pm 0,4\,\mathrm{nm}$, IG=0,9.

jump–to–contact als Koordinatenursprung gewählt und die Anzahl der Clusteratome berechnet [160]. Um die eigenen Messungen mit diesen Rechnungen zu vergleichen, ist es notwendig die Daten aus Abbildung 4.14 in das Volumen der Cluster bzw. die Anzahl der Atome in einem Cluster umzurechnen. Die Volumenbestimmung wird in Anhang B erläutert. Die Anzahl der Clusteratome folgt aus den Volumina und der spezifischen Dichte von Palladium 68 Atome/nm^3. In Abbildung 4.16 ist die Anzahl der Atome in den Clustern gegen die Auslenkung der Spitze vom Punkt des *jump–to–contact* (Δz_{jtc}) an für die Simulationen und die Messungen aufgetragen. Aus der Ermittlung des Punktes des *jump–to–contact* folgen die Fehlerbalken in Abbildung 4.16. In y–Richtung wird kein Fehler angegeben, da diese Werte aus einer Näherung folgten. In Abbildung 4.16 ist eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Da-

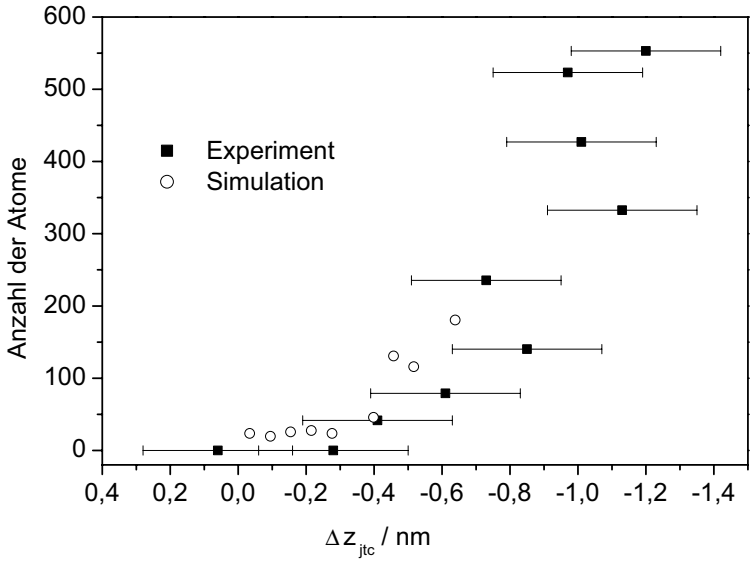


Abbildung 4.16: Anzahl der Atome in den Palladiumpartikeln auf Au(111) in Abhängigkeit der Spitzenauslenkung relativ zum Ort des *jump–to–contact*. ○ Daten aus MD–Simulationen, ■ Aus den Messungen in Abb. 4.13 berechnet.

ten für $\Delta z_{\mathrm{jtc}} < -0,3\,\mathrm{nm}$ erkennbar, wobei den experimentell gewonnenen Volumina die oben erwähnten Näherungen zu Grunde liegen. Für $\Delta z_{\mathrm{jtc}} > -0,3\,\mathrm{nm}$ wurde ebenfalls ein *jump–to–contact* beobachtet, jedoch keine Cluster erzeugt bzw. die eventuell erzeugten Cluster konnten innerhalb ihrer Lebenszeit nicht abgebildet werden. Die typische Zeitspanne zwischen Generierung und Abbildung betrug ca. 1–1,5 Minuten. Die Simulationen zeigen jedoch, daß bei jeder Annäherung über den Punkt des *jump–to–contact* hinaus Partikel erzeugt werden. Del Popólo *et al.* zeigten in ihren Rechnungen, daß die spitzeninduzierten Cluster auch Substratatome enthalten können und ihr Anteil mit zunehmender Spitzenauslenkung zunimmt (0-13% Gold in den Partikel) [160]. Würde man einer Palladium/Goldlegierung eine höhere Stabilität gegenüber elektrochemischer Auflösung unterstellen als reinen Palladiumclustern und annehmen, daß für $\Delta z_{\mathrm{jump-to-contact}} > -0,3\,\mathrm{nm}$ reine Palladiumcluster entstehen, dann wäre es denkbar, daß auch in diesen Experimenten Cluster entstanden, jedoch innerhalb weniger als 1 min nach der Generierung aufgelöst wurden. Die Auflösung der Cluster wird in Kapitel 5 genauer betrachtet. Die gezeigten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß diese Methode reproduzierbar zu einzelnen Clustern auf einem inerten Substrat führt und die Clustergröße über die Spitzenannäherung gesteuert werden kann.

4.5 Bewertung der Strukturierungsmethoden

Die elektrochemische Metallabscheidung auf HOPG mittels der Doppelpulsmethode (Kap. 4.1.1) zeigt nach der elektrochemischen Charakterisierung vielversprechende Ergebnisse, d. h. die Partikelgröße war kleiner als 1,8 nm, jedoch war es unmöglich die Clustergröße mittels Rastertunnelmikroskopie zu bestimmen.

In Abschnitt 4.1.2 wurde gezeigt, daß man mit der Doppelpulsmethode, im untersuchten Parameterbereich, Platincluster von einer Monolage Höhe bis einige Nanometer Höhe, auf Au(111) erzeugen kann. Die minimale Partikeldichte von $1 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$ ist dabei durch die spezifische Adsorption des $PtCl_6^{2-}$–Komplexes bedingt. Daraus folgt ein mittlerer Abstand von Cluster zu Cluster von ca. 20 nm.

Platinabscheidung auf Alkanthiol–bedeckten Au(111) (4.2) kann, bei geeigneter Präparation, zu einer niedrigen Platinbedeckung des Substrats führen und somit können Cluster erzeugt werden, deren nächste Nachbarn wenige 100 nm entfernt sind.

Mit den lokal wirkenden Methoden (Kap. 4.4 und 4.3) ist es prinzipbedingt möglich einzelne Metallpartikel zu erzeugen. Wird an das Spitzenpotential ein positiver Potentialpuls angelegt (Kap. 4.3), kann man relative große einzelne Partikel erzeugen ($\varnothing = 150 - 200\,\mathrm{nm}$). Es bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten, einen kleinen (Partikelhöhe $< 6\,\mathrm{nm}$) Palladiumcluster mit dieser Methode zu erzeugen.

Durch Spannungspulse auf die Steuerspannung der z–Piezos lassen sich reproduzierbar einzelne Cluster generieren und in Grenzen auch die Größe steuern (Kap. 4.4). Die Partikeldurchmesser können dabei zwischen $\varnothing = 3 - 20\,\mathrm{nm}$ variiert werden und die Clusterhöhe zwischen 0,2 nm bis 2,6 nm.

Zur Untersuchung der Clustereigenschaften mit integralen Methoden, wären Modellelektroden mit einer möglichst engen Clustergrößenverteilung nötig. Des weiteren will man die Agglomeration der Cluster verhindern, so daß eine geringe Partikeldichte notwendig ist. Nur eine der angewandten Methoden ist geeignet im untersuchten Parameterbereich diese Bedingung zu erfüllen. In Kapitel 4.2 (Metallabscheidung durch Alkanthiol–Templat) wurde gezeigt, daß die erzeugten Cluster einen Abstand von 100 nm untereinander haben können. Jedoch eignet sich diese Methode nur im Hinblick der Struktur der Proben, da es scheint als würden die Alkanthiole neben dem Substrat auch die Paltincluster bedecken. Dadurch wird die Wasserstoffreduktion inhibiert [153]. Wendet man lokale Untersuchungsmethoden zur elektrochemische Charakterisierung an, ist ebenfalls eine geringe Partikeldichte notwendig. Daher eignen sich nur Modellelektroden, die mit lokal wirkenden Methoden erzeugt wurden, die Reaktivität einzelner Cluster zu Untersuchung. Durch Potentialpulse an der STM–Spitze lassen sich relativ große Partikel erzeugen

und durch Spannungspulse an den z–Piezo sind kleine Cluster generierbar. Damit stehen zwei, sich ergänzende, Methoden zur Verfügung, um nanostrukturierte Modellelektroden zu erzeugen.

5 Stabilität von Nanostrukturen in elektrochemischer Umgebung

In Kapitel 4.5 wurde gezeigt, daß ein zielführender Weg zur Erzeugung geträgerter, einzelner, katalytisch aktiver Metallpartikel über einen mechanischen Kontakt zwischen einer palladiumbeladenen STM–Spitze und einem Goldsubstrat führt. Die Stabilität dieser Nanostrukturen bzw. die Kinetik der Reaktion $\mathrm{Pd} \longrightarrow \mathrm{Pd}^{2+} + \mathrm{e}^-$ ist von grundlegendem Interesse, da sie helfen kann, auf die Natur der Cluster zu schließen. Im folgenden werden die Ergebnisse von Stabilitätsuntersuchungen an diesen Palladiumclustern vorgestellt, d. h. die Veränderung des Volumens bzw. der Morphologie der Palladiumcluster wird in Abhängigkeit der Zeit und des Potentials dargestellt. Die Ergebnisse wurden durch Auswertung von zeitlich aufeinander folgenden STM–Aufnahmen gewonnen. In Anhang B werden die verwendeten Verfahren zur Volumenbestimmung dargestellt.

5.1 Volumenänderung der Palladiumpartikel auf Au(111)

Die spitzeninduzierten Palladiumnanostrukturen veränderten in der Regel einige Zeit nach ihrer Generierung ihre Abmessungen, wobei die Höhenabnahme am auffälligsten war. In Abbildung 5.1 sind zwei Beispiele der ausgewerteten STM–Aufnahmen dargestellt. Die Höhe von vier spitzeninduzierten Palladiumclustern ist in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Das Proben- und Spitzenpotential wurde konstant gehalten ($U_{\mathrm{WE}} = 330\,\mathrm{mV}$ und $U_{\mathrm{Spitze}} = 460\,\mathrm{mV}$). Die palladiumbeladene STM–Spitze wurde zur Generierung der Cluster unterschiedlich stark ausgelenkt (siehe Tabelle 5.1), was zu verschieden großen Clustern direkt nach der Erzeugung führte.

In Abbildung 5.1c ist die Höhe der Cluster in Abhängigkeit der Zeit nach der Erzeugung aufgetragen. Die horizontale Linien kennzeichnen Vielfache von 0,255 nm. Der Atomlagenabstand in einem Palladiumeinkristall normal zur (111) Oberfläche beträgt dagegen

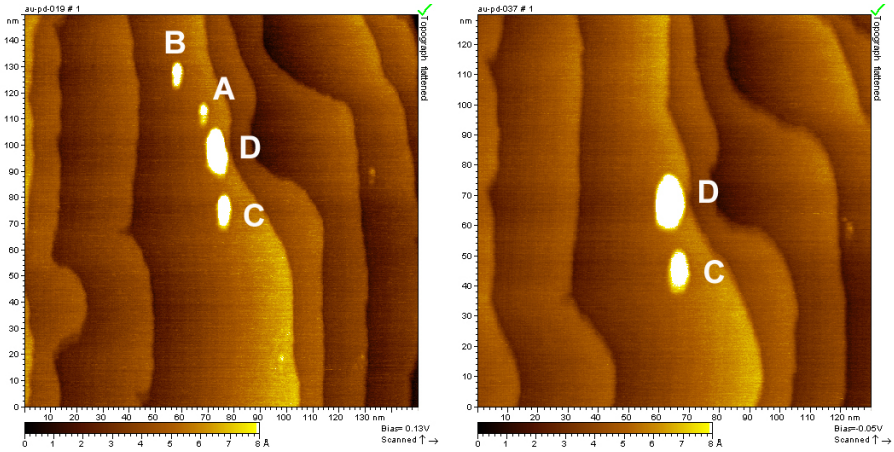
Partikel	$z_0 - \Delta z$
A	$-0,5 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$
B	$-0,6 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$
C	$-0,7 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$
D	$-0,8 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$

Tabelle 5.1: Auslenkung der STM–Spitze bei der Generierung der verschiedenen Partikel.

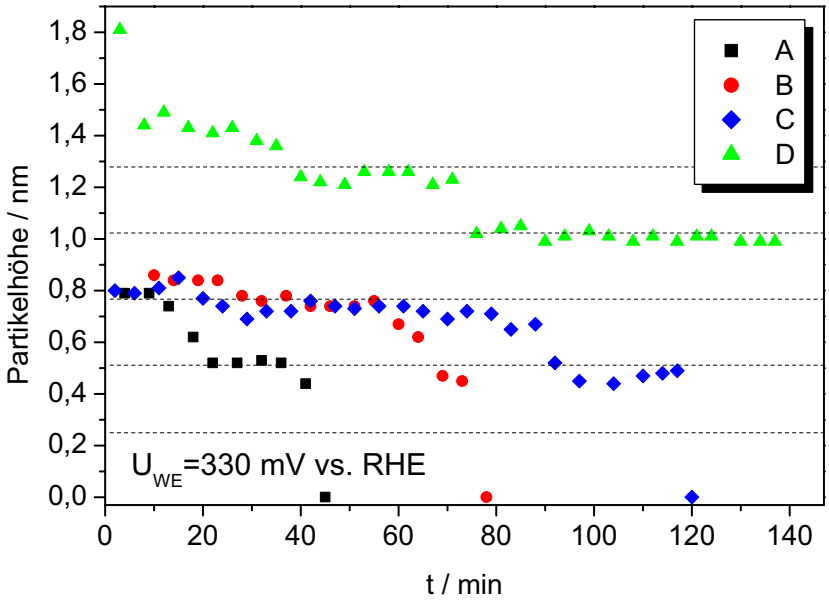
$d_{\mathrm{Pd(111)}} = 0,225\,\mathrm{nm}$ [161]. Die Partikel A–C waren zu Beginn gleich hoch (ca. $3 \times 0,255\,\mathrm{nm}$) während Partikel D am Anfang 1,8 nm hoch war. Die Höhe der Partikel A–C fiel zu unterschiedlichen Zeiten nach der Erzeugung auf das zweifache von 0,255 nm, wobei der Zeitpunkt vom Durchmesser der Partikel abhing (siehe Abb. 5.1a bzw. 5.3a). Je größer der Durchmesser war, desto länger dauerte es, bis die Höhe innerhalb von jeweils wenigen 10 min von drei Lagen auf zwei Lagen abnahm. Die Cluster behielten diese Höhe einige Minuten bis 20 Minuten und lösten sich innnerhalb der Aufnahmedauer eines Bildes von 2,5 min komplett auf. Partikel D wurde innerhalb der ersten 4 min 0,3 nm niedriger und verlor in den nächsten 35 min kontinuierlich ca. 0,2 nm an Höhe bis er ca. $5 \times 0,255\,\mathrm{nm}$ hoch war und diese Höhe für weitere 36 min behielt. Nach insgesamt 76 min verringerte sich seine Höhe innerhalb von 3 min auf ca. $4 \times 0,255\,\mathrm{nm}$ Höhe. Diese Höhe änderte sich bis zum Ende des Experiments nach 137 min nicht mehr. Diese stufenweise Abnahme der Partikelhöhe zeigt, daß die Partikel in Lagen auf dem Substrat vorliegen. In Abbildung 5.1b erkennt man, daß an den Stellen, an denen Cluster A und B standen, nach der Auflösung keine Löcher im Substrat zurück blieben und somit die Spitze das Substrat nicht beschädigte bzw. ein möglicher Schaden ausheilte.

Aufgrund des Strukturierungsprozesses wäre es möglich, daß die Cluster ungeordnet sind. Dennoch zeigen die Partikel A–C von Beginn an eine einheitliche Höhe von ca. $3 \times 0,255\,\mathrm{nm}$. Partikel D verliert zu Beginn erst sprunghaft und dann kontinuierlich an Höhe bis dieser ca. $5 \times 0,255\,\mathrm{nm}$ hoch ist. Dies könnte bedeuten, daß die Atome dieses Clusters länger brauchten bis sie sich geordnet haben, da die Spitze während der Erzeugung weiter in das Substrat eintauchte. Um dies zu prüfen wären jedoch STM–Aufnahmen mit atomarer Auflösung der Cluster nötig.

Im Folgenden werden die Partikel A und B aus Abbildung 5.1 genauer betrachtet und anschließend das Verhalten des größten Clusters (D) analysiert. In Abbildung 5.2b ist neben der Höhe auch das Volumen der Cluster A und B aufgetragen. Das Volumen der Partikel A und B fiel monoton, während die Höhe in Stufen kleiner wurde. Dies ist ein Indiz für einen Auflösungsprozeß, der parallel am Rand jeder Lage stattfand. Dies wird durch die Ergebnisse in Abbildung 5.3a bestätigt. Es ist der gemessene Durchmesser an der Basis der Cluster und das Volumen für $20\,\mathrm{min} \leq t \leq 50\,\mathrm{min}$ dargestellt. Der Durchmesser der Par-



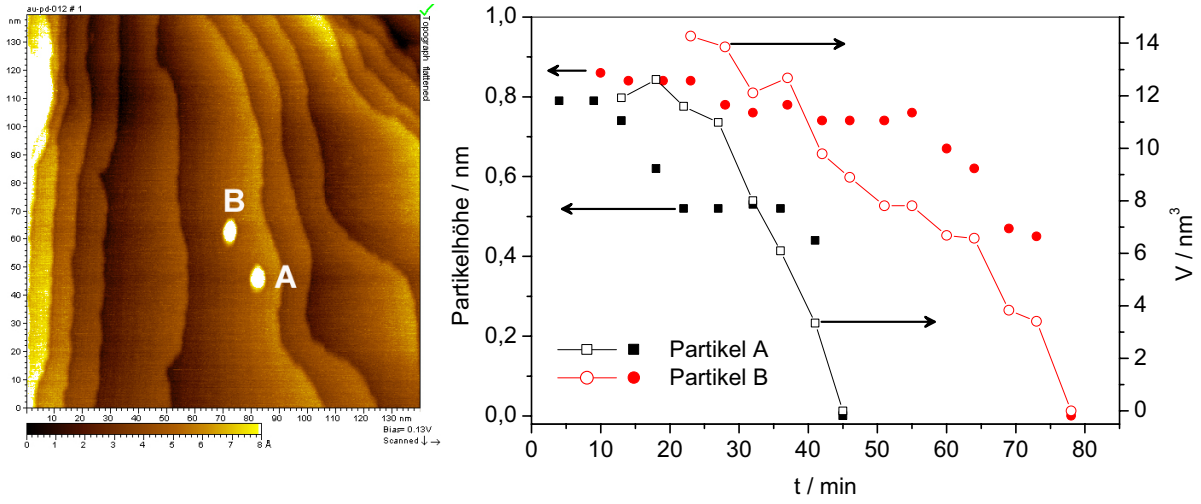
a b



c

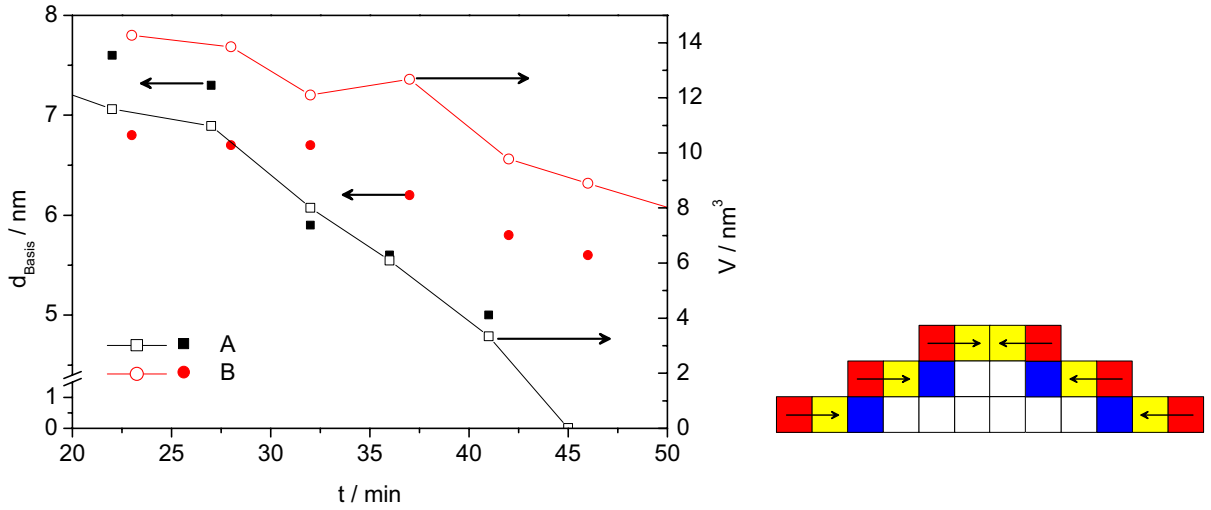
Abbildung 5.1: a: EC–STM–Aufnahme von vier Pd–Clustern auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. b: Höhe der vier Palladiumpartikel in Abhängigkeit der Zeit. Horizontale Linien kennzeichnen Vielfache von 0,255 nm ($d_{\mathrm{Pd(111)}} = 0,225$ nm). Die Spitze wurde *ex situ* in 0,1 mM $PdSO_4$ beladen und die Strukturierung *in situ* in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführt. $U_{\mathrm{WE}} = 330$ mV vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1$ nA, $U_{\mathrm{T}} = 130$ mV, IG=0,9.

tikel nimmt mit der Zeit ab und somit, da die Partikelhöhe des Clusters A von $t = 22$ min bis $t = 36$ min konstant blieb (siehe Abb. 5.2), auch das Volumen der Cluster. In Abbildung 5.3b ist der Auflösungsprozeß illustriert. Durch die konische Form der Cluster wird bei der gleichzeitigen Auflösung jeder Atomlage die Höhe in Stufen abnehmen und der Durchmesser und das Volumen kontinuierlich abnehmen, wie dies beobachtet wurde. Bei



a b

Abbildung 5.2: a: EC–STM–Aufnahme zweier Pd–Cluster auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. b: Höhe und Volumen der beiden Palladiumpartikel auf Au(111) in Abhängigkeit der Zeit. Die Spitze wurde *ex situ* in 0,1 mM $PdSO_4$ beladen und die Strukturierung *in situ* in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführt. $U_{WE} = 330\,mV$ vs. RHE, $I_T = 1\,nA$, $U_T = 130\,mV$, IG=0,9.



a b

Abbildung 5.3: a: Durchmesser und Volumen der beiden Palladiumpartikel aus Abbildung 5.2a in Abhängigkeit der Zeit. b: Schematische Darstellung des Auflösungsprozesses.

oberflächlicher Betrachtung würde man zu den Schluß kommen, daß die Cluster Lage für Lage aufgelöst würden, jedoch erkennt man in Abbildung 5.3a, daß der Durchmesser kon-

tinuierlich kleiner und somit die Clusterauflösung durch die parallele Auflösung jeder Lage beschrieben wird. Aus Abbildung 5.3a wurde die Volumenänderung $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ ermittelt. In Ab-

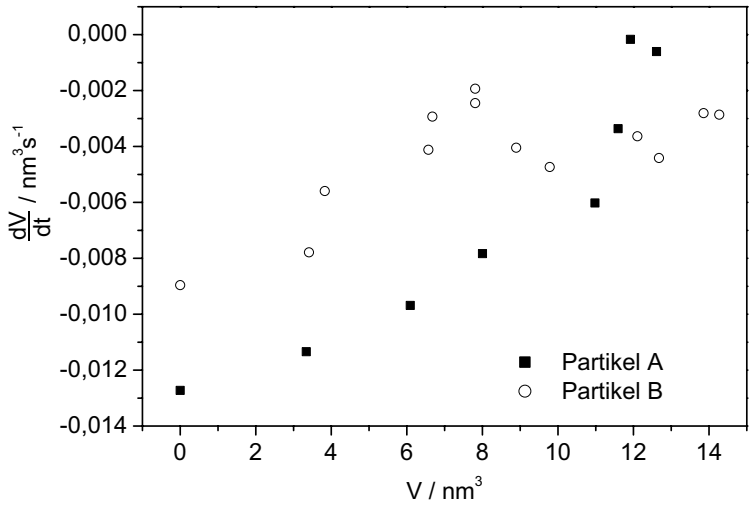


Abbildung 5.4: Volumenänderung in Abhängigkeit des Volumens der Palladiumpartikel A und B.

bildung 5.4 ist die Volumenänderung in Abhängigkeit des Partikelvolumens aufgetragen. Dabei erkennt man, daß der Betrag von $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ mit abnehmenden Partikelvolumen zunimmt. Aus der Volumenänderung und der Partikeloberfläche wurde die Stromdichte für die Clusterauflösung berechnet. Die Stromdichte zeigt qualitativ denselben Funktionsverlauf wie $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$. Für den Cluster A steigt $\mid j_{\mathrm{Aufl.,A}} \mid$ von $1 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Acm}^{-2}$ auf $5,9 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{Acm}^{-2}$ und für Cluster B steigt $\mid j_{\mathrm{Aufl.,B}} \mid$ von $9,6 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Acm}^{-2}$ auf $4,2 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{Acm}^{-2}$, d. h. die Clusterauflösung hängt von der Clustergröße ab. Nach weiterer Analyse findet man $\mid j_{\mathrm{Aufl.,B}} \mid \propto \frac{1}{r_{\mathrm{Partikel}}}$, wobei r_{Partikel} der Partikelradius ist (Korrelation $R^2 = 0,84$). Dies entspricht auch den Erwartungen, da aus der Thermodynamik folgt, daß das chemische Potential μ umgekehrt proportional zum Radius eines Partikels ist [52, 162].

Das Verhalten des größten Clusters (D) in Abbildung 5.1 unterscheidet sich von dem Verhalten der eben betrachteten Partikel. In Abbildung 5.5a ist der Durchmesser an der Basis und das Volumen von Cluster D in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Zu Beginn nimmt der Durchmesser und das Volumen ab, nach ca. 50 min nimmt jedoch der Durchmesser und das Volumen messbar zu. Die Stromdichte für die Clusterauflösung zu Beginn ist annähernd konstant und beträgt $\mid j_{\mathrm{Aufl.,D}} \mid = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}\,\mathrm{Acm}^{-2}$. Das Clusterwachstum vollzieht sich sehr langsam ($\mid j_{\mathrm{Wachsen,D}} \mid = (9 \pm 8) \cdot 10^{-9}\,\mathrm{Acm}^{-2}$). Zu Zeitpunkt $t = 50$ min löste sich Cluster A gerade ganz auf. Es ist anzunehmen, daß Palladium der aufgelösten Cluster auf dem größten Cluster abgeschieden wurde, da dieser

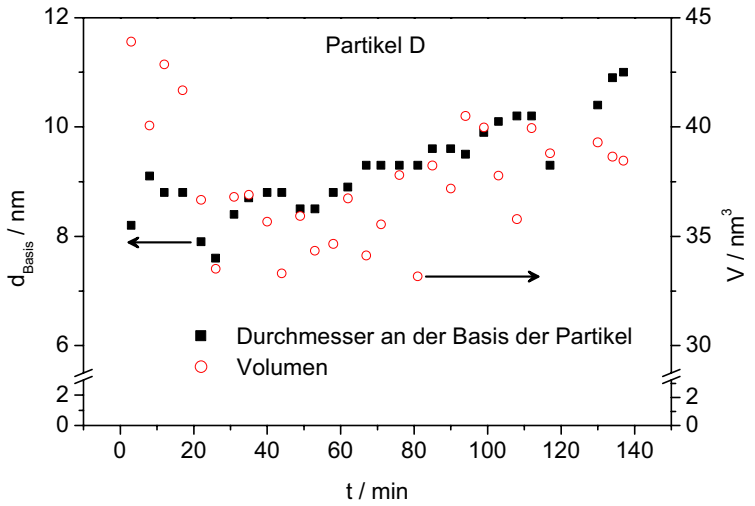


Abbildung 5.5: Durchmesser und Volumen des Palladiumpartikel D aus Abbildung 5.1a in Abhängigkeit der Zeit.

größer war als der kritische Durchmesser für die Bildung von Wachstumskeimen. Die kritische Größe eines Wachstumskeims ist umgekehrt proportional zum Überpotential [52]. Zu Beginn ist die Palladiumkonzentration im Elektrolyt Null, so daß es nicht möglich ist, das Nernstpotential für das System Pd/Pd^{2+} anzugeben, es wird jedoch weit negativ vom Standardgleichgewichtspotential[1] liegen. Daher lösen sich die Cluster zunächst auf. Mit der Auflösung gelangt nun Palladium in Lösung und das Nernstpotential verschiebt sich zu einem höheren Potential. Ist das Probenpotential nur wenige Millivolt negativ des sich neu eingestellten Nernstpotentials, wäre es vorstellbar, daß das resultierende Überpotential zu einer kritischen Keimgröße führt, die gerade zwischen der Größe der kleinen Cluster (A–C) und dem größten Cluster (D) liegt.

Gleichartige Versuche wurden auch bei einem Probenpotential von 0,75 V vs. RHE durchgeführt. Die Auslenkung der palladiumbeladenen STM–Spitze während der Generierung der Cluster ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Partikel	$z_0 - \Delta z$
A	$-0,5 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$
B	$-0,6 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$
C	$-0,7 \pm 0,1\,\mathrm{nm}$

Tabelle 5.2: Auslenkung der STM–Spitze bei der Generierung der verschiedenen Partikel.

Die Graphen in Abbildung 5.6c zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie in Abbil-

[1] $U^0 = 0,915\,\mathrm{V}$ vs. RHE [143, S. 343].

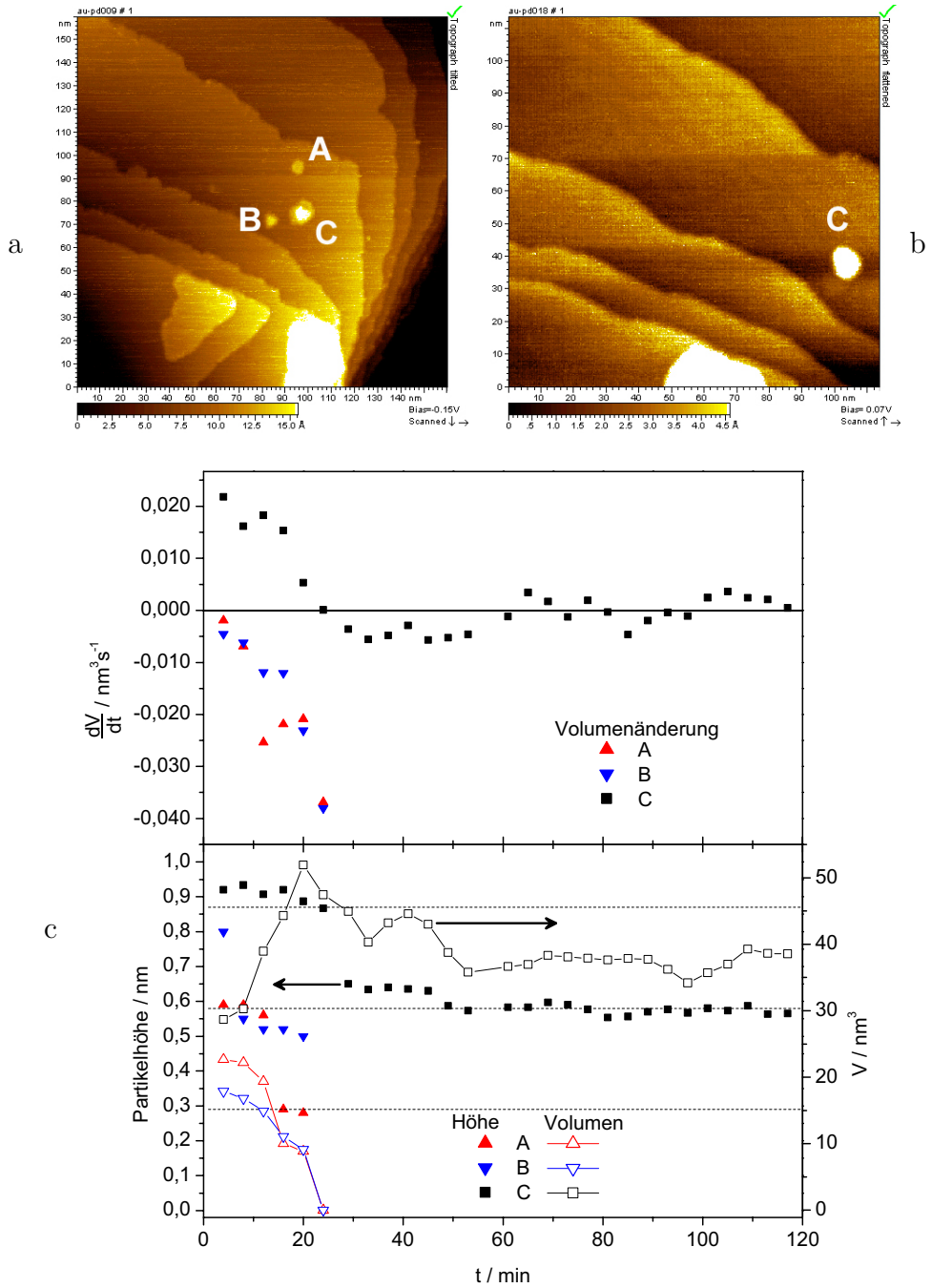


Abbildung 5.6: a: EC–STM–Aufnahme von drei Pd–Clustern auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 direkt nach der Erzeugung ($t = 2$ min). b: EC–STM–Aufnahme der selben Probe zu $t = 80$ min. c: Höhe, Volumen und Volumenänderung der drei Palladiumpartikel in Abhängigkeit der Zeit. Horizontale Linien kennzeichnen Vielfache von 0,29 nm. Die Spitze wurde *ex situ* in 0,1 mM $PdSO_4$ beladen und die Strukturierung *in situ* in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführt. $U_{WE} = 750$ mV vs. RHE, $I_T = 1$ nA, $U_T = -150$ mV, IG=0,8.

dung 5.1c und Abb. 5.4. Auch in diesem Experiment wurden die Cluster stufenweise aufgelöst, jedoch vollzog sich die Auflösung der kleinen Cluster (A und B) wesentlich schneller. Schon nach 24 min sind diese komplett aufgelöst. Bemerkenswert ist, daß die abgeschätzte Atomlagendicke mit 0,29 nm um ca. 28% größer ist als $d_{\mathrm{Pd(111)}}$ und ca. 13% größer als in den zuvor gezeigten Experiment bei einem Probenpotential von $U_{\mathrm{WE}} = 0,33\,\mathrm{V}$. Des weiteren erfolgte die Partikelauflösung hier auch über eine Monolage, während bei den Experimenten bei $U_{\mathrm{WE}} = 0,33\,\mathrm{V}$ diese Stufe ausgelassen wurde. Im oberen Teil von Abbildung 5.6c ist die Volumenänderung als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Werte für $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ sind ca. dreimal größer als in dem zuvor gezeigten Untersuchungen bei $U_{WE} = 330\,\mathrm{mV}$ (Vergleiche Abb. 5.4), jedoch würde man aufgrund des Exponentialterms in der Butler–Volmer–Gleichung fünf Größenordnungen Unterschied erwarten. Während dieser ersten 24 min nahm das Volumen von Cluster C zu, wobei gleichzeitig die Höhe abnahm. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Abscheidung des gelösten Palladiums der kleineren Cluster zurückzuführen. Für $50\,\mathrm{min} \leq t \leq 120\,\mathrm{min}$ sind die Höhe und auch das Volumen annähernd konstant. Im Substrat sind nach der Auflösung der Cluster keine Löcher oder sonstige Spuren zu sehen (Abb. 5.6b).

Im weiteren wurde die Resistenz der Cluster gegen oxidative Auflösung geprüft. In Abbildung 5.7 ist ein Beispiel dieser Untersuchungen gezeigt. Dabei zeigt Abbildung 5.7a einen Pd–Cluster vor der Untersuchung. In Abbildung 5.7b ist dieselbe Probe nach fünf zyklischen Voltamogrammen gezeigt, wobei in beiden Abbildungen der untersuchte Cluster in der Mitte der Kreise zu sehen ist. Derartige Untersuchungen wurden an sieben Clustern durchgeführt. In der Regel wurden zyklische Potentialrampen zwischen 0,1 V und 1,6 V vs. RHE und einer Vorschubgeschwindigkeit von $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = 50\,\mathrm{mVs^{-1}}$ angewandt. In keinen dieser Fälle wurde eine komplette Auflösung der Cluster beobachtet. Eine Probe wurde bei einem konstanten Potential von 1,45 V vs. RHE ca. 10 min oxidiert, auch unter diesen Bedingungen blieben die Cluster erhalten. Dies ist sehr erstaunlich, da das Gleichgewichtspotential[2] der Palladiumoxidbildung niedriger ist als das der Goldoxidbildung[3] und deutliche Löcher nach den Oxidations-Reduktionszyklen in der Goldoberfläche zu sehen sind. Es wäre möglich, daß die Cluster aus einer Palladium/Goldlegierung bestehen und diese elektrochemisch stabiler ist als die reinen Metalle, jedoch gibt es in der Literatur keine Arbeiten zu reinen Legierungen dieser Metalle, sondern nur Untersuchungen von Pd/Au–Legierungen mit Zusätzen von Gallium, Indium, Kupfer und Zinn für zahnmedizinische Anwendungen. Sun *et al.* sind der Meinung, daß mit steigendem Palladiumanteil die elektrochemische Stabilität von goldreichen Elektroden steigt, jedoch wurde

[2] In der Literatur ist kein einheitlicher Wert zu finden. U^0 sollte jedoch zwischen 0,79 V und 0,92 V liegen [143, S. 343].

[3] $U^0 = 1380\,\mathrm{mV}$ vs. RHE

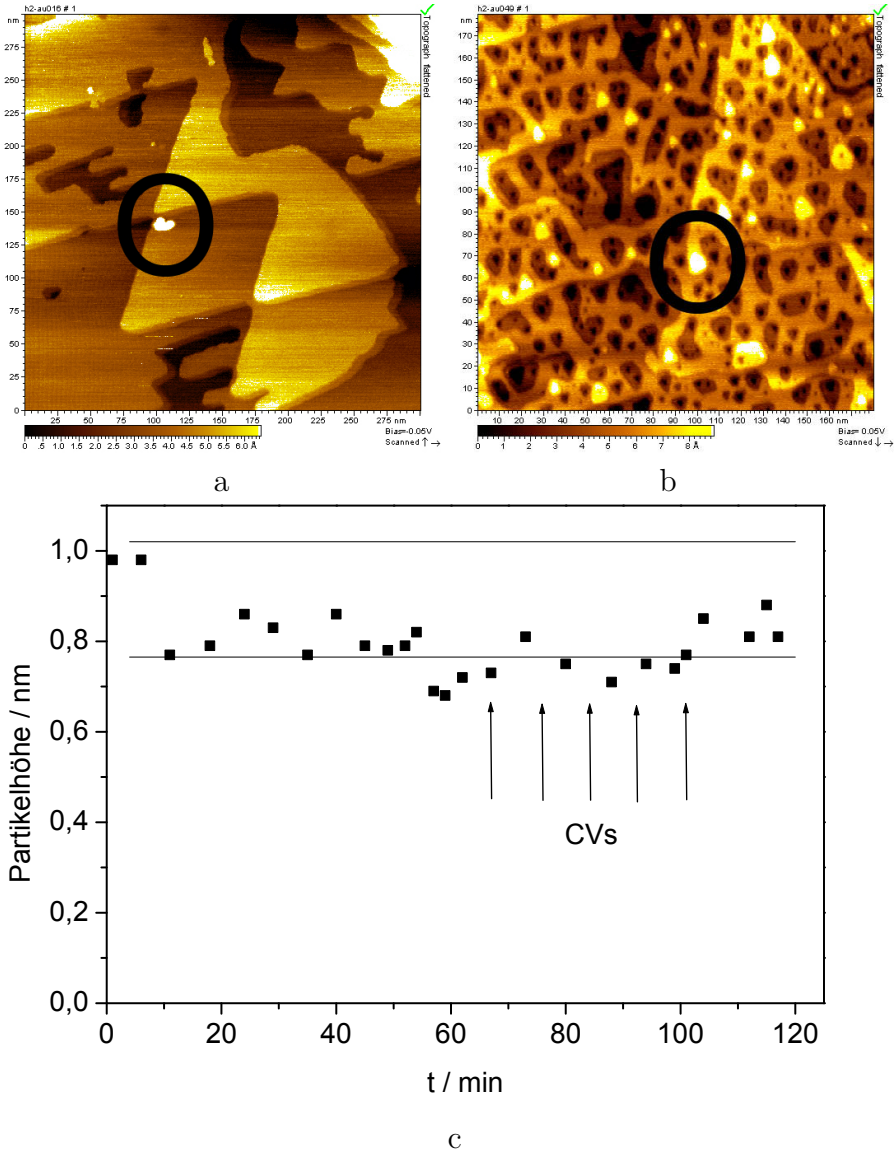


Abbildung 5.7: a-b: *In situ* STM–Aufnahme eines Pd–Clusters auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. c: Höhe des Palladiumclusters in Abhängigkeit der Zeit. Horizontale Linien kennzeichnen 3- und 4-fache von 0,255 nm. Die Spitze wurde *ex situ* in 0,1 mM $PdSO_4$ beladen und die Strukturierung *in situ* in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführt. U_{WE} = 450 mV vs. RHE, I_T = 1 nA, U_T = −50 mV, IG=0,8.

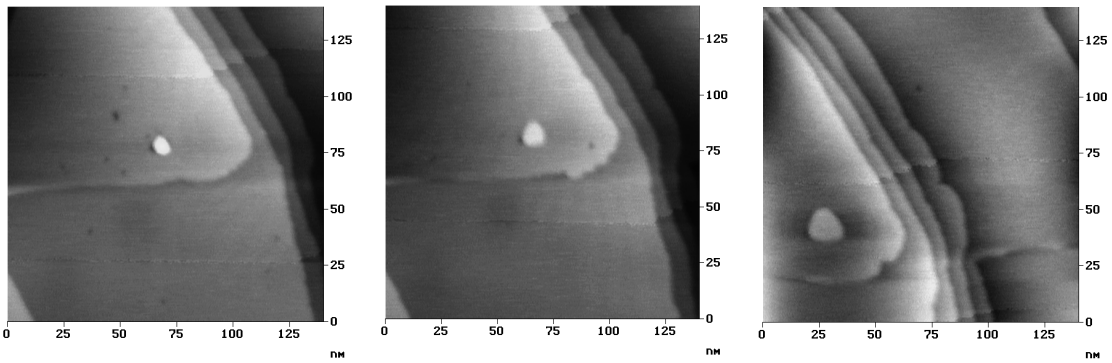
keine Aussage über den Einfluß der weiteren Zusätze gemacht [163, 164]. Diese Aussage ist jedoch nicht direkt auf die vorgestellten Ergebnisse übertragbar, da Sun *et al.* in neutraler NaCl–Lösung arbeiteten und der Einfluß der Zusätze nicht abschätzbar ist. Wenn tatsächlich Legierungscluster vorliegen, sollte aufgrund ihrer Größe die Legierungsbildung auf atomarer Ebene ablaufen. Für vergleichende Untersuchungen wären damit Legierungs-

einkristalle notwendig, da in polykristallinen Legierungen die verschiedenen Phasen unter Umständen nicht auf atomarer Ebene gemischt sind, sondern oft Körner der einzelnen Metalle nebeneinander vorliegen. Auf die Untersuchungen von Pd/Au–Legierungen wurde in dieser Arbeit verzichtet.

5.2 Morphologische Veränderung von Palladiumpartikeln auf Au(111)

In drei Experimenten konnte eine morphologische Veränderung der spitzeninduzierten Palladiumpartikel beobachtet werden, d. h. die Cluster veränderten ihre Form bei gleichbleibenden Volumen. Im Gegensatz zu den eben gezeigten Ergebnissen (Kap. 5.1), wurde bei zweien dieser Experimente die Spitze nicht in einem $PdSO_4$–haltigen Elektrolyt mit Palladium beladen, sondern in einem $PdCl_2$–haltigen Elektrolyt. In Abbildung 5.8 sind drei *in situ* STM–Aufnahmen eines Palladiumclusters zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Generierung gezeigt. Die Clusterhöhe nahm kontinuierlich ab, während der Durchmesser größer wurde. In Abbildung 5.8c ist die Höhe und das Volumen des Clusters in Abhängigkeit der Zeit nach der Generierung aufgetragen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit findet man, daß das Volumen konstant blieb. Nach 30 min erreicht der Cluster seine Gleichgewichtsform und veränderte sich im weiteren nicht. Die Höhe von ca. 0,22 nm entspricht annähernd dem Atomlagenabstand ($d_{\mathrm{Pd(111)}} = 0,225\,\mathrm{nm}$) in einem Palladiumeinkristall normal zur (111) Oberfläche [161]. Eine Höhenabnahme bei gleichbleibenden Volumen wurde nur dann beobachtet, wenn die Gleichgewichtshöhe der gebildete 2–dimensionale Insel gerade $d_{\mathrm{Pd(111)}} = 0,225\,\mathrm{nm}$ war. In den zuvor gezeigten Experimenten (Kap. 5.1) wich der Atomlagenabstand von $d_{\mathrm{Pd(111)}} = 0,225\,\mathrm{nm}$ ab. Es ist wahrscheinlich, daß Chlorid an der palladiumbeladenen Spitze adsorbierte, mit auf das Substrat übertragen wurde, sich dadurch die Mobilität der Oberflächenatome erhöhte und hierdurch das übertragene Palladium seinen natürlichen Gitterabstand einnahm. Giesen *et al.* zeigten, daß die Oberflächendiffusion an Goldelektroden mit steigender Cl^-–Konzentration zunimmt, jedoch wurde in der Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen zur Chlorid–induzierten Oberflächendiffusion von Palladium gefunden.

Es wurde gezeigt, daß die Atome der spitzeninduzierten Cluster in Lagen geordnet waren. Die Auflösung erfolgte parallel vom Rand jeder Lage. Ungeklärt bleibt die hohe Stabilität der Cluster bei hohem Potential bis über das Oxidationspotential des Substrats hinaus. Eine mögliche Ursache könnte die Legierungsbildung sein. Del Popólo *et al.* zeigten in molekulardynamischen Simulationen, daß spitzeninduzierte Cluster auch Substratatome enthalten können und ihr Anteil mit zunehmender Spitzenauslenkung zu-



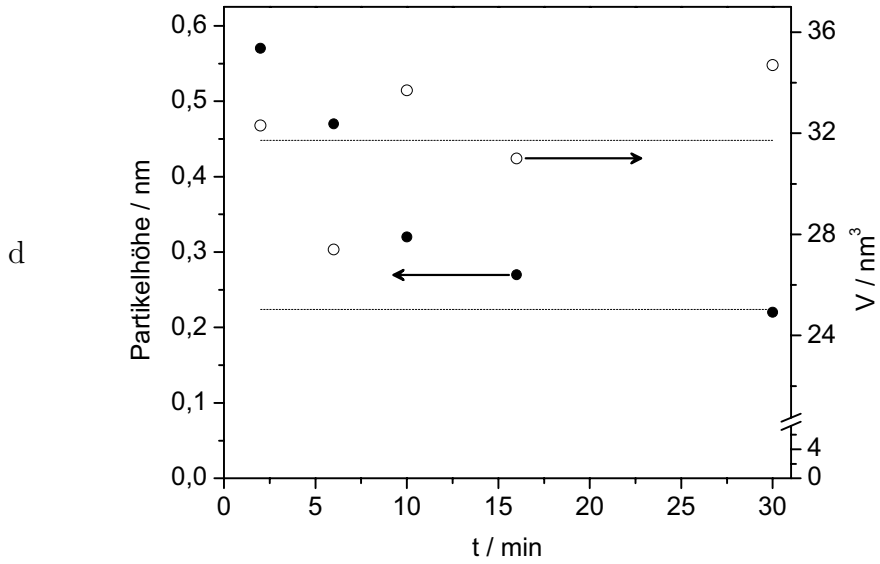


Abbildung 5.8: a–c: *In–situ* STM–Aufnahmen eines Pd–Clusters auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 zwei Minuten (a), 10 min. (b) und 30 min. (c) nach der Erzeugung.
d: Höhe (•) und Volumen (○) eines Palladiumpartikel auf Au(111) in Abhängigkeit der Zeit. Horizontale Linien kennzeichnen eine bzw. zwei Pd–Monolagen (0,225 nm). Die Spitze wurde *ex situ* in 0,1 mM $PdCl_2$ beladen und die Strukturierung *in situ* in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführt. $U_{WE} = 680$ mV vs. RHE, $I_T = 1$ nA, $U_T = 100$ mV, IG=0,9.

nimmt (0-13% Gold in den Partikel) [160]. Jedoch könnte auch während der Oxidations–Reduktionszyklen erst ein Legierungscluster entstanden sein. Ein Vergleich von oxidierten und nicht oxidierten Clustern zeigt, daß letztere oft weniger stabil waren als gleichgroße Cluster, die Oxidations–Reduktionszyklen durchliefen. Eine Legierungsbildung kann mit den angewandten Methoden jedoch nicht geprüft werden. Zudem ist unklar, ob eine Palladium/Goldlegierung gegenüber Oxidation stabiler ist als die reinen Metalle. Es wäre daher sinnvoll verschiedene einkristalline Pd/Au–Legierungen elektrochemisch zu untersuchen.

6 Lokale Reaktivitätsmessungen

Viele physikalische und chemische Eigenschaften von Clustern im Nanometermaßstab wurden in der Vergangenheit schon untersucht (siehe Kap. 1.4). Einige dieser Untersuchungen wurden an individuellen Clustern durchgeführt, so z. B. tunnelspektroskopische Messungen [2]. Elektrochemische Untersuchungen wurden jedoch immer an einer Vielzahl von Clustern durchgeführt. Dabei wurde immer über die Eigenschaften verschieden großer Cluster gemittelt, da eine monodisperse Clustergrößenverteilung schwer präparierbar ist bzw. es zur Agglomeration der Cluster kommt [62]. Daher wäre es sinnvoll die Reaktivität an individuellen Clustern zu bestimmen. Die kinetischen Parameter einer elektrochemischen Reaktion, die an einem einzigen Partikel stattfindet, sind mit konventionellen Methoden schwer messbar, da das Verhältnis aus dem Signal des Clusters zu dem Hintergrundsignal an der Detektionsgrenze gewöhnlicher Potentiostaten in diesem Wertebereich liegt. Betrachtet man die Wasserstoffentwicklung an einem 4 nm durchmessenden Palladiumcluster auf Gold und berechnet mit den Literaturwerten der makroskopischen, polykristallinen Elektroden[1] dieser Metalle den zu erwartenden Strom, so findet man, daß bei 0,1 V Überspannung $I_{\mathrm{Pd-Cluster}} \simeq 3 \cdot 10^{-13}$ A betragen würde. Erst wenn die Goldfläche kleiner als $6,4 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$ groß ist, ist der Substratanteil am Gesamtsignal kleiner als der des Clusters. Man müßte auf einer Goldscheibe mit 900 nm Durchmesser einen Palladiumcluster deponieren, um ein Signal–Untergrund–Verhältnis von 1:1 zu erreichen was nach heutigem Stand der Technik sehr schwierig wäre. Zudem ist es zur Zeit noch unmöglich solch eine Modellelektrode in elektrochemischer Umgebung strukturell zu charakterisieren. Nur ein *in situ* Rastersondenmikroskop kann Metallpartikel unter elektrochemischen Bedingungen abbilden, jedoch müßte man die Spitze des Rastersondenmikroskops im Elektrolyt an eine ca. 1 μm große Probe heranführen.

Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt, die es gestattet, die Produktmenge einer Reaktion abzuschätzen, die an einzelnen aktiven Zentren erzeugt wird. Im hier untersuchten Fall stellt ein Palladiumcluster auf Au(111) ein aktives Zentrum dar, an dem H_3O^+-Ionen aus einem sauren Elektrolyt zu molekularem

[1] $j_{0,\mathrm{Pd}} = 2\,\mathrm{mA/cm}^2$, $j_{0,\mathrm{Au}} = 3,9 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mA/cm}^2$, $\eta = 0,1\,\mathrm{V}$ [115]

Wasserstoff reduziert wurden[2]. In den folgenden Abschnitten werden das Prinzip und die Messungen vorgestellt und danach die Ergebnisse einiger Simulationen zu den lokalen Reaktivitätsmessungen besprochen. Das Kapitel schließt mit einer Interpretation der Resultate.

6.1 Prinzip der lokalen Reaktivitätsmessung

Die Grundidee der lokalen Reaktivitätsmessung ist, daß die Spitze eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops als Sensor für die an einem aktiven Zentrum erzeugten Produkte eingesetzt wird. Dazu werden die Reaktionsprodukte an der Spitze durch eine elektrochemische Reaktion umgesetzt und der daraus resultierende Faraday'sche Strom gemessen. In Abbildung 6.1 ist das Prinzip des Verfahrens gezeigt. Grundsätzlich kann dieses Prin-

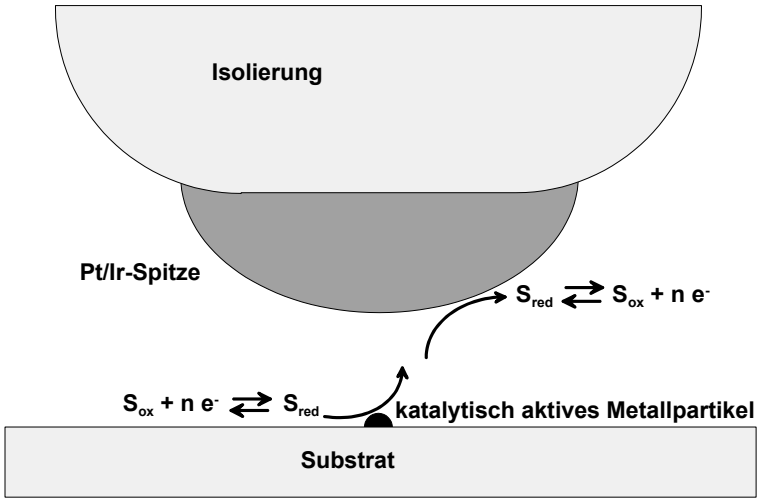


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Meßprinzips.

zip nur auf reversible Prozesse angewandt werden, da die Reaktionsprodukte durch den Faraday'schen Strom der Umkehrreaktion an der STM–Spitze quantifiziert werden. Die Spitze des EC–STMs muß hierzu so über dem zu untersuchenden Metallpartikel positioniert werden, daß sich die Spitze außerhalb des Tunnelabstandes befindet und sich die Helmholtzschichten von Probe und Spitze nicht überlappen. Der Regelkreis des EC–STMs wird während der Messung abgeschaltet und an den z–Piezo wird eine konstante Spannung angelegt, um die Spitze in konstanter Höhe über dem aktiven Zentrum zu halten. Der Strom durch die Spitze wird nun nur noch von Faraday'schen Prozessen bestimmt.

[2]Die Wasserstoffentwicklung wird häufig mit HER für *Hydrogen Electrode Reaction* abgekürzt.

Wenn das Potential der Spitze so gewählt wird, daß nur vernachlässigbare elektrochemische Prozesse an ihr ablaufen, sinkt der Strom gegen Null. Wird nun an einem aktiven Zentrum unter der Spitze durch Anlegen eines geeigneten Potentials eine Reaktion gestartet, diffundieren die Reaktionsprodukte in den Elektrolyten und können bei geeignetem Spitzenpotential an der STM–Spitze elektrochemisch umgesetzt werden. Im untersuchten Beispiel wurden H_3O^+ Ionen aus einem sauren Elektrolyt an einem katalytisch aktiven Metallpartikel reduziert und der entstehende molekulare Wasserstoff an der Spitze oxidiert. Das Potential der STM–Spitze wurde während der gesamten Prozedur konstant auf einem Potential positiv vom Gleichgewichtspotential des Systems H_2/H^+ gehalten, um ohne Wasserstoffentwicklung nur ein vernachlässigbares Signal zu messen und erst mit ansteigender Wasserstoffkonzentration einen Strom zu detektieren. Der Wasserstoffoxidationsstrom an der STM–Spitze ist in erster Näherung proportional zur Konzentration des erzeugten Wasserstoffs und somit ein Maß für die Aktivität des untersuchten Metallpartikels.

Dieses Vorgehen sollte folgende Vorteile bei der Untersuchung der Reaktivität nanostrukturierter Elektroden haben:

- Aufgrund der geringen Größe der STM–Spitze[3] und der präzisen Positionierbarkeit ist eine hohe Ortsauflösung (für eine elektrochemische Messung) zu erwarten, d. h. die Reaktionsprodukte einzelner aktiver Zentren sollten detektierbar sein. Es wäre damit erstmals möglich, die Reaktivität individueller Cluster zu messen und man würde nicht über die Eigenschaften vieler Cluster mitteln, wie dies mit konventionellen Methoden geschieht.

- Sowohl die untersuchten Metallpartikel als auch die STM–Spitze sind klein genug, um sphärische Diffusion annehmen zu können[4]. Daher kann die Kinetik einer elektrochemischen Reaktion über einen weiten Potentialbereich untersucht werden ohne durch den Massetransport der Reaktionsedukte- und produkte limitiert zu werden. So beträgt z. B. die diffusionslimitierte Grenzstromdichte an der Oberfläche eines Clusters mit 4 nm Durchmesser $1 \cdot 10^5\,\mathrm{A/cm^2}$ wenn man eine Anfangskonzentration von 0,1 Mol/l annimmt und den Diffusionskoeffizient von Protonen in Wasser[5] einsetzt.

- Die strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der Metallpartikel erfolgt in einem Kompartment mit einer STM–Spitze. Dadurch können strukturelle und

[3] In Kapitel 2.2.3 wurde gezeigt, daß die freie Fläche der Spitze $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}\,\mu\mathrm{m}^2$ groß ist.
[4] In Anhang A wird dies gezeigt (siehe Gleichung A.13).
[5] $9,3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2/s}$ [115]

elektrochemische Information quasi–simultan[6] gewonnen werden. Zudem kann in Verbindung mit einem *in situ* Strukturierungsprozeß (siehe Kap. 4.4) auch die Erzeugung der Nanostruktur mit demselben Instrument erfolgen. Somit eröffnet sich die Möglichkeit alle drei notwendigen Schritte; Generierung, strukturelle und elektrochemische Charakterisierung in einer miniaturisierten elektrochemischen Zelle durchzuführen.

Inwieweit diese grundsätzlichen Überlegungen zutreffen bzw. experimentell umsetzbar sind und welche Ergebnisse gewonnen wurden, soll im Folgenden gezeigt werden.

6.2 Realisierung der Messung

Die untersuchte Reaktion (Glg.: 6.1) an den Metallpartikeln und die zur Detektion notwendige Umkehrreaktion folgen der Butler–Volmer–Gleichung. Die Reduktion der H_3O^+–Ionen erfolgt bei Potentialen negativ vom Nernstpotential und die Oxidation des molekularen Wasserstoffs positiv vom Nernstpotential.

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O \quad U^0 = 0\,\mathrm{V} \tag{6.1}$$

Daher ist es notwendig die STM–Spitze und die Probe während der Messung soweit zu separieren, daß das Potential der Elektroden (Probe und STM–Spitze) nicht durch ein Überlappen der diffusen Helmholtzschichten beeinflußt wird. Die charakteristische Dicke κ der diffusen Doppelschicht beträgt ca. 5,5 Å bei dem verwendeten Elektrolyt (0,1 M H_2SO_4) und wurde nach der Näherung $\kappa = 3,04 \cdot 10^{-8}\, 1/\sqrt{I_s}$ cm berechnet [68, S. 41], wobei

$$I_s = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \tag{6.2}$$

die Ionenstärke darstellt, z_i die Valenz der Spezie i und c_i die Konzentration der Spezie i. Hiermit kann man berechnen, daß ab einem Abstand von 10 nm zwischen Spitze und Probe das Potential in der Mitte zwischen den Elektroden nur noch 0,01% vom Potential im Lösungsinnern abweicht und die beiden Elektroden sich kaum mehr gegenseitig beeinflussen. Während der Messung wurde die Spitze von der Probe weggezogen und an das Substrat kurzzeitig ein Potential negativ von RHE angelegt (Gleichgewichtspotential der Reaktion 6.1) und danach die Spitze mit eingeschaltetem Regelkreis wieder an die Probe angenähert. In Abbildung 6.2 ist die Zeitfolge der einzelnen Schritte schematisch dargestellt. Hierzu wurde sowohl in die Steuerung des STMs eingegriffen[7], als

[6] Bei einer üblichen Rastergeschwindigkeit von 4 Linien/s und 512×512 Bildpunkten ist eine Abbildung nach 128 s fertig. Wird das abzubildende Objekt in die Mitte des Abbildungsbereich gelegt, vergehen ca. 64 s zwischen der Abbildung des Objekts und einer elektrochemischen Messung mit der Spitze.

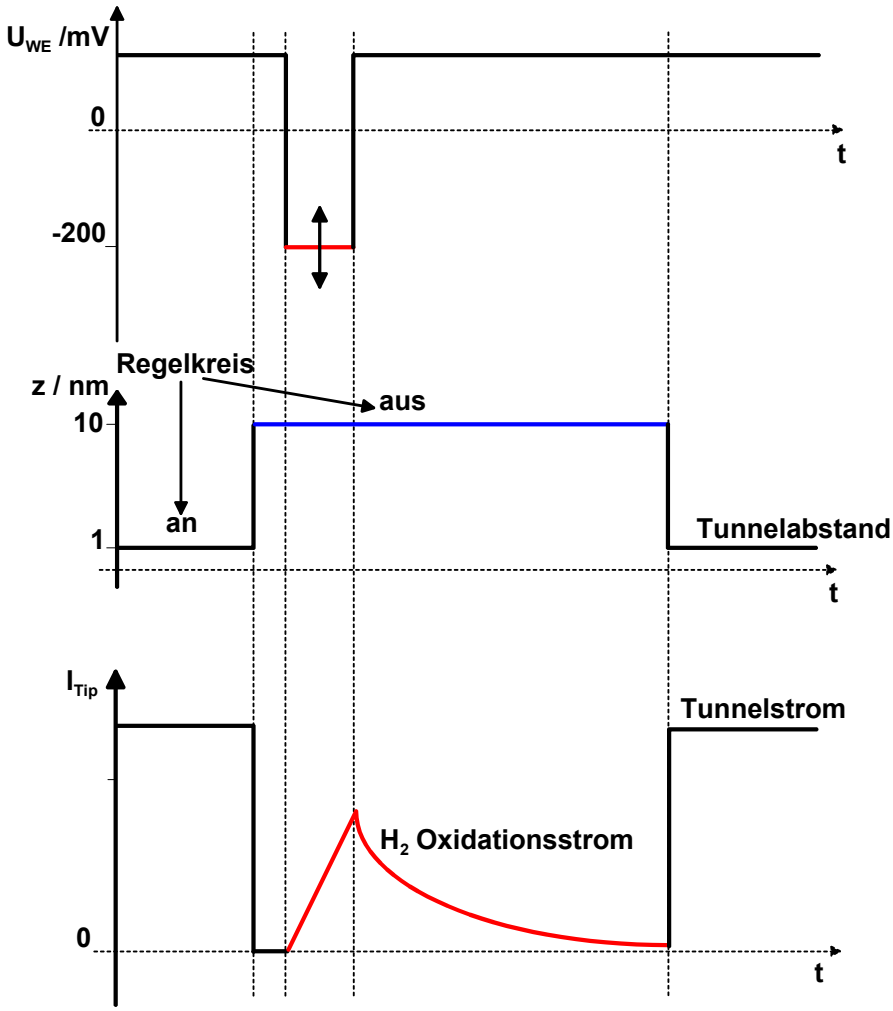


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs während der Messung.

auch an dem externen Eingang zur Modulation des Probenpotentials am Bipotentiostat ein Spannungspuls angelegt. Während der gesamten Prozedur wurde die STM–Spitze auf konstantem elektrochemischen Potential gehalten.

Um zu vermeiden, daß die Spitze aufgrund von thermischer Drift die Probe berührt, wurde die Spitze immer mehr als 10 nm von der Probe zurückgezogen. Aber dennoch darf der Regelkreis des Rastertunnelmikroskops nicht zu lange ausgeschaltet bleiben. Aus direkt hintereinander aufgenommenen STM–Bildern kann man die thermische Drift in lateraler Richtung berechnen. Der verwendete Aufbau zeigte eine Drift von typischer Weise 10 nm bis 40 nm pro Minute. Nimmt man an, daß die Spitze in z–Richtung im gleichen Maße driftet, wird sie bei ausgeschaltetem Regelkreis und einer Anfangsentfernung von 10 nm

[7]Hierzu wurde ein selbst geschriebenes Macro verwendet.

nach 15 s bis 60 s das Substrat berühren. Daher wurde ein Messprogramm entwickelt, daß nur für 0,5 s bis 60 s Sekunden den Regelkreis ausschaltet.

Die vorgestellte Meßprozedur wurde sowohl an nanostrukturierten Proben als auch an reinem Gold durchgeführt, um den Einfluß des Substrats auf das Meßsignal zu untersuchen. In Abbildung 6.3a sind zwei Messungen mit derselben Spitze auf unterschiedlichen Elektroden gezeigt. Der grüne Graph wurde an Au(111) gemessen, während die schwarze Kurve an einem spitzeninduzierten Palladiumcluster auf Au(111) gewonnen wurde. Der Signalverlauf am Substrat ist qualitativ dem Signal am Palladiumcluster ähnlich, der Betrag ist jedoch ca. eine Größenordnung niedriger. Während des Potentialpulses an der Probe steigt der Strom an der STM–Spitze an und fällt danach wieder langsam ab. In weiteren Messungen wurde festgestellt, daß der Beitrag des Substrats zwischen 10% und 15% des Signals an einer nanostrukturierten Modellelektrode beträgt. Durch Abzug des Signals am Substrat vom Signal an einem Pd–Cluster auf Gold erhält man ein um den Substratbeitrag korrigiertes Signal. Diese Korrektur ist jedoch nicht exakt, da der an dem Cluster und dem Substrat erzeugte molekulare Wasserstoff in wenigen Nanometer Entfernung durch die Umkehrreaktion gemessen wurde und somit die Diffusion der H_2–Moleküle zu beachten ist. In Diffusionsfeldern gilt jedoch nicht das Superpositionsprinzip, so daß der Signalverlauf für ein Partikel, das sich auf einem absolut inerten Substrat befindet, von dem korrigierten Signal unterscheiden wird. Da die Spitze typischerweise nur 10 nm entfernt war, ist diese Näherung aber hinreichend genau (mehr hierzu in Anhang A). Das zuletzt beschriebene Experiment zeigt, daß der Faradaysche Strom durch die STM–Spitze von der Umkehrreaktion eines Prozesses herrühren muß, dessen Reaktionsrate an einem Palladiumpartikel größer ist als an Gold (Abb. 6.3a). Der detektierte Strom durch die STM–Spitze ist demnach kein Artefakt, sondern ist mit einem Prozeß an der Probe korreliert, da unterschiedliche Proben bzw. Probenpotentiale (Abb. 6.3b) zu unterschiedlichen Signalen führen. In Abbildung 6.3b sind vier Transienten gezeigt, die während verschieden hohen Pulsen des Probenpotentials aufgenommen wurden. Das Maximum des Faradayschen Stromes am Pulsende steigt mit höherem Überpotential. Das entspricht auch den Erwartungen, da die Reduktion der H_3O^+–Ionen mit steigendem Überpotential schneller ablaufen und hierdurch die H_2–Konzentration zunehmen sollte. Da der Faradaysche Strom durch die Spitze proportional zur Konzentration des Reaktionsproduktes (H_2) ist, detektiert man mit steigendem Überpotential an der Probe einen größeren Faradayschen Strom an der Spitze. Der Proportionalitätsfaktor, also die Reaktionsordnung, ist nicht bekannt.

In Abbildung 6.4 ist das resultierende Signal an der STM–Spitze für zwei verschieden präparierte Proben und *in situ* STM–Aufnahmen der Proben gezeigt. In der oberen Reihe (Abb. 6.4a) ist ein spitzeninduzierter Palladiumcluster gezeigt, der durch einen

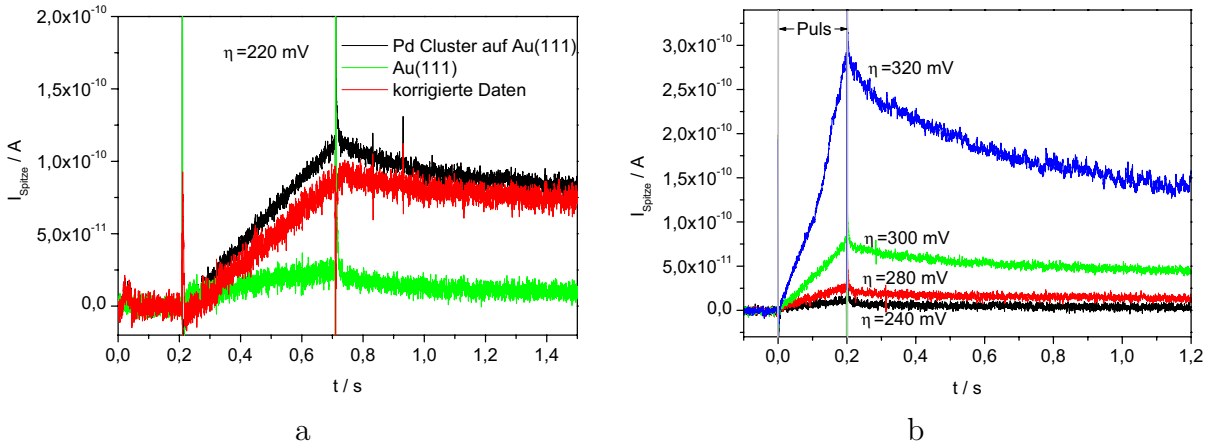


Abbildung 6.3: Stromsignal an der STM–Spitze. a: grün: Au(111), schwarz: Pd Cluster auf Au(111) und rot: schwarze Kurve abzüglich der grünen Kurve. 0,1 M H_2SO_4
b: Stromtransient an der Spitze für unterschiedliche Sprungpotentiale an einem spitzeninduzierten Pd Cluster.

jump–to–contact erzeugt wurde (siehe Kap. 4.4). In der unteren Reihe ist das Ergebnis eines gleichartigen Experiments an einer Probe (Abb. 6.4c) dargestellt, die durch elektrochemische Platinabscheidung (Kap. 4.1.2) auf einen Goldaufdampffilm entstand. Die Partikeldichte betrug ca. $2 \cdot 10^{11}\,\mathrm{cm}^{-2}$. Der Stromtransient in Abbildung 6.4d fällt wesentlich langsamer ab als in Abbildung 6.4a. Die Zeitspanne vom Pulsende bis zum Stromabfall auf 50% des Maximalwertes betrug 18 s, im Beispiel zuvor jedoch 0,4 s. Der langsame Stromabfall ist ein Indiz für die Andiffusion von Wasserstoff, der an vielen umliegenden Cluster entstand. Um die Reaktivität von individuellen Clustern zu bestimmen, ist es somit notwendig Modellelektroden mit einer möglichst geringen Partikeldichte zu untersuchen. Daher werden im Folgenden nur noch Untersuchungen vorgestellt, die an einzelnen Clustern auf Au(111) durchgeführt wurden. Während dieser Messungen wurde die Spitze 10 nm über dem Substrat gehalten. Auch bei allen weiteren Messungen ist dies der Fall. Bei Untersuchungen, die mit einem anderen Abstand zwischen Probe und Spitze durchgeführt wurden, wird dies vermerkt.

Das Signal an der Spitze hängt jedoch nicht nur von Prozessen an der Probe ab, sondern ebenso von der Spitze selbst. In Kapitel 2.2.3 wurden die Ergebnisse der Spitzencharakterisierung vorgestellt und gezeigt, daß die freie Fläche der untersuchten Spitzen $2,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-1}\,\mu\mathrm{m}^2$ groß war. Die Reaktionsfläche geht linear in den Faradayschen Strom ein, so daß der 14%-ige relative Fehler der Flächenbestimmung berücksichtigt werden muß. Des weiteren hängen elektrochemische Reaktionen vom Elektrodenpotential ab. Daher

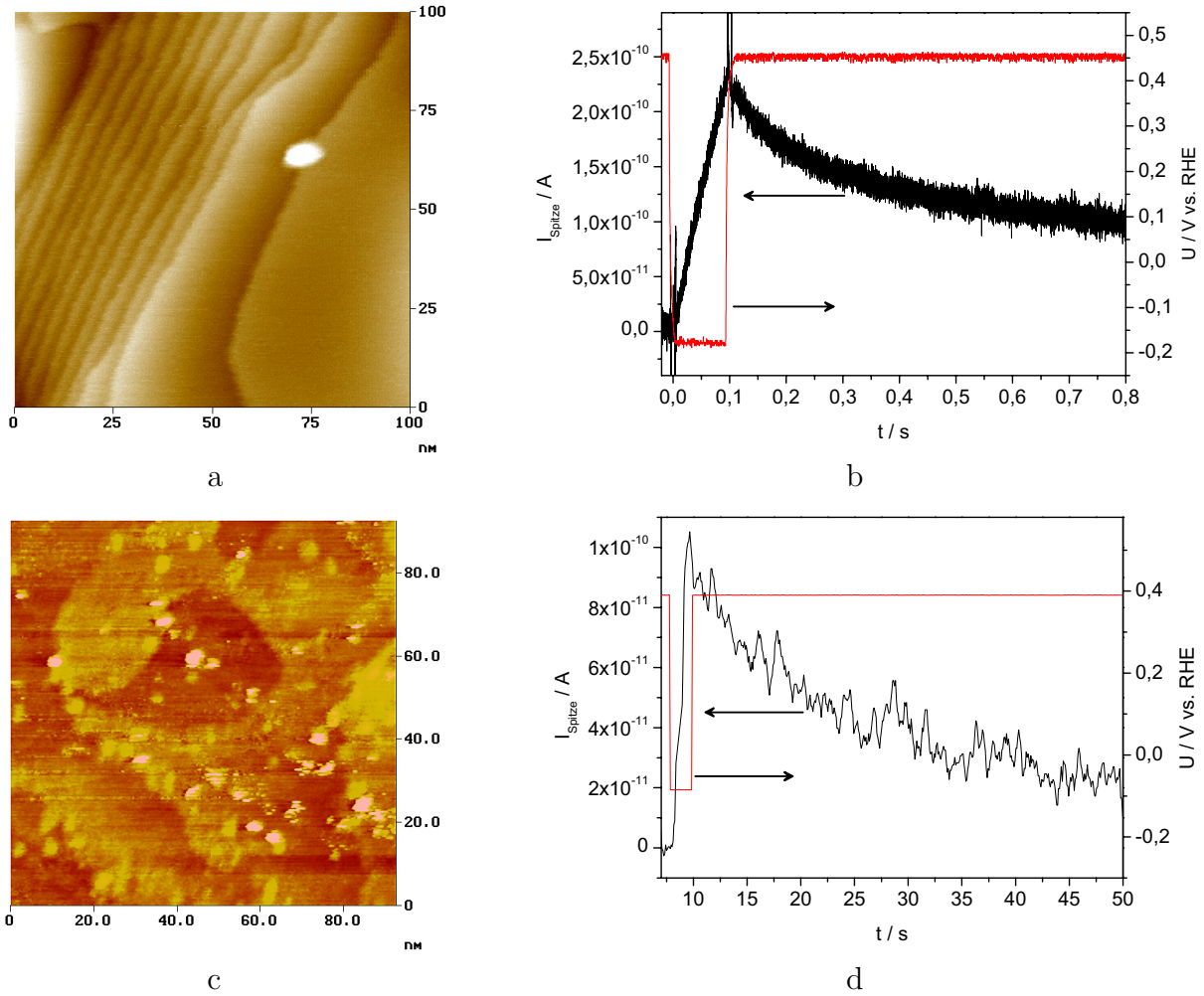


Abbildung 6.4: a: EC–STM–Aufnahme eines spitzeninduzierten Palladiumclusters auf Au(111). $U_{WE} = 450\,mV$ vs. RHE, $I_T = 1\,nA$, $U_T = 100\,mV$, 0,1 M H_2SO_4.
b: Stromsignal an der Spitze und Potential an der Probe während der in Abb. 6.2 beschriebenen Prozedur zu (a). $U_{Puls} = -170\,mV$ vs. RHE,$t_{Puls} = 0,1\,s$
c: EC–STM–Aufnahme eines Goldaufdampffilms nach der Platinabscheidung. $U_{WE} = 390\,mV$ vs. RHE, $I_T = 1\,nA$, $U_T = 100\,mV$, 0,1 M H_2SO_4.
d: Stromsignal an der Spitze und Potential an der Probe während der in Abb. 6.2 beschriebenen Prozedur zu (c). $U_{Puls} = -80\,mV$ vs. RHE,$t_{Puls} = 2\,s$.

wurde für zwei verschiedene Spitzen das Potential an der Spitze, das während der Messungen konstant gehalten wurde, von Messung zu Messung variiert. In Abbildung 6.5a sind drei Stromtransienten gezeigt, die bei jeweils unterschiedlichen, aber während der Messung konstanten Spitzenpotentialen und dem jeweils selben Sprungpotential (-0,2 V vs. RHE) an der Probe aufgezeichnet wurden. Die blaue und rote Kurve wurde verschieden stark gefiltert, damit diese vor dem schwarzen, ungefilterten Graphen zu sehen sind. Die

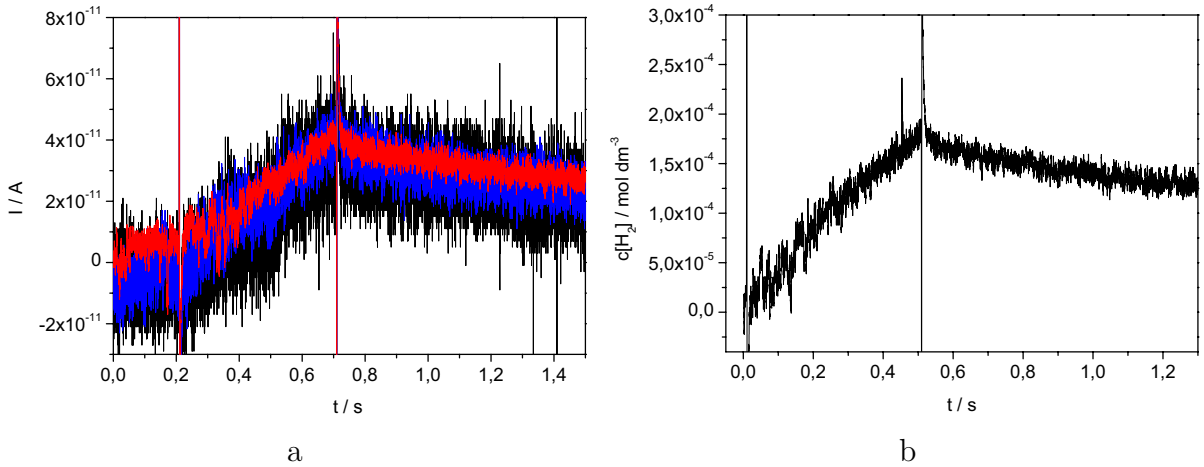


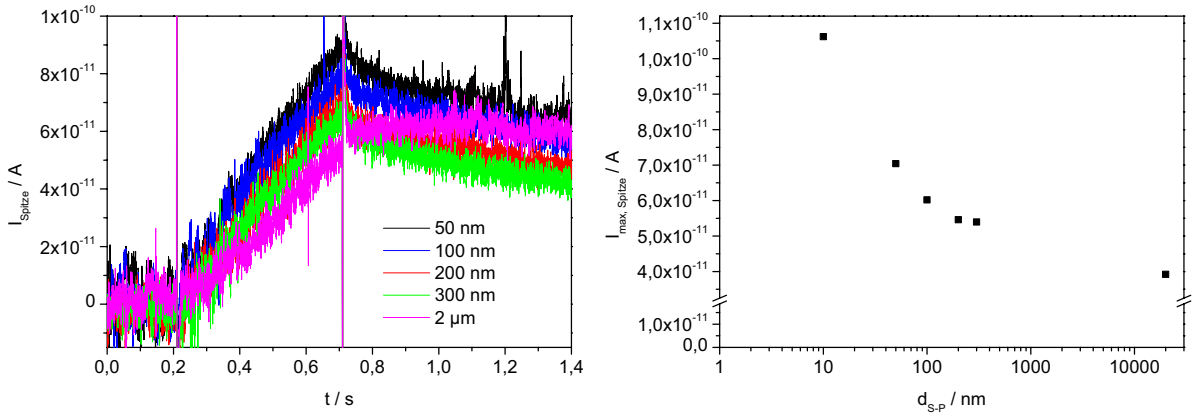
Abbildung 6.5: a: Stromsignal an der STM–Spitze an einem spitzeninduzierten Pd Cluster auf Au(111) für verschiedene Potentiale an der Spitze; schwarz: $U_{\text{Spitze}} = 400\,\text{mV}$ vs. RHE, blau: $U_{\text{Spitze}} = 450\,\text{mV}$ vs. RHE, rot: $U_{\text{Spitze}} = 500\,\text{mV}$ vs. RHE. 0,1 M H_2SO_4
b: Konzentrationstransient der nach Gleichnung 6.3 aus einem Stromstransienten berechnet wurde.

drei Kurven verlaufen annähernd deckungsgleich. Dies kann heißen, daß die Wasserstoffoxidation an der Spitze diffusionslimitiert war und somit der Faradaysche Strom durch die Spitze nur noch von der Wasserstoffkonzentration, der Spitzenfläche und dem Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs abhing. Stellt man Gleichung 2.3 nach der Konzentration um, erhält man folgenden Zusammenhang:

$$c[\text{H}_2] = \frac{I}{2\pi nFD\left(\frac{r^2_{\text{Spitze}}}{\sqrt{\pi Dt}} + r_{\text{Spitze}}\right)} \tag{6.3}$$

Hiermit wurde ein Stromtransient in einen zeitlichen Verlauf der Wasserstoffkonzentration umgerechnet, die notwendig wäre um den beobachteten Strom zu erklären, wenn man Diffusionslimitierung annimmt. In Abbildung 6.5b ist ein nach Gleichung 6.3 umgerechneter Transient dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß diese berechnete Konzentration nicht im gesamten Elektrolyt vorzufinden sein muß. Wenn ein Partikel soviel Wasserstoff in 0,1 s erzeugt, um in der gesamten Zelle (100 μl) zu einer H_2–Konzentration von 0,2 mM zu führen, müßte ein mittlerer Strom von 3,8 mA fließen. An der Probe konnte jedoch kaum ein Erhöhung (bis auf die Umladung der Doppelschicht) des Strom während des Potentialpulses festgestellt werden. Mit dem Diffusionskoeffizienten für den molekularen Wasserstoff ($5 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^2\,\text{s}^{-1}$ [165]) kann man die Zeit berechnen, die ein Wasserstoffmolekül benötigt um die Distanz zwischen Probe und Spitze (10 nm) zu überwinden, und

findet, daß diese lediglich 20 ns beträgt. Somit würde man erwarten, daß der Transient wesentlich steiler beginnt und innerhalb von wenigen zehn ns einem Sättigungswert entgegen strebt. Um die gemessenen Transienten zu verstehen, wurde daher der Abstand zwischen Spitze und Probe variiert. In Abbildung 6.6a sind fünf Transienten dargestellt, die in unterschiedlichem Abstand $d_{\mathrm{S-P}}$ zwischen Spitze und Probe aufgezeichnet wurden. Für $d_{\mathrm{S-P}} \leq 300\,\mathrm{nm}$ war die Form der Transienten sehr ähnlich, nur der Maximalwert wur-



a b

Abbildung 6.6: a: Stromsignal an der STM–Spitze an einem spitzeninduzierten Pd Cluster auf Au(111) für unterschiedlichen Abstand der Spitze von der Probe. 0,1 M H_2SO_4, $U_{\mathrm{Spitze}} = 0,5\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $U_{\mathrm{WE,Puls}} = -0,22\,\mathrm{V}$ vs. RHE
b: Maximalstrom in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Spitze und Probe.

de mit größerem Abstand kleiner. War die Spitze 2 μm entfernt trat das Strommaximum erst nach dem Pulsende auf. Dies kann jedoch nicht nur durch den längeren Diffusionsweg erklärt werden, da diese Strecke von einem H_2–Molekül in 0,8 ms zurückgelegt wird. In Abbildung 6.6b sind die Strommaxima von sechs Messungen bei unterschiedlichem Abstand zwischen Spitze und Probe $d_{\mathrm{S-P}}$ halblogarithmisch aufgetragen. Dieser Graph zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie eine Annäherungskurve eines elektrochemischen Rastermikroskops (engl.: *scanning electrochemical microscope*, SECM) bei der Annäherung der Sonde an ein leitendes Substrat [166]. Von Selzer *et al.* wurde gezeigt, daß der Faradaysche Strom durch die Sonde des SECMs auch von deren Form abhängt [167]. Daher wurden Transienten verschiedener Spitzen normiert und das Verhalten ab dem Pulsende betrachtet. Hierzu wurden die Messungen an Au(111) durchgeführt, um die Messungen an den verschiedenen Spitzen vergleichen zu können. Die Parameter waren jeweils: $U_{\mathrm{Spitze}} = 0,45\,\mathrm{V}$, $U_{\mathrm{WE,Puls}} = -0,25\,\mathrm{V}$ und $d_{\mathrm{S-P}} = 10\,\mathrm{nm}$. In Abbildung 6.7 sind drei typische, normierte Transienten dargestellt. Während des Pulses unterschieden sich die nor-

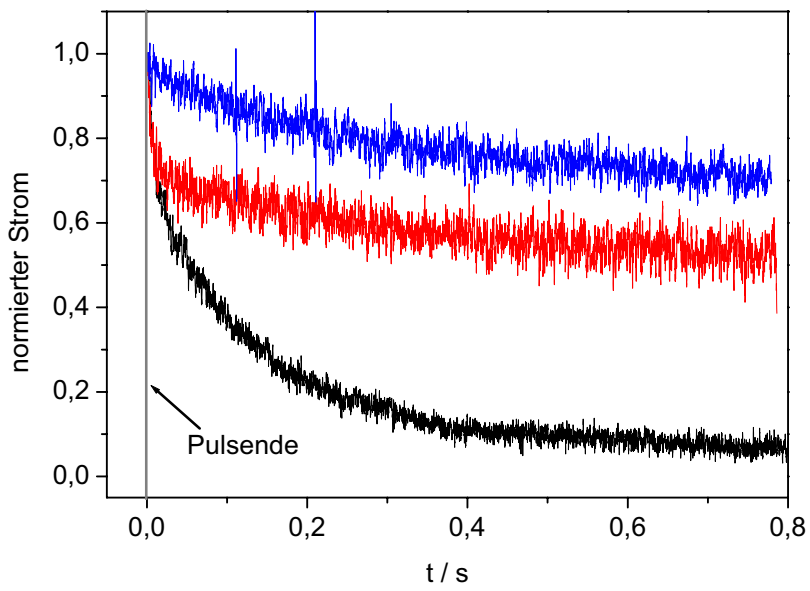


Abbildung 6.7: Normierte Transienten ab dem Pulsende von verschiedenen Spitzen aus Messungen an reinem Au(111) in 0,1 M H_2SO_4.

mierten Transienten aufgrund der Normierung nicht. Nach dem Pulsende unterschieden sich die normierten Signale erheblich, d. h. verschiedene Spitzen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Da sowohl der lineare Signalverlauf während des Pulses, als auch das Verhalten für verschiedene Spitzen nach dem Puls nicht einfach zu erklären sind, wurden Rechnungen durchgeführt, die helfen sollen dies zu verstehen. Im folgenden werden zwei verschiedene Lösungsansätze diskutiert.

6.3 Simulation der Messung

Es wurde sowohl analytisch als auch numerisch versucht, die gemessenen Transienten zu beschreiben. Die ablaufenden Prozesse am Palladiumcluster in der zeitlichen Reihenfolge ihres Auftretens sind:

- Diffusion von H^+ aus dem Elektrolyt zum Palladiumcluster.
- Adsorption des H^+ und Ladungstransfer ($H^+ + e^- \longrightarrow H_{ads}$).
- Oberflächendiffusion von H_{ads}.
- Rekombination und Physisorption von $H_{2,ads}$.

- Desorption des Wasserstoffsmoleküls.
- Wegdiffusion des H_2 in den Elektrolyt.

Die Prozesse an der Spitze sind:

- Diffusion von H_2 aus dem Elektrolyt zur Spitze.
- Physisorption des Wasserstoffs.
- Dissoziation des H_2 und Bildung von atomar adsorbierten Wasserstoff H_{ads}.
- Ladungstransfer ($H_{ads} \longrightarrow H^+ + e^-$).
- Desorption des H^+.
- Diffusion von H^+ in den Elektrolyt.

Analytischer Ansatz: Der erste Lösungsansatz beinhaltet einige Vereinfachungen. Zum einen wurde die Diffusion der Edukte und Produkte vernachlässigt. Die Diffusion des H_2 vom Cluster in den Elektrolyt führt zu einer räumlich inhomogenen Konzentrationsverteilung von H_2 im Elektrolyt, die sich als Funktion der Zeit ändert. Im Mittel entfernen sich die Teilchen dabei $l_{\text{Diffu.}} = \sqrt{Dt}$ vom Cluster weg (siehe Anhang A). Als Näherung wurde angenommen, daß in dem durch $l_{\text{Diffu.}}$ definierten Volumen V_{eff} die Wasserstoffkonzentration homogen sei, da Wasserstoff in einer typischen Pulsdauer von 0,1 s $l_{\text{Diffu.}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ cm weit diffundiert und sowohl $d_{\text{S-P}} = 10$ nm als auch der Radius der Spitze $r_{\text{Spitze}} \approx 180$ nm klein gegenüber $l_{\text{Diffu.}}$ sind. Es wurden nun zwei Gleichungen für die Reaktion an dem Cluster und der Spitze aufgestellt. V_{eff} kommt dabei die Bedeutung eines Speichers für den erzeugten Wasserstoffs zu. Die zeitliche Änderung der Konzentration von H^+ bzw. H_2 ist proportional zur Konzentration von H^+ bzw. H_2 und auch zur Reaktionsrate sowie zur Fläche an der die Reaktion stattfindet. Die zeitliche Änderung ist jedoch umgekehrt proportional zu V_{eff}, da in einem großen Volumen sich eine Änderung der Teilchenzahl weniger stark auf die Konzentration auswirkt als in einem kleinen Volumen. Des weiteren wurden die Ratenkoeffizienten aller Teilschritte der Reaktion und Rückreaktion in jeweils einem Ratenkoeffizienten zusammengefasst. Die Bilanzgleichungen und deren Lösung lauten:

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{H}^+}}{\mathrm{d}t} = -\frac{A_{\mathrm{Pd}} k_{\mathrm{Pd}}}{V_{\text{eff}}} N_{\mathrm{H}^+} \tag{6.4}$$

$$\Longrightarrow N_{\mathrm{H}^+} = N_{0,\mathrm{H}^+} \cdot \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Pd}} k_{\mathrm{Pd}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right) \tag{6.5}$$

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{H}^+}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{H}_2}}{\mathrm{d}t} \tag{6.6}$$

$$\Longrightarrow N_{\mathrm{H}_2} = \frac{1}{2} N_{0,\mathrm{H}^+}\left(1 - \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Pd}} k_{\mathrm{Pd}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right)\right) \tag{6.7}$$

Dabei ist N_{H^+} die Zahl der H^+–Ionen, N_{H_2} die Zahl der H_2–Moleküle, A_{Pd} die Fläche des Palladiumclusters, k_{Pd} der Ratenkoeffizient für die Wasserstoffreduktion an einem Palladiumcluster und V_{eff} das durch die Diffusionslänge $l_{\mathrm{Diffu.}}$ definierte Volumen. Gleichung 6.7 gibt die Konzentration des erzeugten H_2 als Funktion der Zeit an. Für die Oxidation des Wasserstoffs an der Spitze wurde folgende Differentialgleichung aufgestellt und gelöst:

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{H}_2}}{\mathrm{d}t} = -\frac{A_{\mathrm{Sp}} k_{\mathrm{Sp}}}{V_{\mathrm{eff}}} N_{\mathrm{H}_2} \tag{6.8}$$

$$\Longrightarrow N^*_{\mathrm{H}_2} = N_{0,\mathrm{H}_2} \cdot \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Sp}} k_{\mathrm{Sp}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right) \tag{6.9}$$

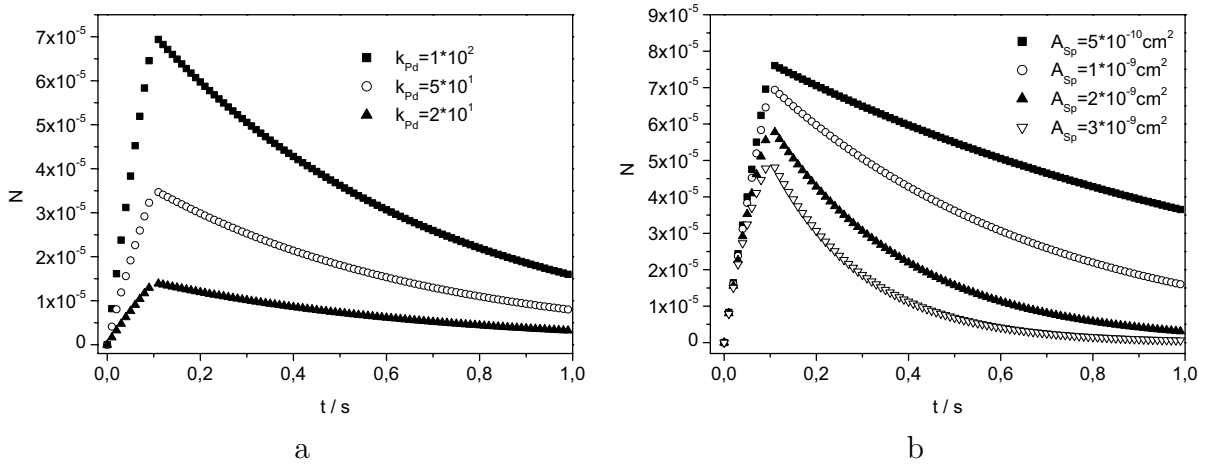
Dabei ist $N^*_{\mathrm{H}_2}$ die Zahl der Wasserstoffmoleküle, die an der Spitze oxidiert werden, A_{Sp} die Fläche der Spitze und k_{Sp} der Ratenkoeffizient für die Wasserstoffoxidation an der Spitze. Setzt man Gleichung 6.7 in Gleichung 6.9 ein erhält man für $0 \leq t \leq t_{\mathrm{Puls}}$:

$$N^*_{\mathrm{H}_2} = \frac{1}{2} N_{0,\mathrm{H}^+}\left(1 - \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Pd}} k_{\mathrm{Pd}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right)\right) \cdot \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Sp}} k_{\mathrm{Sp}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right), \tag{6.10}$$

wobei t_{Puls} die Pulsdauer ist. Für $t > t_{\mathrm{Puls}}$ erhält man:

$$N^*_{\mathrm{H}_2} = \frac{1}{2} N_{0,\mathrm{H}^+}\left(1 - \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Pd}} k_{\mathrm{Pd}}}{V_{\mathrm{eff}}} t_{\mathrm{Puls}}\right)\right) \cdot \exp\left(-\frac{A_{\mathrm{Sp}} k_{\mathrm{Sp}}}{V_{\mathrm{eff}}} t\right) \tag{6.11}$$

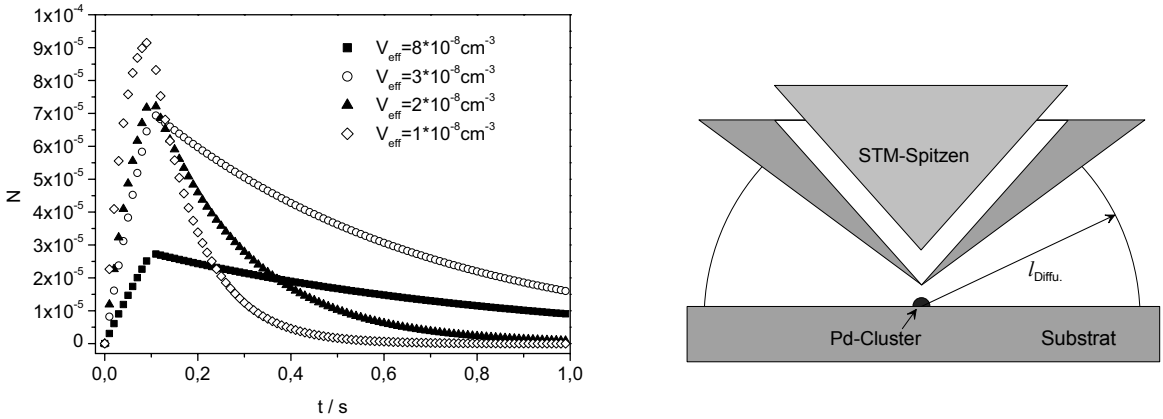
In diese Gleichungen wurden experimentell ermittelten Daten eingesetzt und variiert: $A_{\mathrm{Pd}} = 5 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ aus STM–Aufnahmen, $A_{\mathrm{Sp}} = 2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$ (siehe Kap. 2.2.3), $V_{\mathrm{eff}} = 2,4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-3}$ wurde aus der Diffusionslänge $l_{\mathrm{Diffu.}} = 2,2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}$ berechnet und ein erstmal willkürlich gewähltes $k_{\mathrm{Pd}} = 1 \cdot 10^2\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$. Des weiteren wurde $k_{\mathrm{Sp}} = 1 \cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$ eingesetzt. Der preexponentielle Faktor ist dabei der Ratenkoeffizient der Wasserstoffoxidation an polykristallinen Platin (aus [68]) und im Argument der Exponentialfunktion wurde $\alpha = 0,5$ und $\eta = 0,4\,\mathrm{V}$ gesetzt. Mit $N_{0,\mathrm{H}^+} = 1$ wurden die Graphen in Abbildung 6.8 und 6.9 gezeichnet. In Abbildung 6.8a ist $N^*_{\mathrm{H}_2}$ für verschiedene Ratenkoeffizienten an dem Palladiumcluster gezeigt. Die Graphen zeigen qualitativ eine gute



a b

Abbildung 6.8: a: drei Graphen von $N^*_{\mathrm{H}_2}(t)$ für verschiedene k_{Pd}. $A_{\mathrm{Pd}} = 5 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$, $A_{\mathrm{Sp}} = 2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$, $k_{\mathrm{Sp}} = 50\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$ und $V_{\mathrm{eff}} = 2,4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-3}$.
b: vier Graphen von $N^*_{\mathrm{H}_2}(t)$ für verschiedene A_{Sp}. $A_{\mathrm{Pd}} = 5 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$, $k_{\mathrm{Pd}} = 100\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$, $k_{\mathrm{Sp}} = 50\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$ und $V_{\mathrm{eff}} = 2,4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-3}$.

Übereinstimmung mit den Messungen in Abbildung 6.3b, d. h. mit den Bilanzgleichungen kann qualitativ die Potentialabhänigkeit der Transienten beschrieben werden. In Abbildung 6.8b ist $N^*_{\mathrm{H}_2}$ für verschiedene Spitzenflächen gezeigt. Diese Graphen geben für $t > t_{\mathrm{Puls}}$ die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 6.7 wieder. Damit ist gezeigt, daß die Spitze die Messung wesentlich beeinflusst. In Abbildung 6.9a wurde das effektive Volumen variiert und man erkennt auch hier einen deutlichen Einfluß. Das bedeutet, daß die Diffusion nicht vernachlässigt werden darf. Die Abhängigkeit des gerechneten Transienten von V_{eff} macht deutlich, daß die Näherung einer homogenen Konzentration in einem zeitunabhängigen Volumen ungeeignet ist, um die Messungen vollständig zu beschreiben. Ebenso muß die Form der Spitze berücksichtigt werden, die das effektive Volumen, wie in Abbildung 6.9b schematisch dargestellt ist, beeinflußt, indem sie den halbkugelförmigen Diffusionsraum beschneidet. Dies sollte auch die Abstandsabhängigkeit der Transienten beeinflussen. Jedoch ist in Abbildung 6.6a zu sehen, daß experimentell gemessene Transienten für verschiedene Abstände kaum verschiedene Transientenformen aufweisen. Dies ist ein Indiz für einen Einfluß der Diffusion auf das Meßsignal und zeigt, daß dieses einfache Modell die Messungen nur teilweise beschreiben kann. Dennoch gibt das Modell die Messung, mit Einschränkungen, auch quantitativ wieder. In Abbildung 6.10 sind ein gemessener und ein berechneter Stromtransient dargestellt. Das effektive Volumen mußte größer gewählt werden als in der zu Beginn erwähnten Annahme. $V_{\mathrm{eff}} = 7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-3}$ entspricht einer Diffusionszeit von 0,21 s und ist somit 5% länger als der Puls. Die ange-



a b

Abbildung 6.9: a: vier Graphen von $N^*_{\mathrm{H_2}}(t)$ für verschiedene V_{eff}. $A_{\mathrm{Pd}} = 5 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$, $A_{\mathrm{Sp}} = 2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$, $k_{\mathrm{Pd}} = 100\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$ und $k_{\mathrm{Sp}} = 50\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$.
b: Illustration zur Begrenzung des effektiven Volumens durch die STM–Spitze. Eine weniger spitze Spitze verkleinert V_{eff} und ein größerer Abstand der Spitze zur Probe führt zu einem größeren Volumen.

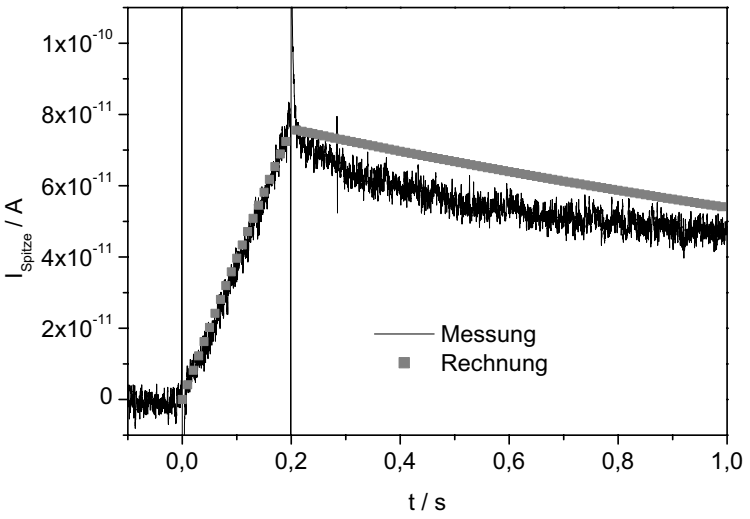


Abbildung 6.10: Vergleich zwischen simulierten (■) und gemessenen (schwarze Linie) Stromtransient an der Spitze.
Parameter der Simulation: $A_{\mathrm{Pd}} = 2 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm}^2$, $A_{\mathrm{Sp}} = 1 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^2$, $V_{\mathrm{eff}} = 7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{-3}$, $k_{\mathrm{Pd}} = 0,5\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$, $k_{\mathrm{Sp}} = 30\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$.
Bedingungen der Messung: $U_{\mathrm{WE}} = -0,1\,\mathrm{V}$, $U_{\mathrm{Sp}} = 0,4\,\mathrm{V}$, $d_{\mathrm{S--P}} = 10\,\mathrm{nm}$, Clusteroberfläche= $2 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm}^2$.

gebenen Ratenkoeffizienten müssen noch durch den Exponentialterm[8] der Butler–Volmer Gleichung geteilt werden, um sie mit Literaturwerten vergleichen zu können. Dabei findet man, daß $k^0_{\mathrm{Sp}} = 5,5 \cdot 10^{-6} \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$ ca. 40% kleiner ist als der Literaturwert an polykristallinen Platin [115, S. 440]. Dagegen ist $k^0_{\mathrm{Pd}} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{s}}$ ca. zwei Größenordnungen größer als der Literaturwert für polykristallines Palladium [115, S. 440]. Dies würde bedeuten man könnte direkt aus dem Stromtransient eine erhöhte Reaktivität an einem einzelnen Palladiumcluster eindeutig nachweisen, wenn das Modell mit den gemachten Näherungen alle Eigenschaften der gemessenen Transienten beschreiben würde.

Numerischer Ansatz: Nachdem gezeigt wurde, daß die Meßergebnisse nicht vollständig durch zwei einfache Ratengleichungen beschrieben werden, wurde die Diffusion der Edukte und Produkte mit berücksichtigt. Die Geometrie des Problems (Cluster und Spitze) läßt jedoch keine analytische Lösung der Diffusionsgleichung (partielle Differentialgleichung 2. Ordnung) zu, so daß versucht wurde, die Transienten durch numerische Rechnungen zu simulieren. Da keine kommerzielle Software zur Lösung von Differentialgleichungen zur Verfügung stand, wurde diese in *Pascal* selbst programmiert. Hierzu wurde die Orts- und Zeitkoordinate in kleine, dem Problem angemessene, Stücke geteilt. In Abbildung 6.11 ist schematisch das Gitter zur Diskretisierung des Orts- und Zeitraums gezeigt, wobei hier nur eine Ortskoordinate betrachtet wird. Um die neue Konzentration

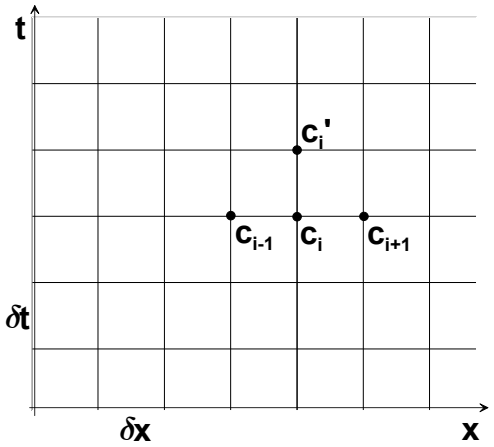


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Gitters zur Diskretisierung des Orts-und Zeitraums.

c_{i}' am Ort i nach dem Zeitschritt δt zu berechnen, wird nicht nur von der alten Konzentration c_{i} am Ort i ausgegangen, sondern die Konzentration an den direkt benachbarten

[8] An der Spitze $\eta = 0,4\,\mathrm{V}$ und $\eta = 0,1\,\mathrm{V}$ am Palladiumcluster

Orten i-1 und i+1 mit berücksichtigt. Die folgenden Gleichungen zeigen den Weg von der Diffusionsgleichung zu einem Ausdruck für $c_{\mathrm{i}}^{'}$ in einer Dimension.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \tag{6.12}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{c_{\mathrm{i}}^{'} - c_{\mathrm{i}}}{\delta t} \tag{6.13}$$

$$\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\delta x^2}\left(c_{\mathrm{i}-1} - 2c_{\mathrm{i}} + c_{\mathrm{i}+1}\right) \tag{6.14}$$

$$c_{\mathrm{i}}^{'} = c_{\mathrm{i}} + \frac{D\delta t}{\delta x^2}\left(c_{\mathrm{i}-1} - 2c_{\mathrm{i}} + c_{\mathrm{i}+1}\right) \tag{6.15}$$

Damit eine auf diesem Verfahren beruhende Simulation verlässliche Werte liefert, muß gelten: $\frac{D\delta t}{\delta x^2} \leq \frac{1}{2}$ [168]. Spitze und Cluster wurden rotationssymmetrisch zur z–Achse (Normale der Substratoberfläche) angenommen. Dadurch wird das System auf zwei Ortskoordinaten reduziert und man kann das System in Zylinderkoordinaten beschreiben, wenn die Spitze und die Probe als planare Scheiben angenommen werden. Hierdurch wird das Stabilitätskriterium zu:

$$\frac{D\delta t}{\delta z^2 + \delta r^2} \leq \frac{1}{2} \tag{6.16}$$

Die Größe der Clusters (1 nm bis 10 nm) und der geringe Abstand zwischen Spitze und Cluster $d_{\mathrm{S-P}} = 10\,\mathrm{nm}$ machen es erforderlich, δz und δz sehr klein zu wählen. Teilt man den Raum in z–Richtung zwischen Spitze und Cluster in 10 Teile ($\delta z = 1\,\mathrm{nm}$), wählt $\delta r = 3\,\mathrm{nm}$ und rechnet mit einem Diffusionskoeffizient für Wasserstoff von $5 \cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}}$, wird $\delta t \leq 9 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{s}$ ebenfalls sehr klein. Soll die Simulation einen 0,9 s langen Transienten berechnen, wären hierfür $1 \cdot 10^{10}$ Zeitschritte notwendig. Damit man die Anzahl der Ortsschritte in radialer Richtung klein wählen kann und dabei trotzdem einen realistischen Raum betrachtet, wurde durch eine Koordinatentransformation ein Gitter mit exponentiell ansteigendem Gitterpunktabstand gebildet. Mit einem in z–Richtung 1 nm großen Inkrement (10 Ortsschritte) und 17 Ortsschritten (6 mm Durchmesser des berechneten Zylinders) in radialer Richtung konnte, mit dem zur Verfügung stehenden Rechner[9], in vier Tagen nur ein 20 ms langes Signal simuliert werden. Da man jedoch eine Simulation mehrmals mit unterschiedlichen Parametern durchführen muß, um die richtigen Parameter zu finden, erschien es sinnlos diesen Weg weiter zu verfolgen. Es gibt Softwarepakete, die sowohl den Zeitschritt als auch die Ortsschritte während der Simulation dynamisch an

[9] PC mit Athlon 1200 MHz.

das Problem anpassen und somit die Rechenzeit optimieren. Damit kann man vermutlich die Simulationen in vernünftiger Zeit durchführen.

Es wurde gezeigt, daß der analytische Ansatz geeignet war, die Meßergebnisse teilweise zu beschreiben. Dabei diente ein begrenztes Elektrolytvolumen als Speicher für den gebildeten Wasserstoff und es existierte nur die Spitze als Senke für den Wasserstoff. Die Diffusion in den Elektrolyt von der Spitze weg wurde vernachlässigt und diese Einschränkung ist, nach der Näherung einer homogen Konzentration in einem begrenzten Volumen, auch die größte Unzulänglichkeit des vorgestellten Modells. Trotzdem konnte gezeigt werden, daß die Steigung der Transienten bis zum Pulsende proportional zur Reaktionsrate am Cluster ist. Des weiteren wurde gezeigt, daß die Spitze einen schwer quantifizierbaren Einfluß auf die Messung hat, da die Spitze nicht hinreichend genau charakterisiert werden kann. Der Signalverlauf nach dem Puls hängt nur von den Eigenschaften der Spitze ab. Betrachtet man das Stromsignal an der Spitze nur während des Potentialpulses an der Probe, gestattet die Methode jedoch einen Vergleich zwischen verschiedenen Clustern und man kann erstmals die Reaktivität einzelner Partikel vergleichen. Im folgenden werden Messungen an verschiedenen spitzeninduzierten Palladiumclustern vorgestellt.

6.4 Reakivitätsmessungen an einzelnen Palladiumpartikeln

Es wurde gezeigt, daß die vorgestellte Methode einen Vergleich zwischen gemessenen Signalen für unterschiedliche Reaktionsraten an den Palladiumpartikeln zuläßt. Dabei wird die Reaktionsrate vom Überpotential und den Eigenschaften des Clusters bestimmt. Zum Vergleich der Daten wurde für die Dauer des Potentialpulses an der Probe das Stromsignal an der Spitze integriert und diese berechnete Ladung durch die Pulsdauer geteilt und somit ein mittlerer Strom berechnet. Das Signal nach dem Pulsende wurde aus den angeführten Gründen nicht berücksichtigt (siehe Kap. 6.3). Diese Näherung führt zu einer unteren Grenze des tatsächlichen Signals, da die Diffusion des Reaktionsprodukts in den Elektrolyt nicht berücksichtigt wird. Präzise Werte würden man erhalten, wenn man ein geeignetes Modell an jeden Transienten anfiten könnte.

Durch Auswertung der Signale für verschiedene Pulshöhen ist es möglich Stromdichte-Spannungskennlinien der HER für die spitzeninduzierten Palladiumcluster zu messen. Zur Berechnung der Stromdichte wurde der mittlere Strom während des Pulses durch die Fläche der Cluster geteilt, wobei diese aus STM–Aufnahmen ermittelt wurden. Hierzu wurde angenommen, daß die Cluster Kugelabschnitte darstellten. Mit der Höhe der

Cluster und dem Durchmesser konnte somit die Oberfläche der Cluster berechnet werden. Zwischen jedem Potentialpuls wurde eine STM–Aufnahme gemacht, um eine Veränderung der Struktur beobachten zu können. Im Folgenden werden die spitzeninduzierten Cluster vorgestellt, an denen Reaktivitätsmessungen durchgeführt wurden.

In Abbildung 6.12 sind Profile zweier untersuchter Cluster dargestellt. Im ersten Bei-

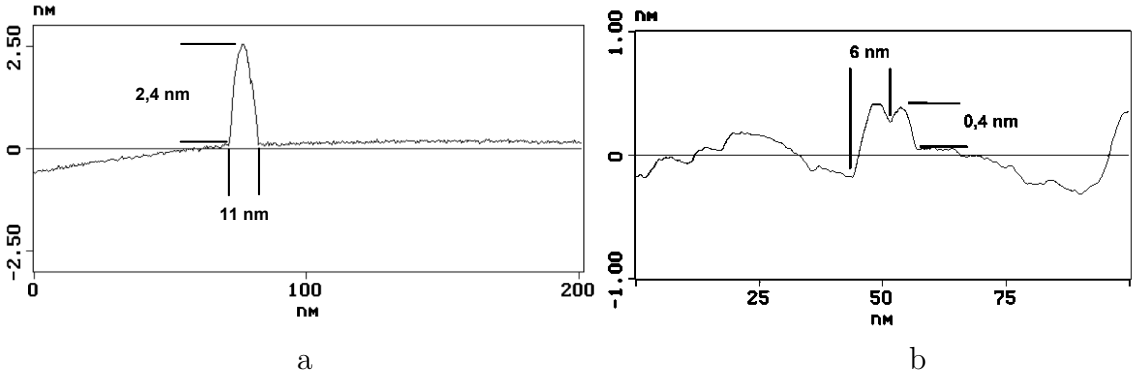


Abbildung 6.12: Profillinien spitzeninduzierter Pd–Cluster auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. a: drei Partikel mit jeweils ca. 6 nm Durchmesser und 0,4 nm bis 0,5 nm Höhe. $U_{\mathrm{WE}} = 0,5\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 0,9\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 0,1\,\mathrm{V}$. b: ein Pd–Cluster mit einer Höhe von 2,4 nm und ∅ ca. 11 nm, $U_{\mathrm{WE}} = 0,45\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 0,1\,\mathrm{V}$.

spiel ist ein Partikel gezeigt, das 2,4 nm hoch ist und mit einem Durchmesser von 11 nm abgebildet wurde. In Abbildung 6.12b ist die Profillinie durch zwei von drei Clustern dargestellt, die durch eine Spitzenannäherung entstanden sind und die sehr nah zusammen liegen. Es wurde jeweils ein Durchmesser von ca. 6 nm gemessen. Die Cluster sind 0,4 nm bis 0,5 nm hoch. In Abbildung 6.13 sind EC–STM–Aufnahmen zweier weiterer untersuchter Cluster gezeigt. Links ist der größte untersuchte Cluster dargestellt. Dieser ist 2,5 nm hoch und der Durchmesser beträgt ca. 13 nm. Im rechten Bild ist ein 1,5 nm hoher Cluster abgebildet der 10 nm im Durchmesser misst. Eine besondere Stellung nimmt der in Abbildung 6.14 dargestellte Cluster ein. Hier sind drei EC–STM Aufnahmen dieses Clusters zu verschiedenen Zeitpunkten abgebildet. Zu Beginn ist der Cluster 1,1 nm hoch und besitzt an der Basis einen Durchmesser von ca. 14 nm (linkes Bild in Abbildung 6.14). Nach 14 nm ist ein Teil des Clusters zerlaufen. Es ist im mittleren Bild ein Cluster am Rand einer monoatomar hohen Insel zu sehen, dessen Gesamthöhe 0,71 nm beträgt. Das gesamte Objekt hat einen Durchmesser von ca. 21 nm und der Cluster von nur noch 8,5 nm. Im linken Bild ist das Objekt 32 min nach der Generierung dargestellt. Der Cluster am Rand der Insel ist unwesentlich kleiner geworden. Er ist nun 0,69 nm hoch und besitzt einen Durchmesser von 8 nm, während die Insel schmäler (16 nm) und länger

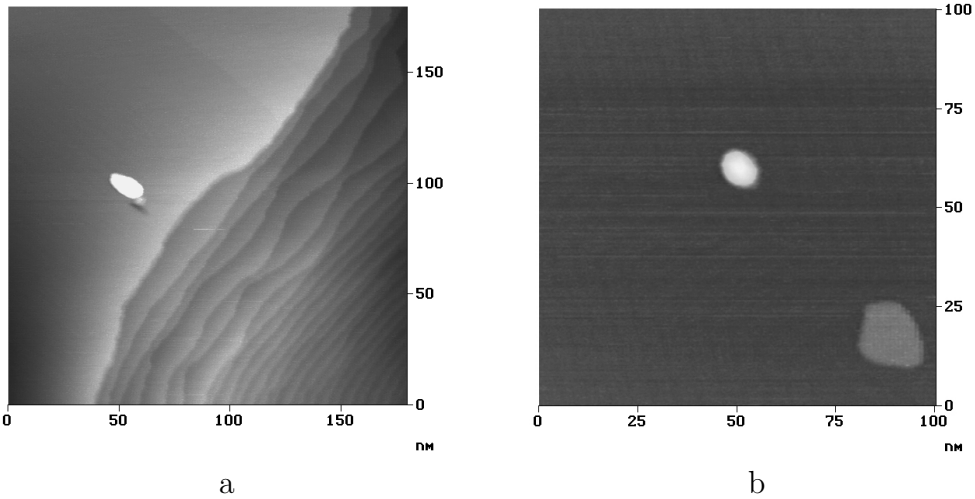


Abbildung 6.13: EC–STM Aufnahmen spitzeninduzierter Pd–Cluster auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4.
a: Höhe 2,5 nm, ∅ ca. 13 nm, $U_{\mathrm{WE}} = 0,5\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 0,9\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 0,1\,\mathrm{V}$. b: Höhe 1,4 nm, ∅ ca. 9 nm, $U_{\mathrm{WE}} = 0,45\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 1\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 0,1\,\mathrm{V}$.

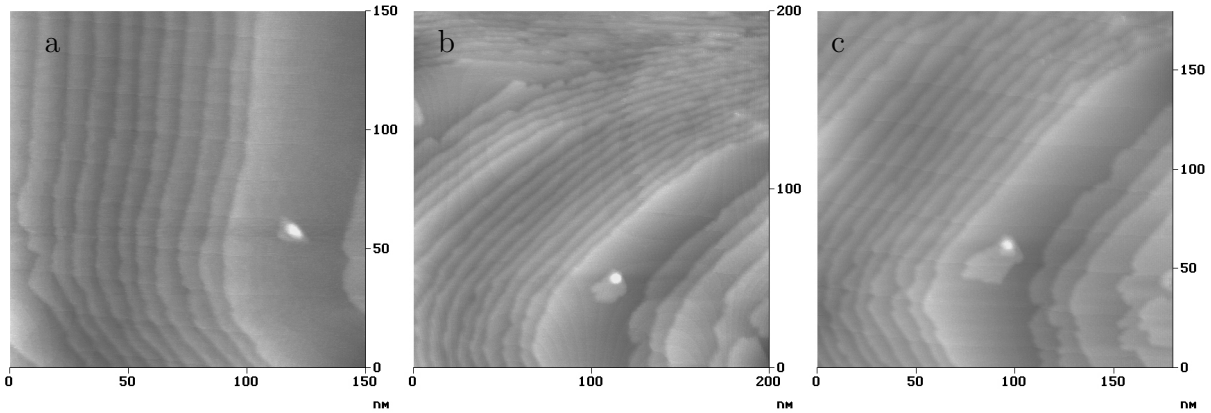


Abbildung 6.14: EC–STM Aufnahmen eines Pd–Clusters auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. a: 2 min, 14 min und 32 min nach der Erzeugung. $U_{\mathrm{WE}} = 0,68\,\mathrm{V}$ vs. RHE, $I_{\mathrm{T}} = 0,9\,\mathrm{nA}$, $U_{\mathrm{T}} = 0,1\,\mathrm{V}$.

wurde (27 nm). An diesen Clustern sowie einem weiteren, der durch einen Potentialpuls auf das Spitzenpotential entstand (siehe Kap. 4.3), wurde die Reaktivität untersucht.

In Abbildung 6.15a sind Ergebnisse der lokalen Reaktivitätsmessungen in Form einer Tafelauftragung dargestellt. Die Stromdichte ist logarithmisch in Abhängigkeit des Potentials an der Probe während des Pulses für sechs verschiedene Partikel aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Stromdichte–Spannungskennlinien auf umso höherem Niveau verlaufen, je kleiner die Cluster sind, d. h. die Reaktivität nimmt mit abnehmender

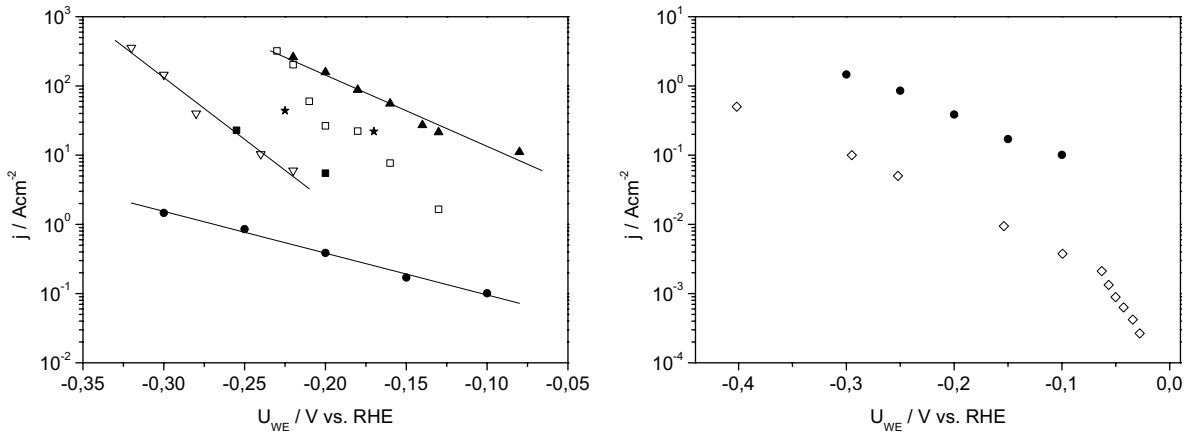


Abbildung 6.15: Logarithmische Auftragung der Stromdichte über das Potential (*Tafelplot*) für die Wasserstofferzeugung an verschiedenen spitzeninduzierten Palladiumclustern auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4.
a: • 10 Höhe und 200 ∅, ■ 2,4 Höhe und 9 ∅, ▽ 2,5 Höhe und 12 ∅, □ zerlaufender Cluster, ⋆ 1,4 Höhe und 8 ∅, ▲ drei 0,5 nm hohe Cluster mit jeweils ca. 6 nm ∅.
b: Vergleich zwischen der Messung (•) an einem Partikel mit 10 nm Höhe und 200 nm ∅ und Literaturdaten (◇) für die HER an polykristallinem Palladium [169].

Clustergröße zu.

An dem 2,5 nm hohen Cluster (▽) wurde eine Tafelsteigung von 56 mV/Decade ermittelt. Die Tafelsteigung der 0,5 nm hohen Partikel (▲) beträgt 97 mV/Decade. Die Steigungen korrespondieren nicht mit denen, die aus verschiedenen, in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen der HER folgen. Eine Steigung von 118 mV/Decade würde bedeuten, daß die Volmerreaktion (Ladungtransfer) der ratenbestimmende Schritt ist, während die Tafelreaktion (Rekombination) als ratenbestimmender Schritt zu 29 mV/Decade führen würde. Im Fall des Heyrowskyschritts ($H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_{2,ads}$) sollte eine Steigung von 39 mV/Decade gemessen werden. Daher kann man annehmen, daß verschiedene Mechanismen parallel auf den Partikeln ablaufen.

Die mit □ gekennzeichneten Daten in Abbildung 6.15a wurden an einem zerlaufenden Cluster (siehe Abb. 6.14) gewonnen, wobei die Datenpunkte bei niedrigem Überpotential noch an dem Cluster in seinem 3–dimensionalen Zustand aufgezeichnet wurden. Bei hohem Überpotential wurden die Daten an dem Cluster im zerlaufenen Zustand aufgezeichnet. Zu hohem Überpotential nähert sich die Stromdichte den Werten der 0,5 nm hohen Cluster an. Dies ist ein Indiz für eine Zunahme der Reaktivität mit niedriger werdender Clusterhöhe. Diese wird in Abschnitt 6.5 weiter diskutiert.

Es wurden keine Fehlerbalken eingezeichnet, da noch kein vollends zufriedenstellendes Modell zur Beschreibung der Messung entwickelt wurde und somit der systematische Fehler schlecht abzuschätzen ist. Des weiteren würde der sehr kleine statistische Fehler von typischerweise 5-10% das Bild einer exakten Messung vermitteln, zudem wurden 11 der 28 Meßpunkte tatsächlich nur aus einem Transienten ermittelt.

In Abbildung 6.15b werden die Daten des 10 nm hohen Partikels (•) Daten aus der Literatur (◇) an polykristallinem Palladium gegenübergestellt [169]. Dabei ist zu beachten, daß die Literaturdaten durch Potentialsprungmessungen an einem ca. 1 cm^2 großen Pd–Blech in 1 M H_2SO_4 gemessen wurden. Die Tafelsteigung der beiden Graphen ist 160 mv/Decade für den 10 nm hohen Partikel und 150 mV/Decade für das Palladiumblech und somit ähnlich, d. h. die Reaktionsmechanismen sind dieselben. Bifone *et al.* berichteten, daß Pd–Cluster mit einem Volumen $> 500\,nm^3$ Bulkeigenschaften zeigen. Da dieses Partikel ein Volumen von ca. $1,5 \cdot 10^5\,nm^3$ besitzt, kann man annehmen, daß dieser große Cluster ebenfalls Bulkeigenschaften zeigt. Die absoluten Werte der Stromdichte kann man nicht vergleichen, da diese mit vollkommen unterschiedlichen Meßmethoden gewonnen wurden. Im Folgenden werden die Meßdaten des 10 nm hohen Partikels als Referenz der Bulkeigenschaften für die STM gestützte Reaktivitätsmessung betrachtet.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Wie in Kapitel 3 und der Literatur gezeigt wurde, können Stufenkanten reaktive Zentren an einkristallinen Oberflächen darstellen. Es erscheint plausibel, daß kleine Cluster gegenüber flachen Elektroden eine erhöhte Reaktivität, bezogen auf die Oberfläche, zeigen, weil die Dichte niederkoordinierter Atome größer ist. Das für die Reaktivität der Cluster relevante Verhältnis der Anzahl der niedrigkoordinierten Atome zur Anzahl aller Oberflächenatome wurde über ein Modell der exakten Form der Cluster bestimmt, da die Cluster nicht in atomarer Auflösung abgebildet wurden. In Abbildung 6.16a ist schematisch der Schnitt durch einen Cluster gezeigt, der drei Atomlagen hoch ist und ein Aspektverhältnis von 1/4 besitzt. Dieses Modell wurde aufgrund der in Kapitel 5 gewonnenen Erkenntnis entwickelt, daß die Clusteratome in Lagen auf dem Substrat angeordnet sind. Mit der gemessenen Höhe und dem Durchmesser der Cluster und diesem Modell wurde das Verhältnis aus der Anzahl der niederkoordinierten Oberflächenatomen $N_{\mathrm{l.c.a}}$ zur Gesamtzahl der Oberflächenatome $N_{\mathrm{t.s.a}}$ berechnet. In Abbildung 6.16b ist die Reaktionsrate bei einem Überpotential von 0,2 V in Abhängigkeit dieses Verhältnisses aufgetragen. Ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der Anzahl niedrigkoordinierter Atome würde zu einem linearen Anwachsen der Reakti-

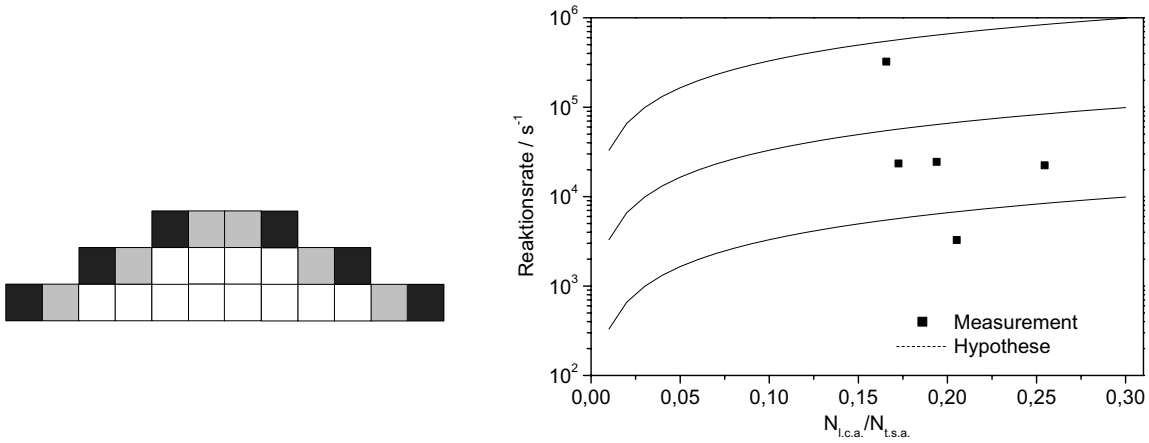


Abbildung 6.16: a: Schematische Darstellung der Geometrie eines Cluster. Schwarz sind die niedrigkoordinierten Oberflächenatome dargestellt, grau die restlichen Oberflächenatome. Die schwarz und grau dargestellten Atome stellen zusammen die Gesamtzahl der Oberflächenatome dar.
b: ■ Reaktionsrate bei einem Überpotential von 0,2 V als Funktion des Verhältnisses von niederkoordinierten zu allen Oberflächenatomen. Ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und niederkoordinierten Atomen würde zu einer der Linie führen. Diese wurden beispielhaft für $3,3 \cdot 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$, $3,3 \cdot 10^5\,\mathrm{s}^{-1}$ und $3,3 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ an den niederkoordinierten Atomen berechnet.

onsrate mit wachsendem Verhältnis $N_{\mathrm{l.c.a}}/N_{\mathrm{t.s.a}}$ führen und somit in einer logarithmischen Auftragung (Abb. 6.16b) zu dem eingezeichneten Funktionsverlauf führen. Dabei wurde eine Reaktionsrate von $3,3 \cdot 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$, $3,3 \cdot 10^5\,\mathrm{s}^{-1}$ und $3,3 \cdot 10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ pro niederkoordiniertem Oberflächenatom eingesetzt. Die experimentellen Daten folgen nicht einer der eingezeichneten oder einer parallelen Linie, somit wird deutlich, daß die gemessene Reaktionsrate unabhängig von $\frac{N_{\mathrm{l.c.a}}}{N_{\mathrm{t.s.a}}}$ ist.

Da niedrigkoordinierte Atome scheinbar keinen Einfluß auf die Reaktivität von spitzeninduzierten Palladiumclustern haben, wurden die Daten in Abhängigkeit der Höhe der Partikel aufgetragen (siehe Abb. 6.17). Zudem ist als weitere x–Achse die Höhe der Cluster in Vielfachen einer Palladiumatomlage ausgedrückt. Auch in dieser Darstellung wurde die Reaktionsrate bei einem Überpotential von 0,2 V eingezeichnet. Dabei zeigt sich, daß die Reaktivität für 2 bis 10 Atomlagen hohe Cluster annähernd exponentiell mit zunehmender Höhe abfällt und die Rate des 10 nm hohen Partikels auf 30% der Rate an dem 2,5 nm hohen Cluster abnimmt. Der Einfluß der Clusterhöhe auf die Reaktivität wird folglich mit zunehmender Höhe kleiner. Werden nur die ersten vier Datenpunkte

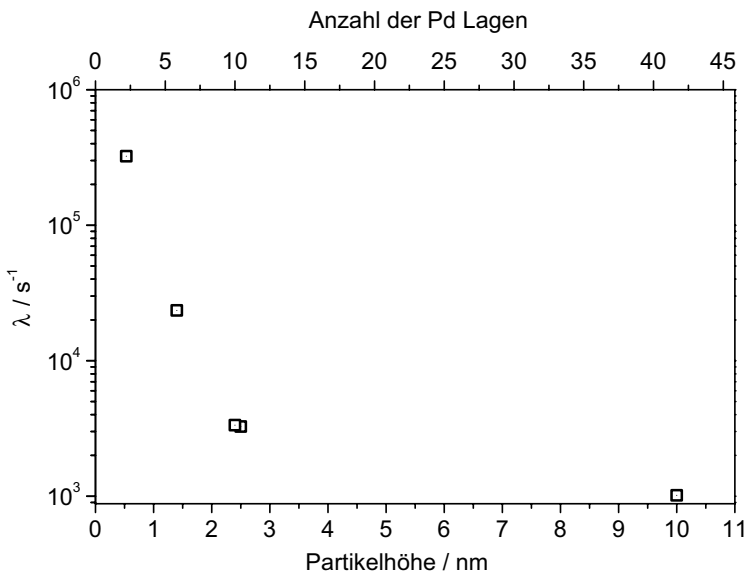


Abbildung 6.17: Reaktionsrate bei einem Überpotential von 0,2 V *versus* Partikelhöhe bzw. Anzahl der Pd–Lagen in den Partikeln.

betrachtet, findet man einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Partikelhöhe (Korrelation $R^2 = 0,99$). In gleicher Weise wurde die Daten in Abhängigkeit vom Partikelvolumen analysiert und eine Korrelation von $R^2 = 0,87$ gefunden. Somit hat die Höhe der Cluster einen größeren Einfluß auf die Reaktivität als das Clustervolumen oder die Anzahl der niederkoordinierten Atome. Das kann bedeuten, daß das Substrat die Eigenschaften der Cluster beeinflußt. Mit zunehmender Clusterhöhe nimmt der Einfluß ab, bis der Cluster Bulkeigenschaften angenommen hat. Im Folgenden werden diese Ergebnisse diskutiert und es wird versucht eine Erklärung für das beobachtete Verhalten zu finden.

Die eben gezeigten Ergebnisse deuten auf einen Einfluß des Substrats auf die Cluster hin. Eine mögliche Erklärung könnte in der unterschiedlichen Austrittsarbeit von Gold und Palladium liegen ($\phi_{\mathrm{Au(111)}} = 5,26\,\mathrm{eV}$ und $\phi_{\mathrm{Pd(111)}} = 5,55\,\mathrm{eV}$ [170]). Bringt man zwei verschiedene Metalle in Kontakt verringert sich die Gesamtenergie wenn Elektronen nahe der Grenzfläche aus dem Metall mit der höheren Fermi–Energie in das Metall mit der niedrigen Fermi–Energie fließen, bis die Fermi–Energien beider Metalle gleich sind. Hierdurch wird das Metall mit der ursprünglich kleineren Fermi–Energie negativ geladen und das andere Metall wird positiv geladen. Diese Potentialdifferenz führt zur sogenannten Kontaktspannung.

$$U_{\mathrm{Au-Pd}} = \frac{\phi_{\mathrm{Au(111)}} - \phi_{\mathrm{Pd(111)}}}{e} = -0,29\,\mathrm{V} \tag{6.17}$$

Im System Gold–Palladium wird sich daher Palladium negativ aufladen (0,29 V) und zu einer negativen Verschiebung des chemischen Potentials führen. In der Literatur wurde mehrfach gezeigt, daß die elektronischen Zustände und somit auch die Austrittsarbeit von geträgerten Clustern von deren Größe und dem Substrat abhängt [1, 2, 171]. Es gibt bisher keine Arbeiten, die die Austrittsarbeit und deren Änderung von Pd–Clustern auf Gold untersuchten und im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht, diese mittels Tunnelspektroskopie zu ermitteln. Jedoch werden sich auch im untersuchten System die elektronischen Zustände mit der Clustergröße ändern. Wie sich die elektronischen Zustände ändern bzw. welchen Einfluß dies auf die Reaktivität hat, kann an diese Stelle leider nicht gesagt werden.

Ein andere Möglichkeit eine erhöhte Reaktivität unter Einbezug des Substrats zu erklären, folgt aus dichtefunktionaltheoretischen Arbeiten. Von Nørskov *et al.* wurde gezeigt, daß die Adsorptionsenergie von Wasserstoff auf einem Metall von der Zustandsdichte im d–Band des Metalls abhängt [172]. Des weiteren konnten sie zeigen, daß der Abstand des d-Bandzentrums vom Ferminiveau als Parameter genügt, um das System hinreichend genau zu beschreiben. Bis auf wenige Ausnahmen kann man vereinfacht sagen, daß die Wasserstoff–Metall Bindung umso stärker ist, je kleiner der Abstand zwischen dem d–Bandzentrum und dem Ferminiveau ist. Dieses Modell ist auch auf Legierungen und Schichtsysteme anwendbar, d. h. es ist möglich das Zentrum des d–Bandes an der Metalloberfläche für eine bzw. mehrere Atomlagen eines Gastmetalls auf einem Wirtsmetall zu berechnen. Hierzu werden *ab initio* Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Die ersten drei Atomlagen Palladium wachsen auf Gold pseudomorph auf, wodurch das Palladiumgitter gedehnt wird [155]. Dieses führt zu einem schmäleren d–Band. Aufgrund der Ladungserhaltung wandert das d–Bandzentrum in Richtung des Ferminiveaus und atomarer Wasserstoff wird stärker gebunden [173]. Die Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs $E_{\mathrm{H,ads}}$ wurde von Nørskov *et al.* für verschiede Pd/Au–Oberflächenlegierungen als auch für 1–3 Monolagen Palladium auf Au(111) berechnet und ein Maximum von $E_{\mathrm{H,ads}}$ für eine Atomlage Palladium auf Au(111) gefunden [174].

Im folgenden wird angenommen, daß der Ladungstransfer ($\mathrm{H}^+ + \mathrm{e}^- \xrightarrow{k_{\mathrm{Lad.}}} \mathrm{H}_{\mathrm{ads}}$) der ratenbestimmende Schritt der Wasserstoffentwicklung ist, und

$$k_{\mathrm{Lad.}} \propto \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{H,ads}}}{k_B T}\right) \tag{6.18}$$

gilt. Dann kann man abschätzen, welcher Zusammenhang zwischen Reaktionsraten und einer Verschiebung des d–Bandes besteht. Mit der berechneten Adsorptionsenergie des Wasserstoffs an Pd(111) wurden diese Daten normiert $\left(\frac{k^i_{\mathrm{Lad.}}}{k^{Pd(111)}_{\mathrm{Lad.}}}\right)$. Nimmt man wei-

terhin an, daß die Messung an dem 10 nm hohen Cluster repräsentativ für die Bulkeigenschaften von Palladium ist, kann man die Messung und die theoretischen Daten qualitativ vergleichen. In Abbildung 6.18 sind die normierten Reaktionsraten aus den dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (DFT) und den Reaktivitätsmessungen gezeigt. Die gezeigten Daten beruhen auf Messungen bei 0,2 V Überspannung. Die Abhängigkeit der Raten

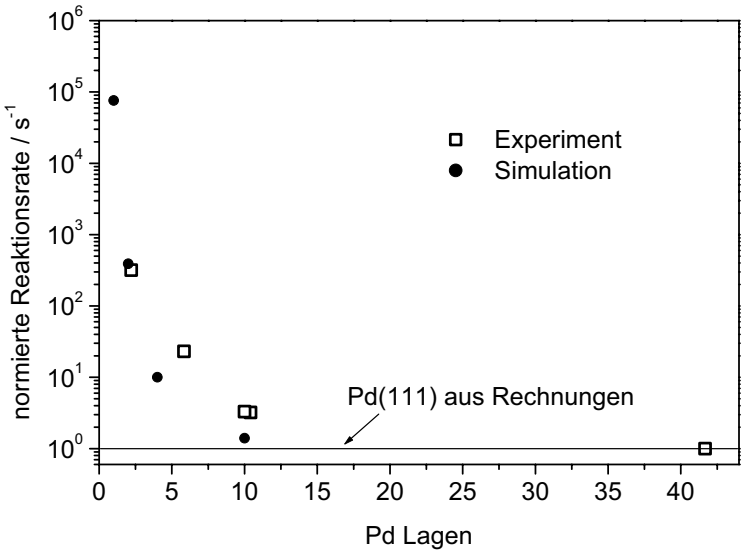


Abbildung 6.18: □ Experimentell bestimmte Reaktionsrate bei einem Überpotential von 0,2 V in Abhängigkeit der Anzahl der Pd–Lagen in den Partikeln, • aus DFT–Rechnungen berechnet [174].

für die Messungen und Rechnungen von der Höhe des Palladiums auf dem Gold zeigen in die gleiche Richtung. Daher scheint es plausibel, daß die Eigenschaften der spitzeninduzierten Cluster vom Substrat abhängen. Wären die Tafelsteigungen der verschiedenen Cluster und des Referenzpartikels gleich, könnte man eine potentialunabhängige normierte Reaktionsrate angegeben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Daher ist ein direkter Vergleich nicht erlaubt, da die DFT–Rechnungen eine atomare Adsorptionsenergie liefern und die Reaktionsrate somit potentialunabhängig ist.

Den eben gezeigten Zusammenhängen liegt die Annahme zugrunde, daß der Ladungstransfer der ratenbestimmende Schritt ist. Die beobachteten Reaktionsraten übersteigen jedoch bei hohem Überpotential bisher in der Literatur [175] angegebene Desorptionsraten um bis zu zwei Größenordnungen (Lit.: $k_{\text{deso.}} \approx 10^3\,\text{s}^{-1}$, Messung: $k_{\text{deso.}} \approx 1 \cdot 10^5\,\text{s}^{-1}$). Daher ist ein Modell erforderlich, daß dieses Problem löst. Zhdanov *et al.* berichteten, daß an geträgerten Katalysatorpartikel adsorbierte Moleküle von diesen auf das Substrat diffundieren können (sogenannter *spill over effect*) und von diesem desorbieren. Eikerling

erweiterte das in Kapitel 6.3 vorgestellte Modell und bezog die Oberflächendiffusion des molekularen Wasserstoffs vom Cluster auf das Substrat, die Oberflächendiffusion auf dem Substrat und die Desorption vom Substrat in seinen Lösungsansatz mit ein [176]. Erste Rechnung deuten an, daß dieser Weg vielversprechend ist, jedoch sind die Untersuchungen noch nicht weit genau fortgeschritten, um sie abschließend zu bewerten.

Es wurden gezeigt, daß es möglich ist Reaktionsraten einzelner Cluster zu messen. Dabei erhält man keine absoluten Werte, da daß entwickelte Modell zwar Teilaspekte der Messung beschreiben kann, jedoch nicht alle. Dennoch eignet sich die entwickelte Methode, um die Reaktivität verschiedener Cluster zu vergleichen. Mit der Annahme, daß ein 10 nm hoher und 200 nm durchmessender Partikel bereits Bulkeigenschaften besitzt, ist es möglich die untersuchten Cluster mit dem Bulk zu vergleichen. Dabei findet man Reaktionsraten, die bis zu zwei Größenordnungen über denen des Bulks liegen. Es gibt Indizien, daß die beobachteten hohen Reaktionsraten durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und Cluster erklärt werden können und qualitativ durch den Einfluß der d–Bandverschiedung auf die Adsorptionsenrgie beschrieben werden .

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Erzeugung, die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften von Metallclustern mit einem elektrochemischen Rastertunnelmikroskop untersucht. Ein für diesen Zweck umgebautes Rastertunnelmikroskop ermöglicht die spitzeninduzierte Generierung von Nanostrukturen und nutzt die Tunnelspitze als elektrochemischen Sensor. Des weiteren wurden elektrochemische Eigenschaften von Platineinkristallen mit deren Topographie korreliert.

Zur Herstellung von nanostrukturierten Elektroden wurden verschiedene Methoden angewandt und variiert. Ziel dieser Untersuchungen war es, Modellelektroden zu präparieren, die sich durch eine geringe Clusterdichte auszeichnen, um eine Wechselwirkung der Cluster untereinander und die Agglomeration von Clustern zu verhindern. Des weiteren sollten sich die generierten Modellelektroden durch eine enge Größenverteilung auszeichnen. Es konnte gezeigt werden, daß während der elektrochemischen Platinabscheidung auf Au(111), die spezifische Adsorption des $PtCl_6^{2-}$–Komplexes zu einer Partikeldichte von mindestens $1 \cdot 10^{11}\,cm^{-2}$ führt. Dabei konnten Platincluster von einer Monolage Höhe bis einige Nanometer Höhe erzeugt werden. Gleichartige Versuche wurden auch auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit durchgeführt, jedoch ist die Haftung der Cluster auf dem HOPG zu schwach, so daß die Partikel von der STM–Spitze verschoben wurden. Um zu verhindern, daß $PtCl_6^{2-}$ auf Gold adsorbiert, wurde versucht die Elektrodenoberfläche vor der Metallabscheidung mittels einer Alkanthiol–SAM zu blockieren und die Defekte in der SAM als Nukleationszentren, für die Metallabscheidung, zu nutzen. In diesen Versuchen wurde gefunden, daß es möglich ist, eine sehr geringe Clusterdichte zu erzielen, wenn man das Goldsubstrat durch eine Chloridbehandlung glättet.

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die spitzeninduzierte Nanostrukturierung, da hierdurch prinzipbedingt einzelne Cluster erzeugt werden können und somit eine gegenseitige Beeinflussung der Partikel ausgeschlossen ist. Wird auf das Potential einer palladiumbeladenen Spitze, ein positiver Potentialpuls aufgeprägt, kann man relativ große einzelne Palladiumpartikel erzeugen ($\varnothing = 150 - 200\,nm$). Es bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten, einen kleinen (Partikelhöhe $< 6\,nm$) Palladiumcluster zu erzeugen. Durch Span-

nungspulse auf die Steuerspannung der z–Piezos lassen sich mit Hilfe einer Platinspitze – reproduzierbar – kleine Löcher in der Substratoberfläche erzeugen. Auf gleiche Weise ist es jedoch möglich, mit einer palladiumbeladenen Spitze einzelne Cluster zu generieren und in Grenzen auch die Größe der Cluster zu steuern. Die Partikeldurchmesser können dabei zwischen $\varnothing = 3\,\mathrm{nm}$ - $20\,\mathrm{nm}$ variiert werden und die Clusterhöhe beträgt zwischen 0,2 nm und 2,6 nm. Damit stehen zwei, sich ergänzende Methoden zur Verfügung, um nanostrukturierte Modellelektroden zu erzeugen. Die Analyse des letztgenannten Strukturierungsprozesses ergab, daß die Spitze über den *jump–to–contact* hinaus ausgelenkt werden mußte, um Cluster zu erzeugen. Im weiteren nimmt die Clustergröße, mit größer werdender Bewegung der Spitze, zu.

Die Untersuchung des Auflösungsprozesses der spitzeninduzierten Palladiumcluster, half die Struktur der Cluster teilweise zu bestimmen, auch ohne atomare Auflösung in den STM–Aufnahmen. Die Atome der spitzeninduzierten Cluster waren in Lagen geordnet. Die Auflösung erfolgte parallel vom Rand jeder Lage. Ungeklärt bleibt die hohe Stabilität der Cluster bei hohem Potential bis über das Oxidationspotential des Substrats hinaus. Eine mögliche Ursache könnte die Legierungsbildung sein. Del Popólo *et al.* zeigten in molekulardynamischen Simulationen, daß spitzeninduzierte Cluster auch Substratatome enthalten können und ihr Anteil mit zunehmender Spitzenauslenkung zunimmt (0-13% Gold in den Partikeln) [160]. Jedoch könnte auch erst während der Oxidations–Reduktionszyklen ein Legierungscluster entstanden sein. Ein Vergleich von oxidierten und nicht oxidierten Clustern zeigt, daß letztere oft weniger stabil waren als gleichgroße Cluster, die Oxidations–Reduktionszyklen durchliefen.

Die Reaktivität der eben beschriebenen Palladiumcluster wurde bezüglich der Wasserstoffreduktion mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode untersucht. Dabei wird die Spitze eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops als Sensor, für den erzeugten molekularen Wasserstoff, genutzt. Es wurden gezeigt, daß es möglich ist, Reaktionsraten einzelner Cluster zu messen. Dabei erhält man keine absoluten Werte, da das entwickelte Modell zwar Teilaspekte der Messung beschreiben kann, jedoch nicht alle und somit die Simulationen nicht exakt an die Meßkurven angefittet werden konnten. Dennoch eignet sich die entwickelte Methode, um die Reaktivität verschiedener Cluster zu vergleichen. Mit der Annahme, daß ein 10 nm hoher und 200 nm durchmessender Partikel bereits Bulkeigenschaften besitzt, ist es möglich, die untersuchten Cluster mit dem Bulk zu vergleichen. Dabei findet man Reaktionsraten, die bis zu zwei Größenordnungen über denen des Bulks liegen. Die Reaktionsraten hängen dabei nicht vom Verhältnis der niederkoordinierten Atome zu den Oberflächenatomen ab, sondern zeigen eine exponentielle Abhängigkeit von der Partikelhöhe. Dies ist ein Indiz für eine Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Clustern und kann qualitativ durch den Einfluß

der d–Bandverschiebung auf die Adsorptionsenergie beschrieben werden. Nørskov *et al.* zeigten, daß das Palladiumgitter von Pd–Monolagen auf Au(111), aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten, gedehnt wird [172]. Mit zunehmender Anzahl von Monolagen nähert sich die Gitterkonstante dem Bulkwert. Das gedehnte Pd–Gitter führt zu einem schmäleren d–Band. Wegen der Ladungserhaltung wird das d–Band zum Ferminiveau verschoben. Dies wiederum führt zu mehr bindenden und weniger antibindenden Zuständen, wodurch die Adsorptionsenergie zunimmt. Auf diesem Konzept basierend, wäre es möglich durch geschickte Wahl von Substrat- und Clustermaterial Katalysatoren zu entwickeln, die vorteilhafte Elektronenzustände besitzen. Dies muß jedoch noch in weiteren Untersuchungen verifiziert werden.

Die Oxidation von CO–Monolagen an Platineinkristallen wurde, im Vergleich zu Arbeiten anderer Gruppen, bei relativ niedrigen Oxidationspotentialen durchgeführt (550 mV - 775 mV vs. RHE). Dies führt zu einer langsamen Oxidation der CO–Adsorbatschicht (10^{-1} s - 10^{4} s) und somit ist ein signifikanter Einfluß der Stufendichte auf die CO–Oxidationskinetik beobachtbar. Die Zeiten bis zum Auftreten der Stromdichtemaxima unterschieden sich um fast zwei Größenordnungen zwischen der Elektrode mit der größten und der mit der niedrigsten, mittleren Stufendichte (Terrassenbreite $\sim$ 140 nm bzw. 2,4 nm). Somit konnte gezeigt werden, daß die Kinetik der CO–Oxidation an (111)–orientierten Platinelektroden eindeutig von der Stufendichte bzw. Terrassenbreite abhängt. Dieses Ergebnis bekräftigt die Theorie, daß die dissoziative Adsorption von Wasser an (111)–orientierten Platineinkristallen bevorzugt an Stufenkanten stattfindet und deshalb die CO–Oxidationskinetik beschleunigt wird. Somit wurden Stufenkanten als sogenannte *active sites* identifiziert. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen an den Palladiumclustern, was verschiedene Gründe haben kann. Zum einen wäre es möglich, daß eine Erhöhung der Adsorptionsenergie an Au–geträgerten Pd–Clustern so stark ist, daß eine erhöhte Reaktivität an niederkoordinierten Atomen durch diese überdeckt wird. Des weiteren ist denkbar, daß eine Reaktivitätserhöhung durch niederkoordinierte Atome nicht auf diese beschränkt ist, sondern auch auf benachbarte Atome wirkt und somit die gewählte Methode zur Berechnung des Verhältnisses von niederkoordinierten Atomen zu Oberflächenatomen zu falschen Ergebnissen führt. Jedoch zeigen DFT–Rechnungen zur CO–Adsorption an Stufenkanten, daß nur die Zustände der Stufenkantenatome von denen der restlichen Oberflächenatome verschieden sind [136]. Dies kann noch nicht abschließend beurteilt werden, da hierzu noch weitere Experimente nötig sind.

Um ein tieferes Verständnis zu erlangen, ist es wichtig, analog zu den gezeigten Untersuchungen, sowohl das Substrat- als auch das Clustermaterial zu variieren, jedoch sollten diese auf der Basis von DFT–Rechnungen gewählt werden. Zum einem helfen solche Messungen die Meßmethode besser zu verstehen, da für verschiedene Substrate der *spillover*

effect, die Oberflächendiffusion und die Desorption verschieden sein wird und somit ein verbessertes Modell zur Beschreibung der Meßkurven entwickelt werden kann. Zum anderen sind derartige Untersuchungen wichtig, um das Konzept von Nørskov *et al.* zu prüfen. Des weiteren ist es sinnvoll Proben mit verschieden dicken Monolagen des Gastmaterials zu präparieren und sowohl die Besetzungsdichte mittels Photoelektronenspektroskopie als auch die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Auch dies wird dazu dienen katalytische Prozesse besser zu verstehen. Es wäre auch hilfreich verschiedene einkristalline Pd/Au–Legierungen elektrochemisch zu untersuchen. Zum einem, als ergänzendes Experiment zu verschiedenen Schichtsystemen. Zum anderen, um die ungeklärte, hohe Stabilität der spitzeninduzierten Palladiumcluster zu verstehen. Für einen weiteren Schritt zu einem exakten Modell der Vorgänge während der lokalen Reaktivitätsmessungen sollten auch Clusterfelder mit unterschiedlichen Clusterabständen untersucht werden, dies hilft, in Verbindung mit verschiedenen Substraten den Einfluß der Oberflächendiffusion des *spillover effect* und der Desorption der Reaktionsprodukte auf die Messung zu klären.

Durch die vorliegende Arbeit wurden viele neue Fragen aufgeworfen, aber auch Antworten gegeben, die deutlich machen, wie schwierig und interessant Untersuchungen auf der Nanometerskala sind. Wir dringen dabei immer weiter vor, in eine Welt, die nie ein Mensch zuvor gesehen hat.

A Diffusion

Die Diffusion von gelöstem Stoffen in wässrigen Elektrolyt wird durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben [68].

$$\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(\vec{r},t)}{\partial r^2} \tag{A.1}$$

Dabei ist $C(\vec{r},t)$ die orts- und zeitabhängige Konzentration des gelösten Stoffes und D der Diffusionskoeffizient. Gleichung A.1 läßt sich in kartesischen Koordinaten ausdrücken. Wobei $C(\vec{r},t)$ zu $C(x,y,z,t)$ wird und im Folgenden nur noch C heißt.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{A.2}$$

Betrachtet man sphärische Cluster ist es sinnvoll, Gleichung A.2 in Polarkoordinaten (r, θ, ϕ) auszudrücken. Mit der Koordinatentransformation:

$$x = r\sin\theta\cos\phi \tag{A.3}$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi \tag{A.4}$$

$$z = r\cos\theta \tag{A.5}$$

erhält man:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(Dr^2\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(D\sin\theta\frac{\partial C}{\partial\theta}\right) + \frac{D}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 C}{\partial\phi^2}\right\} \tag{A.6}$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie des Problems kann man Gleichung A.6 vereinfachen.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(Dr^2\frac{\partial C}{\partial r}\right) \tag{A.7}$$

Diese Differenzialgleichung kann mit Hilfe einer Laplacetransformation gelöst werden. Dies ist in [177] gezeigt, so daß hier nur die Lösung angegeben wird. Die Randbedingungen wurden wie folgt gewählt:

$$t = 0 \qquad r \geq r_0 \qquad C = C_0 \tag{A.8}$$

$$t > 0 \qquad r \to \infty \qquad C = C_0 \tag{A.9}$$

$$t > 0 \qquad r = r_0 \qquad C = 0 \tag{A.10}$$

Somit folgt:

$$C(r,t) = C_0 \left\{ 1 - \frac{r_0}{r} \mathrm{erfc} \left(\frac{r - r_0}{\sqrt{4Dt}} \right) \right\} \tag{A.11}$$

Dabei ist C_0 die Anfangskonzentration, r_0 der Durchmesser einer sphärischen Elektrode und $\mathrm{erfc}(x)$ die komplementäre Errorfunktion. Für diese gilt: $\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x)$. Wobei

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \mathrm{e}^{-\xi^2} d\xi \tag{A.12}$$

gilt. Mit Hilfe von Gleichung A.11 berechnet sich die diffisionslimitierte Grenzstromdichte $j_{\mathrm{diff.-lim.-Kugel}}$ einer sphärischen Elektrode zu:

$$j_{\mathrm{diff.-lim.-Kugel}} = nFDC_0 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D t}} + \frac{1}{r_0} \right) \tag{A.13}$$

Hierbei ist n die Anzahl der Elektroden pro reagierendes Molekül und F die Faradaykonstante (96485 As/mol). Die komplementäre Errorfunktion wurde hierzu durch das erste Glied der Taylorentwicklung ersetzt.

Betrachtet man plane Elektroden, kann man Gleichung A.2 auf eine Raumkoordinate reduzieren und erhält:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{A.14}$$

Mit den Randbedingungen:

$$t = 0 \quad x \geq 0 \quad C = C_0 \tag{A.15}$$

$$t > 0 \quad x \to \infty \quad C = C_0 \tag{A.16}$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad C = 0 \tag{A.17}$$

findet man:

$$C(x,t) = C_0 \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \tag{A.18}$$

Analog zur Lösung in Kugelkoordinaten wurde die diffusionslimitierte Grenzstromdichte der planaren Elektrode berechnet.

$$j_{\mathrm{diff.-lim.-Plan}} = nFDC_0 \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \tag{A.19}$$

Teilt man Gleichung A.13 durch Gleichung A.19 erhält man nach kurzer Umformung:

$$j_{\mathrm{diff.-lim.-Kugel}} = j_{\mathrm{diff.-lim.-Plan}} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi Dt}}{r_0}\right) \tag{A.20}$$

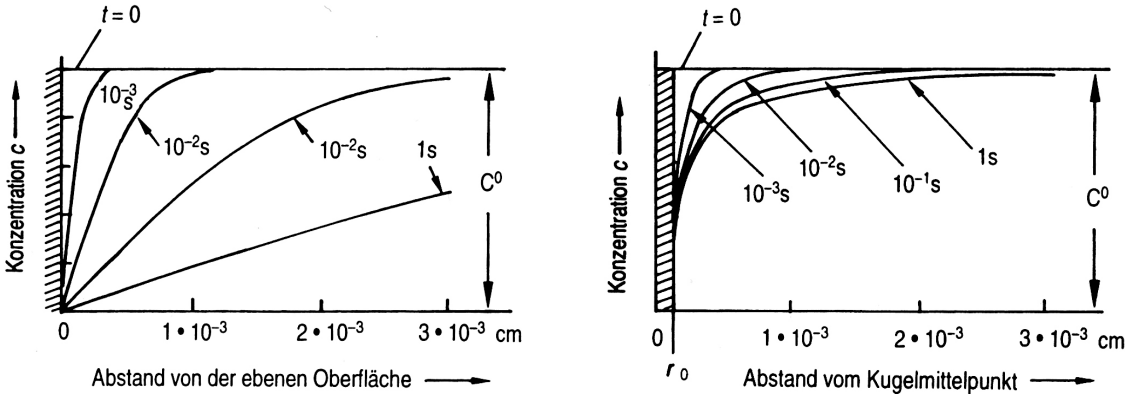


Abbildung A.1: Konzentrationsverlauf vor einer ebenen Elektrode (links) und einer Kugeloberfläche (rechts) in Abhängigkeit des Orts, für verschiedene Zeiten. Kugelradius $r_0 = 10^{-4}$ cm, $D = 10^{-5}\,\mathrm{cm^2 s^{-1}}$, aus [68].

In Gleichung A.20 erkennt man deutlich, daß die Grenzstromdichte einer sphärischen Elektrode für kleiner werdenden Radius immer weiter, im Vergleich zur Grenzstromdichte einer planen Elektrode, anwächst. Ein weiterer Unterschied zeigt sich für $t \to \infty$.

In Gleichung A.13 erkennt man, daß $j_{\text{diff.-lim.-Kugel}}$ gegen einen von Null verschiedenen Wert strebt, $j_{\text{diff.-lim.-Plan}}$ jedoch geht gegen Null. Weiterhin zeigt Gleichung A.20, daß $j_{\text{diff.-lim.-Kugel}} > 2j_{\text{diff.-lim.-Plan}}$ für $\sqrt{\pi D t} > r_0$ gilt. Mit Gleichung A.13 und $t \to \infty$ findet man, daß die diffusionslimitierte Grenzstromdichte an der Oberfläche eines Clusters mit 4 nm Durchmesser $1 \cdot 10^5\,\mathrm{A/cm^2}$ beträgt, wenn man eine Anfangskonzentration von 0,1 Mol/l annimmt und den Diffusionskoeffizient von Protonen in Wasser[1] einsetzt. Typische Stromdichten von elektrochemischen Prozessen sind ca. fünf Größenordnungen kleiner. Somit kann man an einem Nanopartikel ohne Stofftransportlimitierung Elektrodenprozesse studieren. In Abbildung A.1 ist die Konzentration in Abhängigkeit des Ortes zu verschiedenen Zeitpunkten für eine planare (Abb. A.1a) und eine sphärische (Abb. A.1b) Elektrode gezeigt. Die Verarmungszone breitet sich in der Umgebung einer Kugelelektrode nicht so weit in den Elektrolyt aus wie im Fall einer planaren Elektrode.

[1] $9,3 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2/s}$ [115]

B Volumenbestimmung

Mit dem Rastertunnelmikroskop ist es möglich, flache Oberflächen mit hoher lateraler und horizontaler Auflösung abzubilden. Bei der Abbildung von 3–dimensionalen Objekten ist es jedoch notwendig die Geometrie der STM–Spitze zu beachten. Abbildung B.1 zeigt eine Illustration, die verdeutlicht, daß verschiedene Spitzen zu unterschiedlichen Bewegungsbahnen der Spitze führen, jedoch die Höhe der Partikel wird korrekt wiedergegeben. Um die tatsächliche Form eines Clusters auf einer Elekrodenoberfläche zu bestimmen, müßte man die genaue Form der Spitze kennen, da dies jedoch selten möglich ist, werden oft Näherungen für die Spitze angewandt. In der vorliegenden Arbeit wurde zwei Methoden zur Bestimmung des Clustervolumens verwendet.

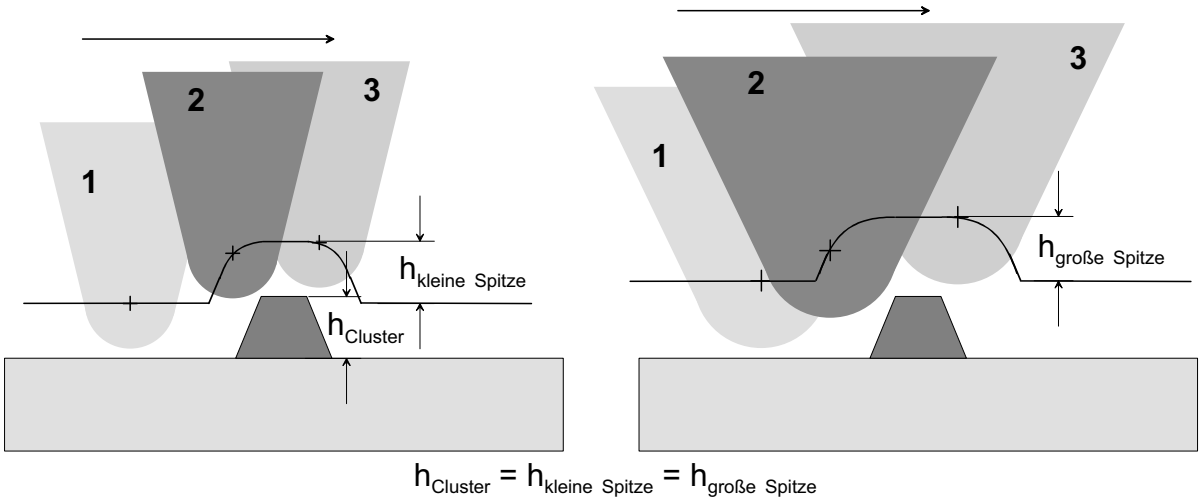


Abbildung B.1: Illustration der Spitzenbewegung über einen Cluster für zwei verschiedene Spitzen eines Rastertunnelmikroskops.

Die einfachste Methode liefert die oberste Grenze des Volumens. Hierzu wurde über alle gemessenen Datenpunkt eines Cluster integriert. Zuerst war es jedoch notwendig den Untergrund von den Originaldaten abzuziehen. Das tatsächliche Volumen eines Clusters wird immer kleiner sein als das auf diesem Weg bestimmte Volumen. In der zweiten

angewandten Methode wird angenommen, die Cluster hätten die Form eines Kegelstumpfes. Hierzu wurde aus der Höhe, dem Durchmesser an der Basis der Clusters und dem Durchmesser an der Spitze der Clusters das Clustervolumen berechnet. Dabei ist die Bestimmung des Durchmesser an der Spitze der Clusters sehr schwierig, bzw. hängt vom Ermessen des Experimentators ab. Abbildung B.2 zeigt, daß die Kegelstumpfnäherung

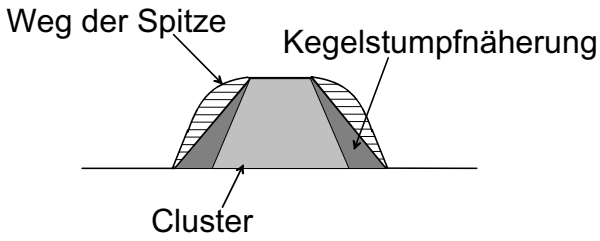


Abbildung B.2: Schematische Darstellung der Näherung zur Berechnung des Clustervolumens.

das tatsächliche Clustervolumen (Hellgrau) überschätzt, jedoch kleiner Werte liefert als die Integration über alle Datenpunkte (schraffierter Bereich + Kegelstumpfnäherung). Es wurden für alle Cluster die Volumina nach beiden Methoden berechnet. Führen beide Methoden zu annähernd dem selben Werten, war die STM–Spitze sehr gut und es ist egal welche Methode man wählt. In diesen Fällen fand man oft ein Aspektverhältnis von 1:4 zwischen Clusterhöhe und Durchmesser an der Basis. Dies kann heißen, daß dies die Gleichgewichtsform der Cluster ist. Schlechte Spitzen (schlechte Abbildungsqualität) führen zu unterschiedlichen Werten, was auch von der schwierigen Bestimmung des Clusterdurchmesser an der Spitze abhängt. Daher wurde in diesen Fällen der Mittelwerte aus den verschieden berechneten Volumina benutzt.

Literaturverzeichnis

[1] K. H. Meiwes-Broer. Work function of metal clusters. *Hyperf. Interact.*, **89**:263, 1994.

[2] A. Bifone, L. Casalis, and R. Riva. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of palladium clusters supported on graphite. *Phys. Rev. B*, **51**:11043, 1995.

[3] M. Watanabe, H. Sei, and P. Stonehart. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *J. Electroanal. Chem.*, **261**:375, 1988.

[4] H. G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Reithmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, and P. Oelhafen. Oxidation–Resistant Gold–55 Clusters. *Science*, **297**:1533, 2002.

[5] C. Hamann and M. Hietschold. *Raster-Tunnel-Mikroskopie.* Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[6] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger. *Scanning Tunneling Microscopy I-III.* Springer Series in Surface Sciences. Springer, Berlin, 1 edition, 1992.

[7] D. A. Bonnell. *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy.* VCH, Weinheim, 1 edition, 1993.

[8] J. G. Simmons. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.*, **34**:1793, 1963.

[9] J. Tersoff and D. R. D.R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **50**:1998, 1983.

[10] J. Tersoff and D. R. D.R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, **31**:805, 1985.

[11] N. Garcia, C. Ocal, and F. Flores. Model theory for scanning tunneling microscopy: application to Au(110)(1x2). *Phys. Rev. Lett.*, **50**:2002, 1984.

[12] N. Garcia, C. Ocal, and F. Flores. Theoretical studies for scanning tunneling microscopy. *Physika B*, **127**:137, 1984.

[13] R. Wiesendanger, in: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, ed. R. Wiesendanger, Cambridge University Press, (1994).

[14] P. K. Hansma and J. Tersoff. Scanning tunneling microscopy. *J. Electroanal. Chem.*, **61**:R1, 1987.

[15] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, and K. H. Besocke. Atomic resolution scanning tunneling microscopy images of Au(111) surfaces in air and polar organic solvents. *J. Chem. Phys.*, **95**:2193, 1991.

[16] M. A. Schneeweiss and D. M. Kolb. Das Rastertunnelmikroskop in der Elektrochemie. *Chemie in unserer Zeit*, **2**:72, 2000.

[17] O.M. Magnussen, *In-situ Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen zu Rekonstruktion, Anionenadsorption und Unterpotentialabscheidung auf Goldelektroden*, Dissertation, Universität Ulm (1993).

[18] A.S. Dakkouri, *Untersuchungen zur Rekonstruktion von und Adsorption organischer Moleküle auf Au(100)- und Au(111)-Elektroden mit Hilfe der in situ Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Universität Ulm (1997).

[19] T. Will, *Untersuchungen zur Kupferabscheidung auf Au(111)-Elektroden: eine in-situ STM Studie*, Dissertation, Universität Ulm (1994).

[20] R.J. Randler, *In-situ STM- und in-situ SXS-Untersuchungen zur elektrochemischen Cu-Abscheidung auf Au(111) und Au(100) und zur Struktur und Dynamik von Cu(111) und Cu(100)*, Dissertation, Universität Ulm (1999).

[21] X. G. Zhang and U. Stimming. The use of time–resolved scanning tunneling microscopy for the determination of microscopic reaction rates. *J. Electroanal. Chem.*, **291**:272, 1990.

[22] D. Henderson and K. Y. Chan. Potential distribution in the solution interface of a scanning tunneling microscope. *J. Electroanal. Chem.*, **330**:395, 1992.

[23] U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb, and T. Will. Metal deposition and dissolution monitored by in situ scanning tunneling microscopy. *J. Power Sources*, **43**:169, 1993.

[24] R. Wiesendanger und H.J. Güntherodt (eds.), Springer-Verlag Berlin (1993) S. Ciraci, *in: Scanning Tunneling Microscopy III*, Springer Series in Surface Sciences Vol. 29.

[25] S. Ciraci and I. P. Batra. Scanning-tunneling microscopy at small tip-to-surface distances. *Phys. Rev. B*, **36**:6194, 1987.

[26] A. Ciraci, S. Baratoff and I. P. Batra. Site–dependent electronic effects, forces and deformations in scanning tunneling microscopy of flat metal surfaces. *Phys. Rev. B*, **42**:7618, 1990.

[27] E. J. van Loenen, D. Dijkkamp, A. J. Hoeven, J. M. Lenssinck, and J. Dieleman. Direct writing in Si with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **55**:1312, 1989.

[28] M. A. McCord and R. F. W. Pease. Scanning tunneling microscope as a micromechanical tool. *Appl. Phys. Lett.*, **50**:569, 1987.

[29] L. Santinacci, T. Djenizian, and P. Schmuki. Nanoscale patterning of Si(100) surfaces by scratching through the native oxide layer using atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **79**:1882, 2001.

[30] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science*, **262**:218, 1993.

[31] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and B. S. Schwartzentruber. Atomic-scale surface modifications using a scanning tunneling microscope. *Nature*, **325**:419, 1987.

[32] I. W. Lyo and Ph. Avouris. Field-induced nanometer - to atomic-scale manipulation of silicon surfaces with the STM. *Science*, **253**:173, 1991.

[33] H. J. Mamin, P. H. Guethner, and D. Rugar. Atomic emission from a gold scanning tunneling–microscope tip. *Phys. Rev. Lett.*, **65**:2418, 1990.

[34] H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner, and D. Rugar. Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**:1398, 1991.

[35] N. Yokoi, S. Ueda, S. Namba, and M. Takai. Change in scanning tunneling microscope (STM) tip shape during nanofabrication. *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**:L129, 1993.

[36] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. Garcia, and V. T. Binh. Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:1852, 1993.

[37] L. Libioulle, Y. Houbion, and J. M. Gilles. Very sharp gold and platinum tips to modify gold surfaces in scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**:1325, 1995.

[38] W. Li, J. A. Virtanen, and M. Penner. Nanometer–scale electrochemical deposition of silver on graphite using a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **60**:1181, 1992.

[39] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki. Tip–induced nanoscale electrochemical deposition of palladium and platinum on an Au(111) electrode surface. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.*, **66**:S457, 1998.

[40] W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner. Nanoscale electrodeposition: A new route to magnetic nanostructures? *J. Appl. Phys.*, **87**:7007, 2000.

[41] S. Hofmann, W. Schindler, and J. Kirschner. Electrodeposition of nanoscale magnetic structures. *Appl. Phys. Lett.*, **73**:3279, 1998.

[42] R. Schuster, V. Kirchner, X. H. Xia, A. M. Bittner, and G. Ertl. Nanoscale Electrochemistry. *Phys. Rev. Lett.*, **80**:5599, 1998.

[43] R. Ullmann, T. Will, and D. M. Kolb. Nanoscale decoration of Au(111) electrodes with Cu clusters by an STM. *Chem. Phys. Lett.*, **209**:238, 1993.

[44] R. Ullmann, T. Will, and D. M. Kolb. Nanostructuring of Electrode Surfaces by Tip–Induced Metal–Deposition. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**:1414, 1995.

[45] R. Ullmann, *Elektrochemische Nanostrukturierung von Metalloberflächen durch „spitzen-induzierte Metallabscheidung“: eine in–situ STM–Studie*, Dissertation, Universität Ulm, (1997).

[46] A. Piednoir, E. Perrot, S. Granjeaud, A. Humbert, C. Chapon, and C. R. Henry. Atomic resolution on small three–dimensional metal clusters by STM. *Surf. Sci.*, **391**:19, 1997.

[47] T. Kizuka. Atomic Process of Point Contact in Gold Studied by Time–Resolved High–Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Electroanal. Chem.*, **81**:4448, 1998.

[48] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton. Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture. *Science*, **248**:454, 1990.

[49] U. Landman and W. D. Luedtke. Nanomechanics and dynamics of tip–substrate interactions. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**:414, 1991.

[50] M. G. Del Popolo, E. P. M. Leiva, and W. Schmickler. On the stability of electrochemically generated nanoclusters - A computer simulation. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **40**:4674, 2001.

[51] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M. P. Zach, and R. M. Penner. Size-selective electrodeposition of meso-scale metal particles: a general method. *Electrochim. Acta*, 47:671, 2001.

[52] M. Paunovic and M. Schlesinger. *Fundamentals of Elektrochemical Deposition.* John Wiley & Sons, New York, 1 edition, 1998.

[53] R. M. Penner. Brownian dynamics simulations of the growth of metal nanocrystal ensembles on electrode surfaces in solution: 2. The effect of deposition rate on particle size dispersion. *J. Phys. Chem. B*, 105:8672, 2001.

[54] J. V. Zoval, R. M. Stiger, P. R. Biernacki, and R. M. Penner. Electrochemical deposition of silver nanocrystallites on the atomically smooth graphite basal plane. *J. Phys. Chem.*, **100**:837, 1996.

[55] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, and R. M. Penner. Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **102**:1166, 1998.

[56] S. Gorer, J. A. Ganske, J. C. Hemminger, and R. M. Penner. Size-selective and epitaxial electrochemical/chemical synthesis of sulfur-passivated cadmium sulfide nanocrystals on graphite. *J. American Chem. Soc.*, 120:9584, 1998.

[57] G. S. Hsiao, M. G. Anderson, S. Gorer, D. Harris, and R. M. Penner. Hybrid electrochemical/chemical synthesis of supported, luminescent semiconductor nanocrystallites with size selectivity: Copper(I)iodide. *J. American Chem. Soc.*, 119:1439, 1997.

[58] R. M. Nyffenegger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, and R. M. Penner. A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and optically intrinsic thin films. *Chemistry of Materials*, 10:1120, 1998.

[59] H. Liu and R. M. Penner. Size-selective electrodeposition of mesoscale metal particles in the uncoupled limit. *J. Phys. Chem. B*, 104:9131, 2000.

[60] A. Harriman, GR. Millward, P. Neta, M. C. Richoux, and J. M. Thomas. Interfacial electron-transfer reactions between platinum colloids and reducing radicals in aqueous-solution. *J. Phys. Chem.*, **92**:1286, 1998.

[61] Y. Nakao and K. Kaeriyama. Adsorption of surfactant-stabilized colloidal noble-metals by ion-exchange resins and their catalytic activity for hydrogenation. *J. Colloid Interface Sci.*, **131**:186, 1984.

[62] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, and W. Unkauf. Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold. *Electrochim. Acta*, **45**:3283, 2000.

[63] J. P. Spatz, A. Roescher, and M. Moller. Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide) films-size and interparticle distance control in monoparticulate films. *Advanced Materials*, **8**:337, 1996.

[64] J. P. Spatz, S. Mossmer, C. Hartmann, M. Moller, T. Herzog, M. Krieger, H. G. Boyen, P. Ziemann, and B. Kabius. Ordered deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films. *Langmuir*, **16**:407, 2000.

[65] U. B. Sleytr, M. Sara, D. Pum, and B. Schuster. Formation of a gold superlattice on a S–layer with square lattice symmetry. *Prog. Surf. Sci.*, **68**:231, 2001.

[66] S. Dieluweit, D. Pum, and U. B. Sleytr. Formation of a gold superlattice on a S–layer with square lattice symmetry. *Supramol. Sci.*, **5**:15, 1998.

[67] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemicty 2.* Plenum, New York, 20 edition, 1970.

[68] C. H. Hamann, A. Hamnett, and W. Vielstich. *Electrochemistry.* Wiley-VCH, Weinheim, 2 edition, 1998.

[69] J. Barber, S. Morin, and B. E. Conway. Specificity of the kinetics of H_2 evolution to the structure of single–crystal Pt surfaces, and the relation between opd und upd H. *J. Electroanal. Chem.*, **446**:125, 1998.

[70] S. Gilman. The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The Reactant-PairMechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol. *J. Phys. Chem.*, **68**:70, 1964.

[71] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, and R. A. van Santen. CO oxidation on stepped Pt[n(111) x (111)] electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **487**:37, 2000.

[72] M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, and R. A. van Santen. Adsorbate interactions and phase transitions at the stepped platinum/electrolyte interface: experiment compared with Monte Carlo simulations. *Surf. Sci. Lett.*, **478**:L339, 2001.

[73] F. Richarz. *Elektrochemisch erzeugte Pt, Ru und PtRu-Elektroden: Charakterisierung und Elektrooxidation von Kohlenmonoxid.* Fortschrittberichte VDI, Reihe 6, Energietechnik Nr.328. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1995.

[74] C. McCallum and D. Pletcher. An investigation of the mechanism of the oxidation of carbon monoxide adsorbed onto a smooth Pt electrode in aqueous acid. *J. Electroanal. Chem.*, **70**:277, 1976.

[75] M. Avrami. Transformation-time Relation for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.*, **8**:212, 1940.

[76] B. Love and J. Lipkowski. Effect of surface crystallography on electrocatalytic oxidation of carbon monoxide on platinum electrodes. In M. P. Soriaga, editor, *Electrochemical Surface Science.* American chemical Society, Washington, 1988.

[77] A. Bewick, M. Fleischmann, and H. R. Thirsk. Kinetics of the Electrocrystallization of Thin Films of Calomel. *Trans. Farad. Soc.*, **58**:2200, 1962.

[78] I. Villegas and M. J. Weaver. Carbon monoxide adlayer structures on platinum(111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **101**:1648, 1994.

[79] W. Akemann, K. A. Friedrich, and U. Stimming. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: Evidence for a site selective charge transfer. *J. Chem. Phys.*, **113**:6864, 2000.

[80] C.A. Lucas, N.M. Markovic, and P.N. Ross. The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: Atomic structure and surface relaxation. *Surf. Sci.*, **425**:L381, 1999.

[81] N.M. Markovic, B.N. Grgur, C.A. Lucas, and P.N. Ross. Electrooxidation of CO and H_2/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B*, **103**:487, 1999.

[82] A. Wieckowski, M. Rubel, and C. Guiterrez. Reactive sites in bulk carbon monoxide electro-oxidation on oxide-free platinum(111). *J. Electroanal. Chem.*, **382**:97, 1995.

[83] W. Akemann, K. A. Friedrich, U. Linke, and U. Stimming. The catalytic oxidation of carbon monoxide at the platinum/electrolyte interface investigated by optical second harmonic generation (SHG): Comparison of Pt(111) and Pt(997) electrode surfaces. *Surf. Sci.*, **404**:571, 1998.

[84] A. Rodes, R. Gómez, J. M. Feliu, and M. J. Weaver. Sensitivity of Compressed Carbon Monoxide Adlayers on Platinum(111) Electrodes to Long-Range Substrate Structure: Influence of Monoatomic Steps. *Langmuir*, **2**:811, 2000.

[85] T. Bertrams, F. Winkelmann, T. Uttich, H. J. Freund, and H. Neddermeyer. Structural characterization of a model catalyst - $Pt/Al_2O_3/NiAl(110)$. *Surf. Sci.*, **333**:1515, 1995.

[86] F. Winkelmann, S. Wohlrab, J. Libuda, M. Baumer, D. Cappus, M. Menges, Y. Alshamery, H. Kuhlenbeck, and H. J. Freund. Adsorption on oxid surfaces - structure and dynamics. *Surf. Sci.*, **309**:1148, 1994.

[87] L. C. De Ménorval, A. Chaqroune, B. Coq, and F. Figueras. Characterization of mono- and bi-metallic platinum catalysts using CO FTIR spectroscopy - Size effects and topological segregation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**:3715, 1997.

[88] J. McBreen and S. Mukerjee. In situ X–Ray Adsorption Studies of Carbon–Supported Pt and Pt Alloy Nanoparticles. In A. Wieckowski, editor, *Interfacial Electrochemistry*, page 895. Marcel Dekker, New York, 1999.

[89] C. R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, and S. Giorgio. Growth and Morphology of Palladium Particles Epitaxially Deposited On a Mgo(100) Surface. *Surf. Sci.*, **253**:177, 1991.

[90] C. Duriez, C. R. Henry, and C. Chapon. Molecular-Beam Study of the Chemisorption of Co On Well Shaped Palladium Particles Epitaxially Oriented On Mgo(100). *Surf. Sci.*, **253**:190, 1991.

[91] C. R. Henry, C. Chapon, C. Goyhenex, and R. Monot. Size Effect in the Co Chemisorption On Palladium Clusters Supported On Magnesium-Oxide. *Surf. Sci.*, **272**:283, 1992.

[92] S. Giorgio, C. R. Henry, C. Chapon, and C. Roucau. A high resolution TEM study of the annealing of Pd particles supported on MgO. *J. Catal.*, **148**:534, 1994.

[93] P. W. Jacobs, S. J. Wind, F. H. Ribeiro, and G. A. Somorjai. Nanometer size platinum particle arrays: Catalytic and surface chemical properties. *Surf. Sci.*, **372**:L249, 1997.

[94] A. Wieckowski, S. D. Rosasco, G. N. Salaita, A. Hubbard, B. E. Bent, F. Zaera, D. Godbey, and G. A. Somorjai. Comparison of gas-phase and electrochemical hydrogenation of ethylene at platinum surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**:5910, 1985.

[95] C. D. Stanners, D. Gardin, and G. A. Somorjai. Correlations of atomic structure and reactivity at solid-gas and solid-liquid interfaces. *J. Electrochem. Soc.*, **141**:3278, 1994.

[96] A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto, and R. Durand. Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange menbrane. *J. Electroanal. Chem.*, **373**:251, 1994.

[97] F. El Kadiri, R. Faure, and R. Durand. Electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum single crystalls. *J. Electroanal. Chem.*, **301**:177, 1991.

[98] R. Durand, R. Faure, F. Gloaguen and D. Aberdam, Procedings of the ECS, p. 14391991.

[99] M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. D. Betta, and M. Boudart. Oxygen reduction on small supported platinum particles. *J. Electrochem. Soc.*, **133**:944, 1986.

[100] Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, Y. Iwanaga, and Y. Matsuda. Electrocatalytic porperties of ultrafine Platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous solution of sulfuric acid. *Electrochim. Acta*, **34**:453, 1989.

[101] Y. Takasu, N. Ohashi, X. G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahiikozawa. Size effects of Platinum Particles on the electroreduction of oxygen. *Electrochim. Acta*, **41**:2595, 1996.

[102] H. Elschner. *Grundlagen der Elektrotechnik/Elektronik*, volume 2. Verlag Technik, Berlin, 1992.

[103] J. Ziegler, *Elektrochemische Nanostrukturierung von Metalloberflächen und Untersuchungen zur elektrolytischen Metallabscheidung auf n-Si(111):H-Elektroden*, Dissertation, Universität Ulm, (2000).

[104] A. Vaught, T. W. Jing, and S. M. Lindsay. Nonexponential tunneling in water near an electrode. *Chem. Phys. Lett.*, **236**:306, 1995.

[105] S. Vinzelberg, *Elektrochemische 2D und 3D Metall–Phasenbildung aus atomarer Sicht*, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1995).

[106] S. M. Lindsay and B. Barris. Imaging deoxyribose nucleic acid molecules on a metal surface under water by scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**:544, 1988.

[107] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, and W. J. Lorenz. Tunneling mechanisms in electrochemical STM–distance and voltage tunneling spectroscopy. *Electrochim. Acta*, **40**:1385, 1995.

[108] R. Christoph, H. Siegenthaler, H. Rohrer, and H. Wiese. In situ scanning tunneling microscopy at potential controlled Ag(100) substrates. *Electrochim. Acta*, **34**:1011, 1989.

[109] J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb, and R. J. Behm. An in situ scanning tunneling microscopy study of Au(111) with atomic scale resolution. *J. Electroanal. Chem.*, **248**:451, 1988.

[110] J. Pan, T. W. Jing, and S. M. Lindsay. Tunneling barrieres in electrochemical scanning–tunneling–microscopy. *J. Phys. Chem.*, **98**:4205, 1994.

[111] J. Wintterlin, Struktur und Reaktivität einer Metalloberfläche: eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop am System Al(111)/Sauerstoff, Dissertation, Freie Universität Berlin, (1989).

[112] C. E. Bach, R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, A. Schulte, J. O. Besenhard, and P. D. Jannakoudakis. Effective Insulation of Scanning Tunneling Microscopy Tips for Electrochemical Studies Using an Electropainting Method. *J. Electrochem. Soc.*, **140**:1281, (1993).

[113] G. Denuault, M. V. Mirkin, and A. J. Bard. Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **308**:27, 1991.

[114] C. Cremers, persönliche Mitteilung, 2002.

[115] A. J. Appleby, M. Chemla, H. Kita, and G. Bronoël. Hydrogen. In A. J. Bard, editor, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, volume XI, page 456. Marcel Dekker, New York, 1982.

[116] N. J. Tao and S. M. Lindsay. Kinetics of a potential induced $23 \times \sqrt{3}$ to 1×1 transition of Au(111) studied by in situ scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.*, **274**:L546, 1992.

[117] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Behm, N. Batina, and D. M. Kolb. An in-situ scanning tunneling microscopy study of electrochemically induced hex ↔ (1x1) transitions on Au(100) electrodes. *Surf. Sci.*, **296**:310, 1993.

[118] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long–range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B*, **42**:9307, 1990.

[119] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, and P. H. Lippl. Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, **39**:7988, 1989.

[120] D. M. Kolb. Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. *Prog. Surf. Sci.*, **51**:109, 1996.

[121] D. M. Kolb. Surface reconstruction at metal-electrolyte interfaces. In J. Lipkowski and R. P. Ross, editors, *Structure of electrified interfaces*, volume 2, page 65. Wiley, New York, 1993.

[122] A. Hamelin. Cyclic Voltammetry at gold single–crystal surfaces–Part I: Behaviour of low–index faces. *J. Electroanal. Chem.*, **407**:1, 1996.

[123] M. A. Schneeweiss and D. M. Kolb. Oxide formation on Au(111) - An in situ STM study. *Solid State Ionics*, **94**:171, 1997.

[124] D. Trucano and R. Chen. Structure of graphite by neutron diffration. *Nature*, **258**:137, 1975.

[125] N. Breuer. *Charakterisierung von Nanometer-Partikeln mit Hilfe elektrochemischen in–situ Rastertunnelmikroskopie.* Dissertation, Universität Bonn, 1995.

[126] J. Clavilier, R. Faure, G.Guinet, and R. Durand. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. *J. Electroanal. Chem.*, **107**:205, 1980.

[127] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, and D. M. Kolb. In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation. *J. Electroanal. Chem.*, **484**:73, 2000.

[128] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, and R. A. van Santen. The effect of the cooling atmosphere in the preparation of flame-annealed Pt(111) electrodes on CO adlayer oxidation. *Electrochem. Commun.*, **2**:487, 2000.

[129] S. Kuhar. *CO–Oxidation an gestuften Platin-Einkristalloberflächen an der Grenzfläche fest/flüssig.* Diplomarbeit. Physik-Department, TU-München, 2002.

[130] D. Dickertmann, F. D. Koppitz, and J. W. Schultze. Eine Methode zum Ausschluß von Randeffekten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen. Test anhand der Adsorptionssysteme Ag / Pb^{2+} und Au / Cu^{2+}. *Electrochim, Acta*, **21**:976, 1976.

[131] K. Al Jaaf-Golze, D.M. Kolb, and D. Scherson. On the voltammetry curves of Pt(111) in aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, **200**:353, 1986.

[132] U.W. Hamm, D. Kramer, R.S. Zhai, and D.M. Kolb. The pzc of Au(111) and Pt(111) in a perchloric acid solution: An ex situ approach to the immersion technique. *J. Electroanal. Chem.*, **414**:85, 1996.

[133] E. Herrero, J.M. Feliu, A. Wieckowski, and J. Clavilier. The unusual adsorption states of Pt(111) electrodes studied by an iodine displacement method - Comparison with Au(111) electrodes. *Surf. Sci.*, **325**:131, 1995.

[134] M.T.M. Koper and J.J. Lukkien. Modeling the butterfly: The voltammetry of ($\sqrt{3}$ x $\sqrt{3}$)R30° and p(2 x 2) overlayers on (111) electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **485**:161, 2000.

[135] A. V. Petukhov, W. Akemann, K. A. Friedrich, and U. Stimming. Kinetics of electrooxidation of a CO monolayer at the platinum/electrolyte interface. *Surf. Sci.*, **404**:182, 1998.

[136] B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Norskov. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catal. Lett.*, **46**:31, 1997.

[137] V. Climent, R. Gomez, J.M. Orts, and J.M. Feliu. Potential of zero total charge of platinum single crystal electrodes. *Electrochemical Society Proceedings*, **2000-16**:12, 2000.

[138] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gomez, J.M. Orts, J.M. Feliu, and A. Aldaz. Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, **330**:489, 1992.

[139] R. Gómez, J. M. Feliu, A. Aldaz, and M. J. Weaver. Validity of double-layer charge-corrected voltammetry for assaying carbon monoxide coverages on ordered transition metals: comparisons with adlayer structures in electrochemical and ultrahigh vacuum environments. *Surf. Sci.*, **410**:48, 1998.

[140] J. Clavilier, K. El Achi, and A. Rodes. In situ probing of step and terrace sites on Pt(S)-[n(111) x (111)] electrodes. *Chem. Phys.*, **141**:1, 1990.

[141] M. T. M. Koper, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. J. Lukkien, and P. A. J. Hilbers. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. *J. Chem. Phys.*, **109**:6051, 1998.

[142] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, and W. Unkauf. Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy - Particle structure and catalytic activity. *Coll. Surf. A*, **134**:193, 1998.

[143] F. Colom. Palladium and Platinum. In A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, editors, *Standart Potentials in Aqueous Solution*, page 339. Marcel Dekker, New York, 1985.

[144] J. L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J.M. Vara, W. E. Triaca, R. C. Salvarezza, and A. J. Arvia. Tearly Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolitic Graphite - Scanning-Tunneling-Microscopy Imaging and Reaction Pathway. *J. Phys. Chem.*, **97**:5095, 1993.

[145] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz. *Electrochemical Phase Formation and Growth.* VCH, Weinheim, 1996.

[146] B. E. Conway. Electrochemical Oxide Film Formation at Noble Metals as a Surface-chemical Process. *Prog. Surf. Sci.*, **49**:331, 1995.

[147] K. Uosaki, S. Ye, H. Naohara, Y. Oda, T. Haba, and T. Kondo. Electrochemical Epitaxial Growth of a Pt(111) Phase on an Au(111) Electrode. *J. Phys. Chem. B*, **101**:7566, 1997.

[148] D. F. Yang, C. P. Wilde, and M. Morin. Studies of the Electrochemical Removal and Efficient Re-formation of a Monolayer of Hexadecanethiol Self-Assembled at an Au(111) Single Crystal in Aqueous Solutions. *Langmuir*, **13**:243, 1997.

[149] D. F. Yang, C. P. Wilde, and M. Morin. Electrochemical Desorption and Adsorption of Nonyl Mercaptan at Gold Single Crystal Surfaces. *Langmuir*, **12**:6570, 1996.

[150] J. K. Schoer, F. P. Zamborini, and R. M. Crooks. Scanning Probe Lithography: 3. Nanometer-Scale Electrochemical Patterning of Au and Organic Resists in the Absence of Intentionally Added Solvents or Electrolytes. *J. Phys. Chem.*, **100**:11086, 1996.

[151] W. Geyer, persönliche Mitteilung, Angewandte Physikalische Chemie, Universität Heidelberg, 2000.

[152] M. Giesen and D. M. Kolb. Influence of anion adsorption on the step dynamics on Au(111) electrodes. *Surf. Sci.*, **468**:149, 2000.

[153] J. Kalb. *Präparation und Untersuchung der Reaktivität von nanostrukturierten Elektroden.* Diplomarbeit. Physik-Department, TU-München, 2001.

[154] Y. Takasu, E. Enami, and Y. Matsuda. Sorption and Desorption of Hydrogen over Very Small Palladium Particles in Perchloric Acid. *Chem. Lett.*, 1986.

[155] H. Naohara, S. Ye, and K. Uosaki. Electrochemical Layer- by- Layer Growth of Palladium on an Au(111) Electrode Surface: Evidence for Important Role of Adsorbed Pd Complex. *J. Phys. Chem.*, **102**:4366, 1998.

[156] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, and D. M. Kolb. Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111). *Surf. Sci.*, **443**:19, 1999.

[157] M. Dietterle, T. Will, and D. M. Kolb. The initial stages of Cu electrodeposition on Ag(100): an in situ STM study. *Surf. Sci.*, **396**:189, 1998.

[158] M. Cappadonia, U. Linke, K. M. Robinson, J. Schmidberger, and U. Stimming. Anion effects on the cyclic voltammetry of copper underpotential deposition on Au(100). *J. Electroanal. Chem.*, **405**:227, 1996.

[159] L. Kuipers, M. S. Hoogeman, and J. W. M. Frenken. Jump to contact and neck formation between Pb surfaces and a STM tip. *Surf. Sci.*, **340**:231, 1995.

[160] M. G. Del Popolo, E. P. M. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal, and W. Schmickler. Generation of palladium cluster an Au(111) electrodes: Experiments and simulations. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:4674, 2002.

[161] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers.* Teubner, Stuttgart, 2 edition, 1994.

[162] W. Schmickler and U. Stimming. Growth and Decay of Metal Clusters on Surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, **366**:203, 1994.

[163] D. Sun, P. Monaghan, W. A. Brantley, and W. M. Johnston. Electrochemical impedance spectroscopy study of high-palladium dental alloys. Part I: Behavior at open–circuit potential. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **13**:435, 2002.

[164] D. Sun, P. Monaghan, W. A. Brantley, and W. M. Johnston. Electrochemical impedance spectroscopy study of high-palladium dental alloys. Part II: Behavior at active and passive potential. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **13**:443, 2002.

[165] J. V. Macpherson and P. R. Unwin. Determination of the Diffusion Coefficient of Hydrogen in Aqueous Solution Using Single and Double Potential Step Chronoamperometry at a Diskmicroelectrode. *Anal. Chem.*, **69**:2063, 1997.

[166] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods.* John Wiley & Sons, New York, 2 edition, 2001.

[167] Y. Selzer and D. Mandler. Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode for Hemispherical Ultramicroelectrodes: Steady-State and Transient Behavior. *Anal. Chem.*, **72**:2383, 2000.

[168] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry.* Springer Verlag, Berlin, 2 edition, 1988.

[169] O. Savadogo, K. Amuzgar, and D. L. Piron. Electrode kinetic parameters for the hydrogen evolution reaktion on Pd in acid medium: influence of the electrode activation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**:783, 1990.

[170] S. Chiarotti. Physics of solid surfaces: Electronic and vibrational properties. In O. Madelung and W. Martienssen, editors, *Landoldt–Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series*, volume 24b, pages 64–66. Spinger, Berlin, 1994.

[171] X. Lai, T. P. Clair, M. Valden, and D. W. Goodman. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO_2(110): Morphology and electronic structure. *Prog. Surf. Sci.*, **59**:25, 1998.

[172] B. Hammer and J. K. Norskov. Theoretical surface science and catalysis - calculations and concepts. *Adv. Catalysis*, **45**:71, 2000.

[173] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, and J. K. Norskov. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *J. Mol. Catal. A*, **115**:421, 1997.

[174] J. K. Nørskov, persönliche Mitteilung, Center for Atomic-scale Materials Physics, Technical University of Denmark, 2002.

[175] V. P. Zhdanov and B. Kasemo. Simulations of the reaction kinetics on nanometer supported catalyst particles. *Surf. Sci. Rep.*, **39**:25, 2000.

[176] M. Eikeling, persönliche Mitteilung, TU–München, 2002.

[177] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion.* Clarendon Press, Oxford, 2 edition, 1975.

Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit sind bereits in Fachzeitschiften publiziert worden.

- J. Meier, H. Kleine and U. Stimming, Novel method for the investigation of single nanoparticle reactivity, *Faraday Discuss.*, **121**, 365-372, 2002.
- M. Del Popolo, E. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal and W. Schmickler, Generation of palladium clusters on Au(111) electrodes: Experiments and simulations, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2635-2637, 2002.
- M. Del Popolo, E. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal and W. Schmickler, A combined experimental and theoretical study of the generation of palladium clusters on Au(111) with a scanning tunneling microscope, *Electrochim. Acta*, **48**, 1287-1294, 2003.
- M. Eikerling, J. Meier and U. Stimming, Hydrogen Evolution at a Single Supported Nanoparticle: A Kinetic Model, *Z. Phys. Chem.* **217**, 395-414, 2003.

Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Stimming für die interessante Themenstellung und die Betreuung während der Durchführung der Arbeit.
- Frau Prof. Dr. Renate Hiesgen danke ich für die Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und ihr stetes Interesse am Fortgang der Arbeiten.
- Herrn Dr. Andreas Friedrich gilt mein Dank für die Einführung in die Geheimnisse der Elektrochemie.
- Ein herzliches Dankeschön geht an Herrn Dr. Hubertus Kleine für die vielen, fruchtbaren Diskussionen, die Einführung in die Programmierung von Simulationen, das Korrekturlesen der Arbeit, das gemeinsame Radeln und die schöne Zeit.
- Den Herren Dipl. Phys. Jochen Kalb und Silvester Kuhar danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor.
- Herrn Dr. Stefan Maupai vom Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik der Friedrich–Alexander Universität Erlangen–Nürnberg danke ich für die anregende Diskussionsführung. Besonders bin ich jedoch für die Überlassung eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops dankbar.
- Frau Prof. Dr. S. Weinkauf vom Chemie–Department der TU–München danke ich für die Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie und die großzügig erteilte Meßzeit.
- Herrn Dr. Markus Bauer vom Lehrstuhl E10 des Physik–Departments gilt mein Dank für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie und die sehr, sehr großzügig erteilte Meßzeit.
- Meinen ehemaligen Bürogenossen Stefan und Sandra danke für die schöne Zeit und anregende Gespräche. Ebenso danke ich allen ehemaligen und jetzigen Kollegen für die gute Arbeitsatmosphäre.
- Nicole Kramer danke für die Korrektur der Interpunktion und die seelische Unterstützung.
- Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern. Sie haben mir immer das Gefühl gegeben, an mich zu glauben.

Lebenslauf

Name:	Jürgen Meier
Geburtsdatum:	03. August 1969
Geburtsort:	Lauf an der Pegnitz
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

09/1975 - 07/1981	Grund– und Teilhauptschule Neunkirchen am Sand
09/1981 - 07/1984	Hauptschule I Lauf an der Pegnitz
07/1984	Qualifizierter Hauptschulabschluß

Berufsausbildung

09/1984 - 08/1987	Ausbildung zum Kraftfahrzeugmechaniker, Fa. Baur, Lauf an der Pegnitz

Weiterführende Schulbildung

09/1987 - 07/1988	Berufsfachschule, Lauf an der Pegnitz
07/1988	Fachschulreife
09/1988 - 06/1990	Berufsoberschule, Nürnberg
06/1990	fachgebundene Hochschulreife

Wehrdienst

09/1990 - 08/1991	Ableistung des gesetzlichen Grundwehrdienstes

Studium

11/1991 - 05/1998	Physikstudium an der Friedrich Alexander Universität Erlangen–Nürnberg
09/1993	Diplom–Vorprüfung Physik
01/1997 - 02/1998	Diplomarbeit am Physikalischen Institut Thema: „Untersuchungen zum Schaltverhalten

	zweistufiger Pseudofunkenschalter
	und deren Eignung für Hochstromanwendungen“
05/1998	Diplom–Physiker

Berufstätigkeit

05/1998 - 10/1998	Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut
	der Friedrich Alexander Universität Erlangen–Nürnberg

Promotion

11/1998 - 08/2003	Technische Universität München, Physik–Department E19
	Dissertation zum Thema: „Herstellung, Charakterisierung
	und Reaktivität von Oberflächeninhomogenitäten
	an der Grenzfläche fest–flüssig“

Erklärung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Dezember 2002 am Physik–Department der Technischen Universität München im Lehrstuhl für Physik E19 von Prof. Dr. Ulrich Stimming angefertigt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Ulrich Stimming betreut worden.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von oben angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

Garching, 12.03.2003