

O 6 Grenzfläche fest-flüssig

Zeit: Freitag 10:45–13:00

Raum: TU EB407

O 6.1 Fr 10:45 TU EB407

Surface Stress – Charge Coefficient for Charged Nanoporous Platinum — ●VISWANATH RAGHAVAN NADAR¹, DOMINIK KRAMER¹, and JÖRG WEISSMÜLLER^{1,2} — ¹Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nanotechnologie, Karlsruhe — ²Universität des Saarlandes, Fachrichtung Technische Physik, Saarbrücken

If porous, nanostructured metals immersed in an electrolyte are charged electrically, volumetric expansion and contraction is induced in phase with the applied potential[1,2], with strain amplitudes comparable to those of commercial piezoceramics. Several microscopic interactions contribute to the potential dependence of the surface stress and the corresponding interfacial properties: electrostatic repulsion in the space-charge layers, changes in the bonding between metal atoms, and forces between neighboring adsorbate atoms or between adsorbates and the metal. The relative contributions of these interactions are so far not well understood. The present study is to obtain insight into this issue by studying the electrolyte concentration dependence of the surface stress – charge coefficient ζ for platinum. We compute ζ from the volumetric strain measured from in-situ dilatometer experiments and discuss the influence of specific adsorption. [1] J. Weissmüller et al, Science 300 (2003) 312; [2] D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, Nano Letters 4 (2004) 793

O 6.2 Fr 11:00 TU EB407

Kompression der Au(111) Oberflächenschicht während hoemopitaktischer elektrochemischer Abscheidung — ●JOCHIM STETTNER, AHMED AYYAD und OLAF MAGNUSSEN — Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Leibnizstraße 19, 24098 Kiel

Die strukturelle Untersuchung von Metalloberflächen unter reaktiven Bedingungen ist von hoher Bedeutung für das Verständnis elektrochemischer Prozesse. Wir haben die hoemopitaktische elektrochemische Abscheidung von Au(111) in wässrigen Elektrolytlösungen untersucht. Dieses System ist für grundlegende Studien aufgrund der potentialabhängigen ($p \times \sqrt{3}$) Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche besonders interessant. In-situ Oberflächen-Röntgenbeugungsexperimente unter streifendem Einfall zeigen im Vergleich zu entsprechenden Experimenten in Au-freien Elektrolyten oder unter UHV Bedingungen ($p \approx 22$) eine signifikant erhöhte Kompression der obersten Au-Monolage. Die Kompression nimmt zu negativeren Potentialen hin zu und erreicht im gewählten Potentialbereich ein Maximum von 5.5% ($p \approx 18$). Mit Hilfe eines thermodynamischen Modells kann der Kompressionseffekt semiquantitativ durch den Abbau potential-induzierter mechanischer Spannungen in der Au-Oberfläche erklärt werden.

O 6.3 Fr 11:15 TU EB407

Quantitative in-situ Video-STM study of the lateral displacements of isolated reconstruction strings on Au(100) electrodes — ●MIGUEL LABAYEN, CHRISTIAN HAAK, and OLAF MAGNUSSEN — Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Leibnizstrasse 19, Universität Kiel, Kiel 24098, Deutschland

The dynamic behavior of the reconstructed Au(100) surface has been studied in Cl- containing solution via in-situ electrochemical high-speed scanning tunneling microscopy (Video-STM), at image acquisition rates of 15 - 20 frames per second. The Au(100)(1x1) surface structure undergoes reconstruction of the top-most layer to a hexagonal close-packed structure at negative potentials. The elemental units of this reconstructed surface are parallel strings separated 14.5 Å. We have focused our study to the high mobility of isolated strings perpendicular to the main direction[1]. Jump distribution functions for individual strings indicate contributions by at least two different processes (jumps by one and two atomic distances). String jumps can be ascribed to small atomic displacements in the strings induced by propagating kinks. The mechanisms of kink nucleation and propagation and the corresponding energy barriers, obtained from temperature-dependent measurements, are discussed.

[1] M.Labayen, C.Ramirez, W.Schattke, O.M.Magnussen, Nature Materials 2, 783 (2003).

O 6.4 Fr 11:30 TU EB407

In Situ Observation of Adsorbates Diffusion on Au(111) using Electrochemical Video-STM — ●KOJI SUTO and OLAF MAGNUSSEN — Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel, Kiel, Germany

The diffusion and interaction of molecular adsorbates on solid-liquid interface is an important fundamental subject of surface physics, due to its relevance for numerous surface processes, e.g. catalytic reactions, growth, or the formation of self-assembled adlayers. This time we report investigation of adsorbates motion at metal electrode - liquid electrolyte interfaces by an electrochemical Video-STM, capable of recording up to 30 images per sec and with atomic scale resolution. Full coverage of sulfate adlayers were observed to form well defined structure of ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) on Au(111)-(1 \times 1) surfaces at 0.8 V vs. SCE in sulfuric acid solution as reported before [1], which fluctuated strongly in slightly negative potential region due to pronounced migration of the adsorbates between neighboring domains. 1,4-butanedithiol, a strong chemisorbed organic species, were found to migrate individually on the reconstructed Au(111) surface (at 0.3 V vs. SCE) at low coverage in acidic solution. The diffusion process could not be described by simple hopping migration, but involved rotational motion and translational motion of the adsorbates on the surface.

[1] O. M. Magnussen, J. Hageboeck, J. Hotlos, R. J. Behm, Faraday Discuss., 94 (1992) 329.

O 6.5 Fr 11:45 TU EB407

Elektrochemisch präparierte ultradünne Kupfersulfidfilme auf Au(111)-Oberflächen — ●CHRISTIAN SCHLAUP, DANIEL FRIEBEL, PETER BROEKMANN und KLAUS WANDEL — Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 12, D-53115 Bonn

In alkalischen Lösungen wurde die Adsorption von Sulfid (S^{2-}) auf ultradünnen Kupferfilmen durch *in-situ* Rastertunnelmikroskopie in Verbindung mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Hierzu wurde auf einem Au(111)-Einkristall durch Unterpotential-Abscheidung entweder eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 2/3-Monolage oder eine vollständige (1 \times 1) Cu-Monolage erzeugt. Auf den so erzeugten Cu-Filmen wurde anschließend Sulfid aus 0.1 M Natronlauge (pH \approx 13) adsorbiert. Die dabei gebildeten potentialabhängigen Adsorbatstrukturen unterscheiden sich grundlegend von den bekannten Adsorbatstrukturen von Sulfid auf Au(111) bzw. Cu(111)-Oberflächen und werden im Folgenden vorgestellt und charakterisiert.

O 6.6 Fr 12:00 TU EB407

Potentialabhängige Tracer-Diffusion von Sulfidadsorbaten auf Cu(100)-Elektroden in HCl Lösung — ●TUNAY TANSEL und OLAF MAGNUSSEN — Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Leibnizstrasse 19, D-24098 Kiel, Germany

Die Oberflächendiffusion von Adsorbaten an Phasengrenzen zwischen elektrolytischen Flüssigkeiten und Metallelektroden spielt eine wichtige Rolle in vielen Grenzflächenprozessen, wie z.B. (elektro-) katalytischen Reaktionen, galvanischer Abscheidung und der Bildung geordneter Adsorbatschichten. Es ist bekannt, dass Transportprozesse an elektrochemischen Grenzflächen häufig stark vom Elektrodenpotential abhängen. Hier stellen wir erste detaillierte Messungen zum zugrunde liegenden Elementarprozess, der Tracer-Diffusion einzelner Adsorbate, am Beispiel von Sulfidadsorbaten auf der c(2x2)-Cl bedeckten Cu(100) Oberfläche in 0.01M HCl vor. In-situ Untersuchungen auf der atomaren Skala mittels elektrochemischer Hochgeschwindigkeits-Rastertunnelmikroskopie (Video-STM) bei 50% Bedeckungen 0.01 bis 0.03 ML zeigen eine Hopping-Diffusion zwischen Plätzen des c(2x2)-Cl Koadsorbatgitters. Die über eine Sprungverteilungs-Analyse der Videos ermittelten Sprungraten zeigen eine starke, exponentielle Abhängigkeit vom Potential mit einem Koeffizienten von 19.5 V⁻¹. Dies lässt sich in einem einfachen Modell erklären, in dem der effektive Ladungszustand des Adsorbats vom Adsorptionsplatz abhängt.

O 6.7 Fr 12:15 TU EB407

Catalysis of CO and H_2 electrooxidation on UHV prepared PtAu/Ru(0001) model surfaces — •H.E. HOSTER, E. FILONENKO, and R.J. BEHM — Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, 89069 Ulm

Utilizing an electrochemical flow cell setup for single crystals we have evaluated the electrocatalytic activity of a series of PtAu model electrodes for CO oxidation and H_2 oxidation/evolution. The electrodes consist of PtAu monolayers of varying compositions on a Ru(0001) substrate and Au-decorated Pt/Ru(0001) submonolayer structures. The surfaces were prepared under UHV conditions, and their morphology and distribution of surface atoms was quantitatively determined by STM [1]. The variation of the catalytic activity is quantitatively related to the distribution of surface atoms in order to evaluate the activity of atomic ensembles. The influence of Au decoration on the activity of Ru and Pt steps in bimetallic Pt/Ru(0001) surfaces is tested and discussed. [1] E. Filonenko, H. Hoster, H. Rauscher, R.J. Behm, 'Zweidimensionale Legierungsbildung in PtAu Monolagenschichten', presented at this conference

O 6.8 Fr 12:30 TU EB407

Mikroelektrochemisches Verhalten von Aluminiumlegierungen der Familie AlMgSi — •FABIAN ECKERMANN^{1,2}, PATRIK SCHMUTZ², JÖRG F. LÖFFLER¹ und PETER J. UGGOWITZER¹ — ¹Laboratory of Metal Physics and Technology, ETH Zurich, 8093 Zurich, Switzerland — ²Laboratory for Corrosion and Materials Integrity, EMPA, 8600 Dübendorf, Switzerland

Aufgrund galvanischer Kopplung und veränderter Oxidschicht beeinflussen intermetallische Phasen (IMP) in hohem Masse das Korrosionsverhalten technischer Aluminiumlegierungen. Mikroelektrochemische Untersuchungen ermöglichen eine qualitative und quantitative Bewertung. Das elektrochemische Verhalten unterschiedlicher IMP unter Berücksichtigung der umgebenden Matrix wurde mit Stromdichte-Potential Kurven charakterisiert. Die elektrochemische Mikrokapillarmesszelle bietet hier die Möglichkeit, die elektrochemische Natur der inhomogenen Oberflächenstruktur gezielt zu analysieren. Mit der hohen lateralen Auflösung dieser Technik und Messflächen von wenigen Quadratmikrometern konnte auf einzelnen Bereichen verschiedener Phasenzusammensetzung der Einfluss verschiedener intermetallischer Phasen auf die elektrochemischen Reaktionen mit einer Auflösung von 10 fA bewertet werden. Die Oberflächenveränderungen aufgrund des Kontaktes mit NaCl-Lösung wurden zudem mit der Auger-Elektron-Spektroskopie und der Mikrosonde untersucht.

O 6.9 Fr 12:45 TU EB407

In Situ STM study of the intercalation of organic molecules in 1-T TaS₂ — •SUJIT KUMAR DORA and OLAF MAGNUSSEN — Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel, Kiel, Germany

It has been known for more than 20 years that transition metal dichalcogenides are ideal host materials for the intercalation of large organic molecules, resulting in materials with strongly modified structural and electronic properties. However, little is known on the atomic-scale mechanisms of the intercalation process. In this study, the electrochemical intercalation/deintercalation of pyridine and octylamine (0.01 M solutions, pH 4) in 1T-TaS₂ was investigated by in-situ electrochemical STM and cyclic voltammetry. The STM observations show characteristic structural changes in the surface morphology during these processes, illuminating the important role of surface defects, such as holes and steps. In particular, the growth of holes and the formation of layers with fractional step heights (1/2 of the 1-T TaS₂ layer spacing) were observed.