

# Die Au(111)-Elektrolyt-Grenzschicht: eine Tunnelspektroskopie- und DFT-Untersuchung\*\*

Felice C. Simeone, Dieter M. Kolb, Sudha Venkatachalam und Timo Jacob\*

Distanz-Tunnelspektroskopie wurde mit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen kombiniert, um ein detailliertes Modell der elektrischen Doppelschicht von Au(111) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei  $E \geq +0.8$  V gegen SCE zu erhalten. Bei derartigen positiven Potentialen bilden die spezifisch adsorbierten Sulfationen die bekannte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur.<sup>[1-6]</sup> Im Folgenden wird ein experimenteller und theoretischer Nachweis für die Doppelschichtstruktur senkrecht zur Elektrode gegeben. Darüber hinaus konnte auf der Grundlage der DFT-Rechnungen die absolute Breite der Tunnelbarriere bestimmt werden.

Die Struktur der elektrischen Doppelschicht zwischen einem Metall und einer Lösung, dem Bereich, in dem elektrochemische Reaktionen ablaufen, wird immer noch intensiv erforscht.<sup>[7,8]</sup> Insbesondere gilt dies für die lösungsexponierte Seite der Doppelschicht, wo Informationen zur Struktur meist aus thermodynamischen Daten gewonnen wurden.<sup>[9]</sup> Neben Röntgenbeugung und IR-Absorptionsmethoden<sup>[1,10,11]</sup> sollte die Rastertunnelspektroskopie nützliche Informationen zur Struktur senkrecht zur Oberfläche liefern, die anderweitig schwierig zu bekommen sind.<sup>[12-14]</sup> Während das Abbilden von Elektrodenoberflächen in einer elektrochemischen Zelle unter Betriebsbedingungen (d.h. unter Potentialkontrolle) mit dem STM bereits zu den etablierten Methoden gehört,<sup>[15,16]</sup> ist die Tunnelspektroskopie von elektrochemischen Grenzschichten noch im Anfangsstadium.<sup>[12-14,17,18]</sup> Dies ist nicht zuletzt auf die experimentellen Probleme zurückzuführen, die sich aus dem eng begrenzten Potentialbereich ergeben. Dieser ist zum einen bedingt durch die Zersetzungsspannung von Wasser und zum anderen durch die Tatsache, dass die Tunnelspannung zwischen Spitze und Probe nicht nur den Tunnelprozess bestimmt, sondern vor allem auch die elektrochemischen Abläufe an der Spitze und der Probenoberfläche. Besonders relevant ist dies für die *I-V*-Spektroskopie,<sup>[19]</sup> bei der das Potential der Probe oder der Spitze (oder von beiden) variiert wird. Solche Probleme sind

weniger gravierend bei der Distanz-Tunnelspektroskopie, bei der der Tunnelstrom  $I_T$  als Funktion des Abstands  $s$  zwischen Spitze und Probe gemessen wird, während die Potentiale an beiden Orten aber konstant gehalten werden (und damit auch die Tunnelspannung).

An elektrischen Grenzschichten fällt der Tunnelstrom mit größer werdendem Abstand zur Oberfläche häufig nicht streng exponentiell ab, sondern er zeigt eine komplexere Abhängigkeit vom Abstand und vom Elektrodenpotential.<sup>[12-14,17,18,20]</sup> Beispielsweise haben Schindler et al. nachgewiesen, dass die effektive Barrierenhöhe (EBH) [Gl. (1)] „oszillatorisch“ mit dem Abstand von einer Goldelektrode variiert, was als Konsequenz der Struktur des Wassers in der Grenzschicht interpretiert wurde.<sup>[13]</sup>

$$\phi_T = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{\partial \ln I_T}{\partial s} \right)^2 \quad (1)$$

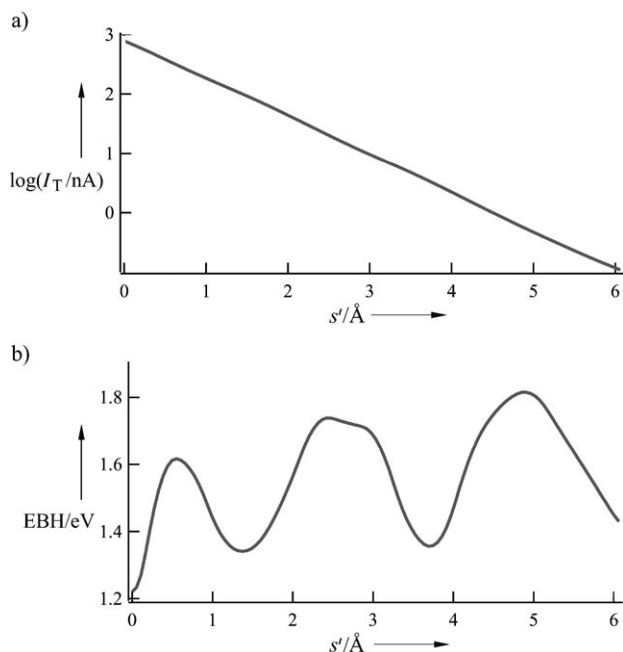
Allerdings ist eine direkte Korrelation der beobachteten Struktur in  $\phi_T(s)$  mit der räumlichen Verteilung von Ionen und Wasser innerhalb der Doppelschicht senkrecht zur Oberfläche ohne Unterstützung durch theoretische Studien fast unmöglich. Andererseits können gerade diese Informationen als das „fehlende Glied“ bei Untersuchungen zur Doppelschicht betrachtet werden: Während eine Fülle an Daten zur lateralen Verteilung von Anionen auf einkristallinen Edelmetallelektroden vorliegt, gibt es nur wenige Informationen zur Ladungs- und Ionen- oder Lösungsmittelverteilung senkrecht zur Oberfläche.

Abbildung 1 zeigt den Verlauf des Tunnelstroms als Funktion des Abstands von einer Au(111)-Oberfläche in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei +0.8 V gegen eine Standard-Kalomelektrode (SCE) sowie die entsprechende Kurve für die effektive Barrierenhöhe EBH gemäß Gleichung (1). Das Potential der Spitze wurde bei +0.275 V gegen SCE gehalten, d.h. die Tunnelspannung betrug 525 mV. Beim kleinsten experimentell erreichbaren Abstand zwischen Spitze und Probe ( $s' = 0$ ) war  $I_T = 800$  nA, was dem mit unserer Apparatur maximal handhabbaren Tunnelstrom entspricht. Allerdings ist dieser Abstand keinesfalls identisch mit der Tunnelweite  $s$ , deren Kenntnis für eine aussagekräftige Diskussion der experimentellen Daten erforderlich ist.

Definitionsgemäß entspricht  $s = 0$  dem Punktkontakt zwischen Spitze und Substrat,<sup>[21]</sup> für welchen der Widerstand des Quantenkontakts  $G^{-1} = 12.9$  k $\Omega$  ist. Weil der Kontakt zwischen Spitze und Substrat in realer meist vom idealen Quanten-Punktkontakt abweicht, führte Lang einen effektiven Kontaktwiderstand  $R = Ah/e^2$  ein, wobei  $A > 1$  eine materialabhängige Konstante ist.<sup>[22]</sup> Mit  $A = 2.7$  ( $R = 35$  k $\Omega$ ) konnte er die Ergebnisse von Experimenten unter UHV-

[\*] Dr. S. Venkatachalam, Dr. T. Jacob  
Abteilung Theorie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-4701  
E-Mail: jacob@fhi-berlin.mpg.de  
F. C. Simeone, Prof. Dr. D. M. Kolb  
Institut für Elektrochemie  
Universität Ulm, 89069 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: dieter.kolb@uni-ulm.de  
Homepage: <http://www.uni-ulm.de/echem>

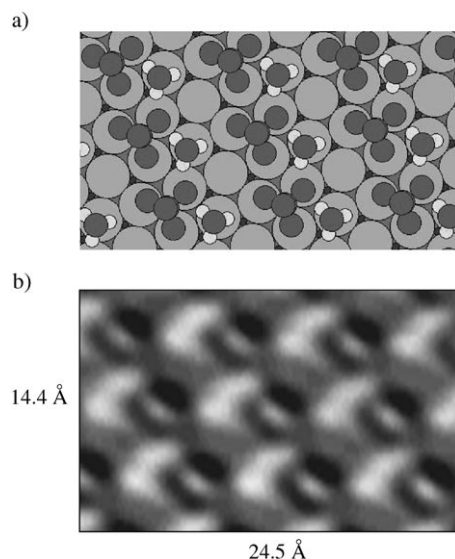
[\*\*] Dieses Projekt wurde unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Alexander von Humboldt-Stiftung (AvH).



**Abbildung 1.** Tunnelstrom (a) und effektive Barrierenhöhe (b) als Funktion des Abstandes von einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M  $H_2SO_4$  bei +0.8 V gegen SCE.  $s' = 0$  ist der kleinste experimentell erreichbare Abstand zwischen Spitze und Probe. Man beachte, dass die  $\log I_T$ - $s'$ -Kurve nicht streng linear verläuft.

Bedingungen zufriedenstellend reproduzieren.<sup>[23]</sup> Jedoch würde für die Grenzschicht zwischen Metall und wässriger Lösung selbst ein Widerstand von  $R = 35 \text{ k}\Omega$  zu unrealistisch großen  $s$ -Werten führen. Offensichtlich sind für diesen Fall die Tunnelströme im Allgemeinen deutlich kleiner. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass die starken chemischen Wechselwirkungen zwischen der Adsorbatlage und der Metalloberfläche große Veränderungen im präexponentiellen Faktor verursachen. Daher haben wir versucht,  $s = 0$  durch einen Vergleich der experimentell gemessenen EBH-Werte mit theoretisch berechneten Abständen zu bestimmen.

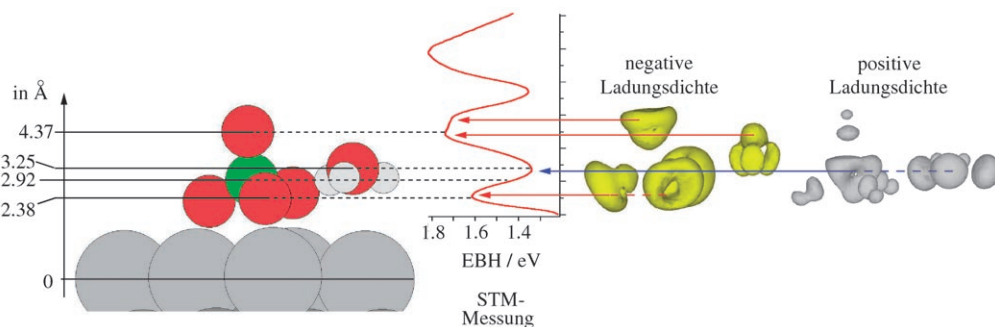
Um atomares Bild von der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Au(111)-Elektrode zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen an der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Sulfat-Struktur ausgeführt. Obwohl die Periodizität der Adsorbatlage aus diversen Arbeiten bekannt ist,<sup>[1,4,24]</sup> herrscht noch Uneinigkeit über die Natur der Coadsorbate, die ebenfalls mit In-situ-STM beobachtet wurden (Abbildung 2b). Daher haben wir bei unseren DFT-Untersuchungen die Coadsorption von Wasser und Hydronium in unterschiedlichen Kombinationen und Strukturen berücksichtigt. Wie bei



**Abbildung 2.** a) Optimierte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Sulfat-Struktur mit coadsorbierten Hydroniumionen (Au: große Kreise; O: dunkelgraue mittlere Kreise; H: helle kleine Kreise; die S-Atome befinden sich jeweils unter den zentralen O-Atomen) und b) die entsprechende STM-Aufnahme bei +0.8 V gegen SCE.

den pH-Werten unserer Lösungen zu erwarten war, zeigten die Rechnungen bei der Coadsorption eines einzelnen Hydroniumions pro Elementarzelle die beste Übereinstimmung mit In-situ-STM-Aufnahmen<sup>[24]</sup> sowie den hier vorgestellten Distanz-Tunnelspektroskopie-Messungen. Daher können wir unter diesen Bedingungen die spezifische Adsorption von Hydrogensulfat sowie Wasser an der Elektrodenoberfläche ausschließen. Eine Aufsicht auf das sich so ergebende Modellsystem und die entsprechende STM-Messung sind in Abbildung 2 dargestellt, eine schematische Seitenansicht einer einzelnen Elementarzelle ist zusammen mit der entsprechenden Ladungsdichte in Abbildung 3 gezeigt.

In dem System liegen die unteren drei Sauerstoffatome des Sulfations im Mittel  $2.38 \text{ \AA}$  über der Oberfläche. Diese Sauerstoffatome bilden jeweils eine kovalente Bindung zu den darunterliegenden Au-Atomen sowie eine Bindung zum



**Abbildung 3.** Vergleich der mit DFT berechneten Struktur und der STM-Messung. Links: Seitenansicht einer einzelnen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Elementarzelle (siehe Abbildung 2), zusammen mit den vertikalen Abständen der verschiedenen Atome zur ersten Oberflächenlage; Mitte: STM-Messung, wobei die vertikale Position der Kurve so an die Struktur angepasst wurde, dass das erste Maximum mit dem Abstand der unteren Sauerstoffatome des Sulfations zusammenfällt; rechts: Verteilung der negativen und positiven Ladungsdichte gemäß DFT-Rechnungen. Die vertikale Position entspricht dabei dem Kugelmodell (links).

zentralen S-Atom ( $d(\text{S-O}) \approx 1.55 \text{ \AA}$ ). Während zwei dieser O-Atome ein äquivalentes Bindungsverhalten zeigen, bildet das O-Atom, das zusätzlich über Wasserstoffbrücken mit den beiden benachbarten Hydroniumionen verknüpft ist ( $d(\text{O-H}) = 1.74 \text{ \AA}$ ), etwas schwächere und daher geringfügig längere S-O- und Au-O-Bindungen. Die Orientierung des Sulfations wird in der Adsorbatstruktur hauptsächlich vom Substrat bestimmt, die Position des Hydroniumions eher durch sein Bestreben, Wasserstoffbrücken auszubilden. Daher richtet sich das Hydroniumion bevorzugt so aus, dass sein O-Atom oberhalb der Ebene aus den drei H-Atomen liegt (siehe Abbildung 3).

Um aus unseren Distanz-Tunnelspektroskopie-Messungen eine absolute Skala für die vertikale Position bezüglich der Metalloberfläche abzuleiten, wurde das erste Maximum in der Kurve so verschoben, dass es mit der Ebene zusammenfällt, die aus den unteren drei Sauerstoffatomen des Sulfations gebildet wird. Diese Kalibrierung lässt sich damit rechtfertigen, dass die gemessene EBH-Kurve die Verteilung der negativen Ladungsdichte der Adsorbatlage widerspiegeln sollte, für die die Analyse unserer DFT-Rechnungen eine Anhäufung bei demjenigen Abstand zur Oberfläche findet, der der Lage dieser drei Sauerstoffatome entspricht (siehe Abbildung 3). Auf der derart festgelegten Abstandsskala liegt das erste Minimum  $3.2\text{--}3.3 \text{ \AA}$  über der Oberfläche, was interessanterweise genau mit der vertikalen Position des O-Atoms des Hydroniumions übereinstimmt. Dies zeigt deutlich, dass eine Korrelation der Atompositionen mit den Extrema der Distanz-Tunnelspektroskopie-Messung unzureichend ist. Stattdessen ergibt sich eine Korrelation mit der Ladungsdichteverteilung, die bei dem Abstand des ersten Minimums eine starke Anhäufung positiver Ladung (oder einen Mangel an negativer Ladung) aufweist, da sich hier das S-Atom des Sulfations und die H-Atome des Hydroniumions befinden. Wird die STM-Spitze weiter von der Oberfläche entfernt, finden wir zwei eng benachbarte Maxima bei  $4.3$  und  $4.8 \text{ \AA}$ . Auch diese finden ihre direkte Entsprechung in der berechneten Ladungsdichte. Das erste Maximum bei  $4.3 \text{ \AA}$  kann der Anhäufung negativer Ladung oberhalb des O-Atoms des Hydroniumions (doppelt besetztes p-Orbital) zugeordnet werden, und das zweite Maximum korreliert mit der negativen Ladung, die am obersten O-Atom des Sulfations lokalisiert ist. Obwohl in unseren DFT-Rechnungen zunächst nur die spezifische Adsorption berücksichtigt wurde, entsprechen das Minimum der STM-Kurve bei etwa  $5.5 \text{ \AA}$  und das darauffolgende Maximum bei etwa  $6.9 \text{ \AA}$  höchstwahrscheinlich der nächsten Lage von Hydratwasser bzw. der äußeren Helmholtz-Schicht.

Zusammenfassend stellt die vorliegende Arbeit ein atomares Bild der Gold-Elektrolyt-Grenzschicht vor und zeigt, wie durch eine Kombination von experimentellen Messungen und theoretischen Rechnungen neue Einsichten in so komplexe Systeme wie elektrochemische Grenzschichten gewonnen werden können. Nur dank dieser Kombination von Theorie und Experiment konnte den Distanz-Tunnelspektroskopie-Messungen eine absolute Abstandsskala zugeordnet werden, ohne die man gezwungen wäre, zusätzliche Annahmen zum Widerstand der STM-Spitze beim Punktkontakt zu machen.

## Experimentelles

Der Au(111)-Einkristall (Mateck, Jülich) mit etwa  $10 \text{ mm}$  Durchmesser und  $2 \text{ mm}$  Dicke wurde vor jeder Messung ca.  $6 \text{ min}$  in einer Wasserstofflampe bei Rotglut getempert.<sup>[25]</sup> Der Elektrolyt, normalerweise  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , wurde aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck Suprapure) und Milli-Q-Wasser hergestellt. Als Referenzelektrode wurde ein Pt-Draht verwendet, aber alle Potentiale sind bezüglich der Standard-Kalomelektrode angegeben (SCE). Das STM wurde in einer abgeschlossenen Argonatmosphäre betrieben. Jegliche Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung wurde cyclovoltammetrisch detektiert. Um das System elektrochemisch zu stabilisieren, wurden vor jeder Messung mehrere Cyclovoltammogramme der Spitze sowie der Probe aufgenommen.

Für die Tunnelstrom-Abstands-Kurven  $I_T(s)$  wurde zuerst der Sollwert des Stroms auf  $800 \text{ nA}$  gesetzt und damit der Abstand zur Probe festgelegt. Dieser Strom war der mit unserem Spitzen-Vorverstärker maximal handhabbare Wert. Danach wurde die Rückkopplung des STM ausgeschaltet und  $I_T(s)$ -Kurven aufgenommen, wobei die Spitze mit einer Geschwindigkeit von  $2.3\text{--}6 \text{ nm s}^{-1}$  von der Oberfläche entfernt und wieder herangeführt wurde. Durch diese Geschwindigkeiten konnten thermische Driftbewegungen des STM minimiert werden. Dann wurde die Rückkopplung kurz wieder eingeschaltet, um die Position relativ zur Oberfläche zu überprüfen und eventuell zu korrigieren, bevor zwei neue Kurven (vorwärts und rückwärts) aufgenommen wurden. Für  $E = +0.8 \text{ V}$  gegen SCE wurden die Messungen an verschiedenen Positionen der Oberfläche wiederholt. Hierbei wurden Kurven nur dann als brauchbar erachtet, wenn die Spitze vor und nach der  $I_T(s)$ -Messung gute atomare Auflösung zeigte und die Stromkurven für Vorwärts- und Rückwärtsscans innerhalb vorgegebener Grenzen identisch waren. Die  $z$ -Kalibrierung wurde jeweils vor und nach einer vollständigen Messung überprüft.

Die Kurve in Abbildung 1a zeigt den gemittelten Verlauf aus  $500$  Einzelmessungen, die mit verschiedenen Spitzen und an unterschiedlichen Tagen aufgenommen wurden. Um die EBH-Kurve (Abbildung 1b) mithilfe von Gleichung (1) direkt aus den experimentellen Daten berechnen zu können, wurden mit dem Cubic-spleen-Algorithmus gleichmäßig verteilte  $I_T(s)$ -Datenpunkte erzeugt.<sup>[26]</sup> Durch dieses Verfahren konnten ebenfalls Störungen durch elektronisches Rauschen, Faradaysche Ströme an der Spitze und durch die ruckartige Bewegung des Piezoelements herausgefiltert werden.

Zur Ergänzung unserer experimentellen Untersuchungen wurde SeqQuest,<sup>[27]</sup> ein periodisches DFT-Programm mit lokalisierten, durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen dargestellten Basisfunktionen zusammen mit dem PBE<sup>[28]</sup>-GGA-Austauschkorrelationsfunktional angewendet. Die kernnahen Elektronen eines jeden Au-Atoms wurden durch ein (nichtlokales) normerhaltendes Standard-Pseudopotential ersetzt,<sup>[29]</sup> sodass lediglich die  $5d$ - und  $6s$ -Elektronen im Valenzraum verbleiben und eine nichtlineare Kernkorrektur aufgerufen wird.<sup>[30]</sup> Die Basissätze entsprechen durch „Doppel-Zeta plus Polarisation“ optimierten, kontrahierten Gauß-Funktionen.

Alle Rechnungen wurden mit einem sechslagigen Oberflächenmodell (slab) ausgeführt, bei dem die untersten beiden Lagen in der berechneten Festkörperstruktur ( $a_0 = 4.152 \text{ \AA}$ ) fixiert wurden und die Geometrie der übrigen vier Lagen sowie der Adsorbate vollständig optimiert wurde (zu  $< 0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$ ). Integrationen im reziproken Raum wurden auf einem konvergierten Brillouin-Zonen-Gitter von  $8 \times 5 k$ -Punkten in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Elementarzelle ausgeführt.

Eingegangen am 28. Juni 2007,  
veränderte Fassung am 19. August 2007  
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

**Stichwörter:** Dichtefunktionaltheorie · Distanz-Tunnelmikroskopie · Elektrochemie · Grenzschichten · Sulfat

- 
- [1] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 366, 317.
- [2] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 375, 357.
- [3] I. R. de Moraes, F. C. Nart, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 461, 110.
- [4] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5684.
- [5] T. Wandlowski, K. Ataka, S. Pronkin, D. Diesing, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1233.
- [6] K. Sato, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itaya, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 725.
- [7] A. Guidelli, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2317.
- [8] E. Wernersson, R. Kjellander, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 154702.
- [9] R. Parsons in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. Bockris, B. Conway, E. Yeager), New York, **1980**, S. 1.
- [10] K. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **1998**, 14, 951.
- [11] M. Ito, M. Yamazaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3623.
- [12] G. Nagy, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1385.
- [13] M. Hugelmann, W. Schindler, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, E97.
- [14] G. Nagy, T. Wandlowski, *Langmuir* **2003**, 19, 10271.
- [15] K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, 58, 121.
- [16] D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2387.
- [17] R. Hiesgen, D. Eberhardt, D. Meissner, *Surf. Sci.* **2005**, 597, 80.
- [18] J. Halbritter, G. Repphun, S. Vinzelberg, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1385.
- [19] P. Hugelmann, W. Schindler, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6262.
- [20] D. M. Kolb, F. C. Simeone, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 2989.
- [21] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **1998**, 395, 780.
- [22] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 8173.
- [23] N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 10395.
- [24] O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **1992**, 94, 329.
- [25] L. A. Kibler, *Preparation and characterization of noble metal single crystal electrodes*, <http://www.uni-ulm.de/echem/ekat/downloadpage.html>.
- [26] C. H. Reinsch, *Numer. Math.* **1967**, 10, 177.
- [27] C. Verdozzi, P. A. Schultz, R. Wu, A. H. Edwards, N. Kioussis, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 125408.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [29] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 2980.
- [30] S. G. Louie, S. Froyen, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1982**, 26, 1738.
-