



Anwendungspotential von Rastersondenmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung von technischen Elektroden

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von Frau **Inka Plettenberg (M.Sc.)**
geboren am 26.06.1986 in Lingen (Ems)

Oldenburg, den 20.12.2017

Die experimentelle Arbeit für diese Dissertation erfolgte im Zeitraum von November 2011 bis November 2015 unter der Anleitung von Prof. Dr. Gunther Wittstock an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Center of Interface Science (CIS), Institut für Chemie. Das Projekt wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI) gefördert. Ein Teil der für diese Dissertationsschrift relevanten Publikationen entstammt Kooperationsprojekten, es werden in Abgrenzung zu den Veröffentlichungen jedoch nur die eigenen Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen behandelt. Während meiner Promotionszeit betreute ich die Bachelorarbeit von Mareike Hänsch. Einige der resultierenden Ergebnisse sind in diese Arbeit eingeflossen, an entsprechender Stelle jedoch eindeutig gekennzeichnet.

Gutachter:	Prof. Dr. Gunther Wittstock
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Uwe Schröder
Tag der Disputation:	13.04.2018

Meiner Familie

Zusammenfassung

Ein Kerninhalt dieser Arbeit ist die Entwicklung der Ohm'schen Rastermikroskopie (SOM) als neuartige Rastersondenmethode zur passiven, systemunabhängigen und flächendeckenden *in situ*-Detektion der primären Stromdichteverteilung an technischen Elektroden. Der Fokus lag hierbei auf der Visualisierung von Ionenströmen, die unter Verwendung bereits existenter Verfahren, wie z.B. der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM), nicht direkt darstellbar sind. Die Messung basiert auf der Erfassung des Spannungsabfalls im Elektrolyten oberhalb einer elektroaktiven Fläche mittels zweier Mikroreferenzelektroden (MREs) mit definiertem Interelektrodenabstand. In den entwickelten Versuchsaufbau der SOM wurden ein Lock-In-Verstärker zur Sicherstellung eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses sowie eine Scherkräftabstandsregulation (SF-Regulation) integriert. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Form von vierdimensionalen Experimenten, wobei an jedem Messpunkt ein Zykelvoltammogramm an der Substratelektrode und parallel dazu die Spannungsdifferenz zwischen den beiden MREs aufgezeichnet wird. Die Datenauswertung umfasst die Integration charakteristischer Signale und deren ortsabhängige Auftragung. Zu den wesentlichen Ergebnissen zählt die materialelektive und lateral hoch aufgelöste Darstellung der Oxidbildung und -reduktion an benachbarten Gold- und Platinelektroden mit einem Durchmesser von je 25 μm . Die elektrochemischen Daten korrelieren gut mit den topographischen Eigenschaften der Probe. Darüber hinaus gelang die Darstellung der Interkalation von K^+ -Ionen in Preussisch-Blau-Filme.

Neben den Arbeiten zur SOM wurden zielgerichtete Untersuchungen zur Funktionsweise der SF-Regulation als Funktion der Modulationssignale und unterschiedlichen Parametern wie Materialbeschaffenheit und Sondenart durchgeführt. Außerdem wurden die Einsatzperspektiven der SECM mit gekoppelter SF-Regulation (SF-SECM) an technischen Elektroden überprüft, deren Charakterisierung mit teils erschwerten Versuchsbedingungen einhergeht.

Im Rahmen der Experimente zur SF-Regulation konnten keine signifikanten Abhängigkeiten identifiziert werden, die eine Abschätzung stabiler Referenzsignale erlauben. Hingegen zeigte sich, dass die Bedingungen individueller Versuche, z.B. die exakte Fixierung der Anregungs- und Detektionseinheit, beeinflussende Faktoren sind. Das Potential der SF-SECM zur Charakterisierung technischer Elektroden wurde anhand von Gasdiffusionselektroden und farbstoffsensibilisierten Solarzellen demonstriert, wobei aussagekräftige Daten gewonnen wurden.

Abstract

A main content of this work is the development of scanning ohmic microscopy (SOM), a new scanning probe method for passive and system independent *in situ*-imaging of the primary current distribution at technical electrodes. The focus was to visualize ionic currents, which are not directly accessible by other existing methods such as scanning electrochemical microscopy (SECM). The measurement is based on following the voltage difference between two microreference electrodes (MREs) with defined inter-electrode distance to sense the potential drop within the electrolyte above an electroactive sample. A lock-in-amplifier, ensuring a good signal-to-noise-ratio, and a shear force distance control (SF-control) were integrated into the final SOM setup. The measurements were conducted as four-dimensional experiments, in which a cyclic voltammogram is performed at every step while the potential difference between the MREs is recorded simultaneously. Characteristic peaks were extracted from the data by integration and the integrals were plotted with respect to the position of the probe. One central result is the material-selective and highly resolved imaging of oxide formation and reduction at adjacent gold and platinum electrodes with a diameter of each 25 μm . The electrochemical data correlated well with the topographical properties of the sample. Moreover, the intercalation of potassium ions into Prussian Blue films could be visualized by SOM.

Besides the experiments on SOM, investigations regarding the function principle of the SF-control as a function of modulation signals and different parameters like materials properties and probe type were conducted. Furthermore, the perspectives to characterize technical electrodes, which are partly associated with demanding conditions, using SF-control coupled SECM (SF-SECM) were examined.

The investigations on the SF-control did not indicate significant dependencies allowing the prediction of stable reference signals. However, the conditions of individual measurements like the exact fixation of the excitation and detection unit were shown to be influencing factors. The potential of SF-SECM to characterize technical electrodes was demonstrated on gas diffusion electrodes and dye sensitized solar cells. The experiments resulted in highly conclusive data.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wittstock für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung der Arbeit und die stete Diskussionsbereitschaft. Durch seine Förderung konnte ich immer wieder neue Perspektiven entwickeln und vielfältige Einblicke auch in übergreifende Themen gewinnen. Sein Engagement bei der Modifizierung der für diese Arbeit nötigen Software hat zudem einige wesentliche Forschungsarbeiten erst möglich gemacht.

Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder und den weiteren Professoren des Graduiertenkollegs Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI) danke ich für ihr Engagement in der Fortbildung der Teilnehmer und für die vielen lehrreichen Gespräche im Rahmen der GEENI-Projekttreffen. Diese Treffen haben mir viele eindrucksvolle Einblicke in die inhaltlichen Schwerpunkte angrenzender Fachrichtungen gewährt und sehr dazu beigetragen, ‚über den Tellerrand‘ schauen zu können.

Darüber hinaus möchte ich dem GEENI-Graduiertenkolleg für die großzügige finanzielle Unterstützung der Arbeit danken. Die Teilnahme an Konferenzen wurde zudem durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), die Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen (AGEF) und die Graduiertenschule Science and Technology (OLTECH) der Universität Oldenburg finanziell gefördert.

Ich bedanke mich außerdem bei den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg, insbesondere Herrn Folkert Roelfs, für das Engagement bei der Konstruktion und Herstellung diverser Sonderanfertigungen für meine Untersuchungen.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Wittstock möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, das freundliche Miteinander und die Unterstützung bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. Andreas Lesch für seine stets Hilfsbereitschaft in allen Fragen zur SECM. Herrn Dr. Ushula Mengesha Tefashe danke ich für die Einweisung in die Bedienung des SF-SECM. Frau Dr. Julia Witt danke ich für die Erstellung der AFM-Aufnahmen. Herrn Dr. habil. Carsten Dosche danke ich für seine Unterstützung am CLSM und die Anfertigung von entsprechenden Aufnahmen. Herrn Gerd Gertjegerdes danke ich für seine technischen Hilfestellungen und seine stets hilfsbereite und freundliche Art. Frau Mareike Hänsch danke ich für ihren Einsatz und ihr Durchhaltevermögen, das sie im Rahmen ihrer Bachelorarbeit und somit zu Beginn meiner Forschungsarbeiten zur SOM gezeigt hat. Frau Ina Schmidt und Frau Wiebke Schulte möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei unse-

ren Kooperationsprojekten und insgesamt die freundschaftliche Unterstützung während der Promotionszeit von Herzen danken. Bei Herrn Dr. Frank Meiners und Frau Dr. Britta Vaske bedanke ich mich für die lustigen und netten Gespräche im Büro, die so manchen Tag aufheitert haben. Auch allen hier nicht gesondert erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich meinen Dank aussprechen.

Neben allen Menschen, die mit ihrer kollegialen und fachlichen Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich von Herzen den Menschen danken, die mich persönlich auf vielfältige Art und Weise unterstützt haben, meiner Familie und meinen Freunden. Viele Gespräche, Aktivitäten und schöne Momente haben dazu beigetragen, dass ich einen Ausgleich zu meiner Arbeit hatte, viele Motivationstiefs überwinden konnte und zum Weitermachen immer wieder motiviert wurde. Ganz besonders möchte ich hierbei meiner Familie danken, die mich immer und bedingungslos unterstützt hat und es überhaupt erst ermöglichte, dass ich mein Studium absolvieren und eine Promotion beginnen konnte. Sehr wichtig für mich war meine Großmutter, die den Abschluss meiner Promotion leider nicht mehr erleben kann.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Lokale elektrochemische Charakterisierung von Proben mittels <i>in situ</i> Detektion eines Spannungsabfalls.....	7
2.1	Scanning Reference Electrode Technique	8
2.2	Scanning Vibrating Electrode Technique	10
2.3	Lokale Impedanzspektroskopie	12
2.4	Ohm'sche Mikroskopie	13
2.5	Miniaturisierte Referenzelektroden	16
3	Elektrochemische Rastermikroskopie und kapillarbasierte Rastersondenmethoden	20
3.1	Messprinzip.....	20
3.2	Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation..	25
3.3	Kapillarbasierte Methoden.....	29
4	Ohm'sche Rastermikroskopie	33
4.1	Voruntersuchungen zu Anwendbarkeit des Detektionsprinzips.....	33
4.2	Untersuchungen zur Wahl geeigneter Sonden.....	40
4.3	Untersuchungen zu Kopplung der Ohm'schen Rastermikroskopie mit einer Scherkraftabstandsregulation.....	45
4.4	Optimierung der Messung durch Einsatz eines Lock-In-Verstärkers.....	51
4.5	Beispielhafte Anwendungen der Ohm'schen Rastermikroskopie	67
4.6	Allgemeine Betrachtungen zum Messprinzip der Ohm'schen Rastermikroskopie ...	81
5	Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation zur Charakterisierung von technischen Elektroden und Untersuchungen zur Funktionsweise der Abstandskontrolle	83
5.1	Parameter für die Scherkraftabstandsregulation	83
5.2	Auswertung der Versuchsparameter der Scherkraftabstandsregulation	86

5.2.1	Korrelationen zwischen der Lage der Referenzfrequenz und den Parametern Sondenvariante und Substratmaterial	88
5.2.2	Korrelationen zwischen der Referenzamplitude, dem Peak-Verhältnis, der Lage der Referenzfrequenz und den experimentellen Parametern Sondenvariante und Substratmaterial	101
5.3	Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation zur Charakterisierung von technischen Elektroden	107
5.3.1	Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation an farbstoffsensibilisierten Solarzellen	107
5.3.2	Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation an Gasdiffusionselektroden	112
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
7	Experimentelles	123
7.1	Experimentelle Details zur Ohm'schen Rastermikroskopie.....	123
7.1.1	Herstellung der Mikroreferenzelektroden.....	123
7.1.2	Modellsubstrate	123
7.1.3	Basis-Versuchsaufbau	124
7.1.4	Basis-Versuchsaufbau mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation.....	125
7.1.5	Setup mit Lock-In-Verstärker.....	125
7.1.6	Durchführung	127
7.2	Experimentelle Details zur elektrochemischen Rastermikroskopie und elektrochemischen Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation	127
7.2.1	Experimente zur elektrochemischen Rastermikroskopie.....	127
7.2.2	Herstellung von Gold-Mikroelektroden	128
7.2.3	Herstellung von Platin-Mikroelektroden	128
7.2.4	Experimente zur elektrochemischen Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation.....	130
8	Symbole und Abkürzungen.....	133
9	Literatur	136
10	Publikationen und Konferenzbeiträge.....	146

11 Curriculum Vitae..... 149

1 Einleitung

Viele technische Errungenschaften der modernen Zeit basieren auf elektrochemischen Prozessen und die Nutzung zahlreicher Produkte, wie z.B. Batterien, Brennstoffzellen, Solarzellen und Mikrochips, erscheint uns heutzutage als selbstverständlich. Aktuelle Diskussionen und politisches Engagement zur effizienten sowie nachhaltigen Erzeugung und Speicherung von Energie, die Umstellung auf Elektromobilität und die Reduktion von Emissionen zeigen jedoch, dass viele derzeit existente Anwendungen teils noch erhebliche Defizite aufweisen und ein umfassender Optimierungsbedarf besteht. Die Produktqualität, allgemeine Leistungsfähigkeit und maximale Nutzungsdauer von elektrochemischen Systemen wird mitunter erheblich durch die mikro- und nanoskopischen Eigenschaften der verwendeten Materialien beeinflusst, welche sich zumeist aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen. Der lokalen Charakterisierung von Grenzflächeneigenschaften, dem Einsatzbereich der Rastersondenmethoden, kommt somit eine besondere Bedeutung zu. Ein Beispiel für solch heterogene Proben sind u.a. Kompositelektroden, wie sie in Lithium-Ionen-Batterien verbaut werden.¹

Das Gebiet der Rastersondenmethoden ist so vielfältig wie die zu beantwortenden Fragestellungen und seit Entwicklung der ersten Konzepte werden intensive Studien zur Optimierung von Messmethoden, Erschließung neuer Anwendungsgebiete und Etablierung innovativer Detektionsverfahren mit teils bahnbrechenden Ergebnissen durchgeführt. Während einige Techniken, wie z.B. die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM),² vorrangig der Gewinnung topographischer Daten dienen, wurden andere Methoden, wie die elektrochemische Rastermikroskopie (*scanning electrochemical microscopy*, SECM),³⁻⁵ mit Hinblick auf die elektrochemische Charakterisierung von Substraten entwickelt. Neuartige Detektionsvarianten, zu denen die *conductive atomic force microscopy* (C-AFM)^{6, 7} und der *hopping intermittent contact*-Modus der SECM (HIC-SECM)⁸ zählen, zeigen, wie sich die Grenzen zwischen einzelnen Rastersondenmethoden langsam auflösen. Ebenso bedeutend ist in diesem Zusammenhang auch die Kopplung von Verfahren zu neuen Hybridtechniken,⁹ wie die SECM/AFM,^{10, 11} oder die Kombination von SECM und der Rasterionenleitfähigkeitsmikroskopie (*scanning ion conductance microscopy*, SICM) zur SECM/SICM.¹²⁻¹⁴ Neben Bestrebungen zur Visualisierung bislang ‚unsichtbarer‘ Prozesse lässt sich ein klarer Trend hin zu schnelleren, höher auflösenden und sensitiveren Verfahren ausmachen. In dieser Hinsicht wurden insbesondere auf dem Gebiet der kapillarbasierten Techniken in der jüngsten Vergangenheit neue Maßstäbe gesetzt.¹⁵ Weiterhin wurden die Grenzen des bislang etablierten ‚Ras-

terscannens‘ von Substraten durch spiralförmige Scan-Muster aufgebrochen¹⁶ und dadurch die Geschwindigkeit der Datengewinnung erheblich gesteigert.

Die elektrochemischen Prozesse an technischen Elektroden, wie sie u.a. in Batterien, Brennstoffzellen und Solarzellen verbaut werden, sind häufig gut untersucht und werden indirekt im Rahmen standardisierter Verfahren an den komplett montierten Testzellen über die Parameter Effizienz, Zyklenstabilität etc. charakterisiert. Auf diese Weise können zwar verhältnismäßig gut Korrelationen zwischen einem Produktionsverfahren und der Qualität des Endproduktes aufgedeckt werden, jedoch erfolgt die Charakterisierung von Materialeigenschaften in unterschiedlichem Ausmaß nach dem Prinzip ‚trial and error‘, die genauen Zusammenhänge zwischen den lokalen Elektrodencharakteristika und der Leistungsfähigkeit des fertigen Systems bleiben häufig unentdeckt. Im Sinne einer gezielten Optimierung von Produktionsprozessen und der Aufdeckung von Gründen für gewünschte oder unerwünschte Charakteristika des fertigen Testsystems ist es jedoch unabdingbar, elektrochemische Prozesse an technischen Elektroden genau zu lokalisieren und mit einzelnen Materialkomponenten in Zusammenhang zu bringen. Zu den besonderen Herausforderungen zählen die Visualisierung von Ionenströmen, wie sie beispielsweise im Rahmen von Interkalations- und Deinterkalationsreaktionen in Lithium-Ionen-Batterien auftreten (Abbildung 1.1a).¹ Die Aufzeichnung der Prozesse in Brennstoffzellen, zu denen die in Abbildung 1.1b dargestellte kathodische Reduktion von Sauerstoff zählt,¹⁷ ist ein weiteres Beispiel.

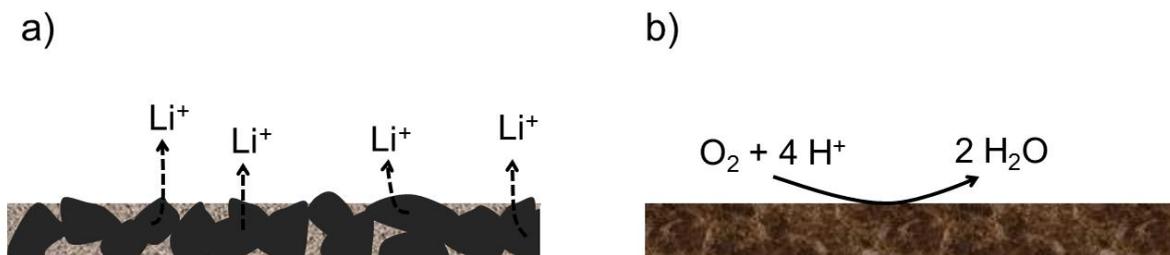


Abbildung 1.1: a) Darstellung der Deinterkalation von Lithium-Ionen an Graphitelektroden in Lithium-Ionen-Batterien beim Entladeprozess; b) Darstellung der Kathodenreaktion in einer Brennstoffzelle.

Die SECM wurde bereits auf vielfältige Art und Weise zur Charakterisierung unterschiedlichster Substrate und Reaktionstypen eingesetzt.^{3-5, 18} Das Detektionsprinzip beruht auf der Elektrokonversion einer redoxaktiven Spezies, dem sogenannten Mediator, an einer Mikroelektrode (ME). Diese wird während der Messung relativ zum Substrat bewegt, wobei der dabei gemessene Sondenstrom i_T von den lokalen Eigenschaften des untersuchten Materials

abhängt. Die Funktionsweise der SECM bildet häufig die Basis weiterführender Überlegungen zur hochaufgelösten Aufzeichnung bislang nicht darstellbarer elektrochemischer Prozesse. So wurden in der Vergangenheit elegante Konzepte zur Darstellung lokaler Eigenschaften von Brennstoffzellen mittels der SECM präsentiert. Als Beispiel kann die Visualisierung der Sauerstoffreduktion an katalytischen Materialien im Redox-Konkurrenz-Modus (*redox competition mode*, RC-Modus) angeführt werden.^{19, 20} Insbesondere für die direkte Erfassung der Interkalation von Lithiumionen *in situ* existieren jedoch nach wie vor kaum Lösungsansätze. Zwar wurde bereits erfolgreich demonstriert, wie Lithium-Ionenströme mittels einer ME erfasst und zur Erstellung eines Reaktivitätsprofils der Substratoberfläche verwendet werden können,²¹ allerdings bedingt dieser Ansatz die kontinuierliche Modifikation der aktiven Elektrodenfläche der ME durch Prozesse wie Amalgambildung oder Abscheidung. Trotz bestehender Limitierungen wurden jedoch bereits beeindruckende Ergebnisse zur Bestimmung der Eigenschaften von Interkalationselektroden unter Verwendung der SECM publiziert.²²⁻²⁶ Daneben war auf diesem Gebiet auch der Einsatz der SICM²⁷ sowie der lokalen Impedanzspektroskopie (*local electrochemical impedance spectroscopy*, LEIS)²⁸ erfolgreich.

Im Hinblick auf die Charakterisierung realer Substrate ist es grundsätzlich als kritisch zu bewerten, wenn die natürlichen Bedingungen des zu untersuchenden Systems durch das verwendete Verfahren beeinflusst oder modifiziert werden müssen. Da die kontinuierliche Umwandlung eines Redoxmediators zu permanenten Konzentrationsänderungen führt, das Reaktionsmedium somit verändert wird und die redoxaktive Spezies zudem das Potential besitzt, mit dem Substrat oder den ablaufenden Prozessen in unerwünschter Weise zu interagieren, ist das Risiko der Beeinflussung des Testsystems insbesondere für die SECM zu bedenken. Um spezielle Prozesse wie die Interkalationsreaktionen in Lithium-Ionen-Batterien zu veranschaulichen, wäre somit der Einsatz eines Verfahrens zu favorisieren, welches das natürliche elektrochemische System nicht verändert und dennoch die hochaufgelöste Zuordnung lokaler Prozesse *in situ* ermöglicht. Diese Anforderungen werden formal durch die LEIS erfüllt, welche auf der Messung lokaler Impedanzen beruht. Hierbei werden elektrochemische Reaktionen in Abhängigkeit von einer entsprechenden Anregungsfrequenz untersucht, wodurch der Einfluss einzelner Systemkomponenten lokal zugeordnet werden kann und die Methode prinzipiell sehr vielseitig einsetzbar ist.²⁹ Dennoch spiegeln die mittels der LEIS erhaltenen Daten nicht den realen Stromfluss *in situ* wider.

Ein alternativer experimenteller Zugang könnte die Detektion des lokalen Spannungsabfalls im Elektrolyten sein, wobei es sich um das Messprinzip der *scanning reference electrode technique* (SRET) und der *scanning vibrating electrode technique* (SVET) handelt. Bei der SRET wird die Potentialdifferenz ΔU zwischen zwei Referenzelektroden gemessen, während sich die Position von mindestens einer der beiden Elektroden relativ zum Substrat ändert. Bei der SVET wird eine einzelne vibrierende Elektrode zur Detektion des Spannungsabfalls eingesetzt, wobei das Signal mittels Lock-In-Verstärkung aufgezeichnet und verarbeitet wird.³⁰ Beide Methoden basieren auf dem Konzept der primären Stromdichteverteilung, wodurch die detektierte Potentialdifferenz ΔU letztlich, in Übereinstimmung mit dem Ohm'schen Gesetz, von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der lokalen Stromdichte abhängt.³¹ SRET und SVET wurden in der Vergangenheit überwiegend zur Darstellung von Korrosionsprozessen verwendet, wobei die SVET der SRET bezüglich Sensitivität und laterale Auflösung aufgrund des Einsatzes von Lock-In-Verstärkung überlegen ist.³⁰ Dennoch sind bislang kaum experimentelle Daten mit einer hohen lateralen Auflösung publiziert worden, was nahelegt, dass auch die SVET diesbezüglich limitiert ist. Weiterhin konnten die elektrochemischen Daten nicht mit topographischen Informationen korreliert werden. Das Prinzip der Messung des lokalen Spannungsabfalls kam auch im Zusammenhang mit Experimenten zur LEIS zum Einsatz.^{29, 32}

2008 präsentierten Scherson und Mitarbeiter³³ einen neuartigen Ansatz zur Detektion elektrochemischer Reaktionen an Substraten unter Verwendung zweier parallel zueinander positionierter Mikroreferenzelektroden (MREs) mit definiertem Interelektrodenabstand. Kernprinzip dieses als Ohm'schen Mikroskopie (*ohmic microscopy*, OM) eingeführten Verfahrens ist die Messung einer Spannungsdifferenz ΔU entlang des Strompfades, während am Substrat eine elektrochemische Reaktion induziert wird. Die Größe ΔU ist der lokalen Stromdichteverteilung direkt proportional und vom elektrischen Widerstand des Elektrolyten abhängig. Die Methode basiert somit, wie die SRET und die SVET, auf der Anwendung des Ohm'schen Gesetzes. Elektrochemische Prozesse können somit passiv, d.h. ohne direkte Beeinflussung des Testsystems durch kontinuierliche Umwandlungsprozesse an der Sonde, wie sie z.B. die SECM erfordert, detektiert werden.

Trotz der bislang zu verzeichnenden Erfolge bei der Entwicklung von Rastersondenmethoden zur elektrochemischen Charakterisierung von Substraten, existierte zu Beginn dieser Arbeit

kein Verfahren, für welches die passive, systemunabhängige und flächendeckende *in situ*-Detektion der Stromdichteverteilung an technischen Elektroden mit zufriedenstellender Datenqualität demonstriert wurde. Weiterhin sind die meisten Methoden hinsichtlich der Korrelation der elektrochemischen Daten mit topographischen Eigenschaften des Substrats limitiert. Ziel dieser Arbeit war es daher, ein entsprechendes Verfahren zu entwickeln und dieses mit einer Abstandsregulation zur Topographiebestimmung und Einhaltung konstanter Arbeitsabstände zu kombinieren. Als Ausgangspunkt dieses Vorhabens diente das von Scherson und Mitarbeitern eingeführte Detektionsprinzip der Ohm'schen Mikroskopie, welches zur Ohm'schen Rastermikroskopie (*scanning ohmic microscopy*, SOM) weiterentwickelt werden sollte. Diese Zielstellung lässt sich grob in folgende Teilaspekte gliedern:

1. Untersuchung, ob die SOM grundsätzlich zur flächenhaften Darstellung elektrochemischer Prozesse eingesetzt werden kann.
2. Kombinierbarkeit der SOM mit einem Abstandsregulationssystem.
3. Evaluation der Datenqualität und Optimierung von Systemparametern.

Bezüglich der einzuführenden Abstandskontrollsystems wurde davon ausgegangen, dass die im Rahmen von SECM-Experimenten mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation (*shear force SECM*, SF-SECM)^{34, 35} bereits etablierte Abstandskontrolle nicht zuletzt aufgrund der zu erwartenden Ähnlichkeit der äußeren Sondengeometrien potentiell in das SOM-Setup zu integrieren ist.

Da die Anzahl publizierter Daten zu SF-SECM-Experimenten auch viele Jahre nach Einführung der Methode^{36, 37} noch sehr gering ist und die Einsatzperspektiven der SF-SECM insbesondere an technischen Elektroden noch relativ unerforscht sind, grenzen die geplanten Untersuchungen zur Integration einer Scherkraftabstandsregulation (SF-Regulation) in die SOM an ein weiteres Forschungsfeld, welches die Limitierungen, Möglichkeiten und Einflussparameter der SF-Regulation selbst betrifft. Aus diesem Grund ergab sich für diese Arbeit als zweiter Schwerpunkt die zielgerichtete Untersuchung der Systemparameter der SF-Regulation. In diesem Zusammenhang war auch der Einsatz der SF-SECM an technischen Elektroden zu demonstrieren.

Diese Dissertationsschrift beginnt mit einer Einführung in die theoretischen Grundlagen der Untersuchungen sowie in wesentliche, den Forschungsstand definierende Erkenntnisse und

Methoden aus der Literatur in Kapitel 2 und 3. Die Arbeiten zur SOM werden in Kapitel 4 ausführlich beschrieben und diskutiert. Die Experimente zum Einsatz der SF-SECM an technischen Elektroden wurden im Rahmen von Kooperationsprojekten durchgeführt und sind in Kapitel 5 erläutert. Darüber hinaus werden in Kapitel 5 die Experimente zur Abhängigkeit der Funktionsweise der SF-Regulation von verschiedenen Systemparametern beschrieben. Kapitel 7 fasst die experimentellen Details der Arbeiten zusammen.

Es wird darauf hingewiesen, dass wichtige Ergebnisse der Untersuchungen bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht wurden, die publizierten Daten sind durch einen Literaturverweis in den jeweiligen Abbildungsbeschriftungen eindeutig gekennzeichnet. Der Anteil der eigenen Arbeiten ist hierbei klar von den Arbeiten der Kooperationspartner abgegrenzt.

2 Lokale elektrochemische Charakterisierung von Proben mittels *in situ* Detektion eines Spannungsabfalls

Das Konzept der primären Stromdichteverteilung, welches die theoretische Grundlage der Detektion lokaler Spannungsabfälle im Elektrolyten oberhalb einer Probe bildet, basiert auf der Annahme einer einheitlichen Elektrolytzusammensetzung, folglich der Abwesenheit von Konzentrationsgradienten. Zudem wird das Überpotential der elektrochemisch aktiven Oberfläche vernachlässigt und eine schnelle Reaktionskinetik vorausgesetzt. Die Lösung in direkter Nähe zur Elektrode ist als Äquipotentialfläche definiert, die Ausbreitung des Potentials in der Lösung erfolgt entlang sogenannter Äquipotentiallinien. Es besteht somit ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der Stromdichte j , dem Produkt der spezifischen Leitfähigkeit κ des Elektrolyten und der Potentialdifferenz ΔU .³¹

$$j = \kappa \Delta U \quad (1)$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ist grundsätzlich von der Konzentration der gelösten Ionen abhängig, hierbei besteht jedoch über größere Konzentrationsbereiche zu meist keine lineare Abhängigkeit. Vielmehr ergibt sich ein komplexes Zusammenspiel aus elektrostatischen Kräften, dem Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen, dem Dissoziationsverhalten der Elektrolyte, der Viskosität der Lösung, der Temperatur und der Driftgeschwindigkeit der Ionen, welche wiederum u.a. von der Ionengröße und dem Solvatisierungsgrad abhängt. Folglich wird das Leitfähigkeitsverhalten zusätzlich durch das Vorhandensein unterschiedlicher Ionenarten und Veränderungen der Elektrolytzusammensetzung durch elektrochemische Prozesse beeinflusst. Der Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit definiert den elektrischen Widerstand, wodurch der Zusammenhang in Gleichung 1 dem Ohm'schen Gesetz entspricht. Die hier kurz erläuterten Grundlagen zur Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen wurden Ref.³⁸ entnommen.

Die Spannungsdifferenz ΔU kann durch Detektion lokaler Potentiale zwischen zwei Messpunkten mit definiertem Abstand l relativ zueinander bestimmt werden. Das Messprinzip ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

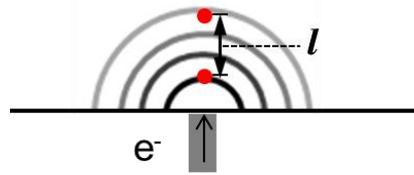


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Detektion eines Spannungsabfalls in Elektrolytlösungen.

Gleichung 1 kann somit unter Berücksichtigung des Abstands l zwischen den beiden Messpunkten und Einsetzen des spezifischen Widerstands ρ des Elektrolyten anstelle der Leitfähigkeit erweitert werden.³⁰ Gleichung 2 bildet die methodische Grundlage der SRET, SVET, OM und LEIS, wobei letztere auf Messung der Wechsellspannungsdifferenz basiert (siehe Kapitel 2.3)

$$j = \frac{\Delta U}{\rho l} \Rightarrow \Delta U = j\rho l \quad (2)$$

Neben den elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten selbst hängt die Ausprägung des Potentialgradienten in Lösung nicht zuletzt stark von den geometrischen Dimensionen der elektroaktiven Fläche ab. Für eine Scheibenelektrode inmitten einer isolierenden Umgebung kann die Potentialverteilung unter Nutzung der Laplace-Gleichung ermittelt werden,^{39, 40} woraus eine konzentrische, bis zum Lösungsinernen hin annähernd ovale Orientierung der Äquipotentiallinien resultiert. Somit besteht eine starke Abhängigkeit zwischen dem lokalen Potential im Elektrolyten und dem Abstand zur Substratoberfläche.³⁰ Kompliziertere Formen der elektroaktiven Fläche, Kontaktflächen zwischen unterschiedlichen Materialien und topographische Effekte führen zu veränderten und teils komplizierten Mustern der Potentialverteilung.⁴¹⁻⁴⁴

2.1 Scanning Reference Electrode Technique

Bereits 1938 wurden durch Thornhill und Evans^{45, 46} Experimente zur Messung des Stromflusses im Elektrolyten in der Nähe korrodierender Metalle präsentiert, welche der SRET zugerechnet werden können. Die Datenlage ist insgesamt sehr begrenzt und es existiert kaum Literatur, die die Arbeiten zur SRET vollständig zusammenfasst bzw. das Potential sowie die Limitierungen der Methode aufzeigt. Das Kerngebiet der Methode sind Forschungsarbeiten zur Korrosion. Die inhaltliche Grundlage der folgenden Ausführungen bilden Übersichtsbeiträge von Lillard³⁰ und Isaacs.⁴⁰

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, wird bei der SRET eine Potentialdifferenz zwischen zwei Referenzelektroden gemessen. Ein Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2.2 dargestellt, wobei zwei unterschiedliche Varianten existieren. In der ersten Variante wird eine Referenzelektrode (RE) relativ zur Probe bewegt, während die zweite RE an einem festen Punkt am Rand der Messzelle positioniert ist. Bei der zweiten Variante wird eine Doppelelektrode mit festem Abstand zwischen den REs relativ zum Substrat bewegt. In beiden Fällen wird die ortsabhängige Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden gemessen.

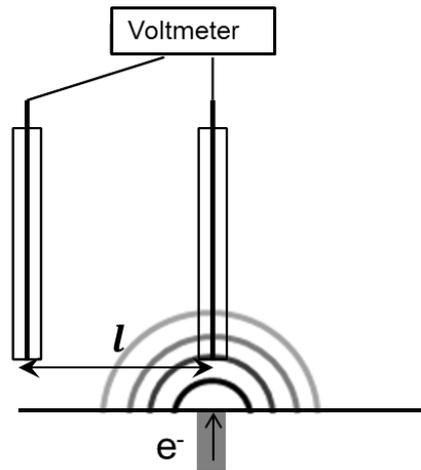


Abbildung 2.2: Schema des Versuchsaufbaus der SRET.

Aufgrund des Potentialgradienten in der Lösung oberhalb des elektroaktiven Substrats ist die Intensität des Messsignals wesentlich vom Abstand zwischen Sonde und Substrat abhängig. Es wäre somit grundsätzlich erstrebenswert, diesen Abstand möglichst gering zu halten. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass es zu Abschirmungseffekten aufgrund einer Behinderung des Stromflusses kommt, wodurch die Methode sich selbst limitiert. Eine naheliegende Möglichkeit, die Effekte durch Abschirmung zu minimieren, ist die Verringerung der Sondengröße. Auf diese Weise ließe sich auch die laterale Auflösung positiv beeinflussen. Diesem Optimierungsansatz steht jedoch das sinkende Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, S/N-Verhältnis) entgegen, welches unmittelbare Folge einer Minimierung der Sonde ist.³⁰ Die Beschichtung der Elektrodenoberfläche mit platinierterm Platin vergrößert die aktive Elektrodenoberfläche bei ansonsten gleich bleibender Sondengröße und ist eine verifizierte Option, dieser Problematik zu begegnen. Ein wichtiger Effekt der Signal-Abstands-Beziehung ist zudem, dass die erhaltene Potentialkarte nicht den tatsächlichen Verhältnissen direkt an der Probenoberfläche entspricht, sondern eine abstandsabhängige Funktion der Stromdichteverteilung im Elektrolyten oberhalb der Probe darstellt. Um die detektierten Potentialdifferenzen mit

dem realen Stromfluss korrelieren zu können, muss das System zuvor außerdem kalibriert werden.

2.2 Scanning Vibrating Electrode Technique

Das Detektionsprinzip der SVET wurde erstmals 1974 im Zusammenhang mit der Aufzeichnung von Stromfluss an lebenden Zellen vorgestellt.⁴⁷ In den darauffolgenden Jahren wurden insbesondere durch Isaacs^{48, 49} weiterführende Untersuchungen zur Anwendung der Methode auf dem Gebiet der Korrosionsforschung durchgeführt. Die SVET zeichnet sich gegenüber der SRET vorrangig durch ihr deutlich vergrößertes S/N-Verhältnis aus. Dies ist auf die Verwendung von Lock-In-Verstärkern zur Signalverarbeitung zurückzuführen, die verwendeten Modulationsfrequenzen liegen hierbei üblicherweise im Bereich 100-1000 Hz.³⁰ Die zumeist vertikale Vibration der Sonden erfolgt mit Amplituden zwischen 1-60 μm . Auf diese Weise können Stromdichten unterhalb weniger $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erfasst werden.⁵⁰ Abbildung 2.3 zeigt ein Schema des Versuchsaufbaus.

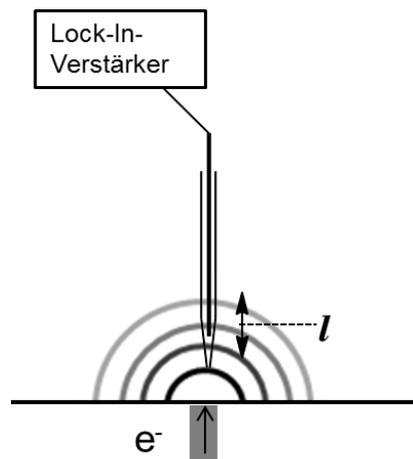


Abbildung 2.3: Schema des Versuchsaufbaus der SVET.

Die hochsensitive Detektion mit einer oszillierenden Sonde besitzt eine Kehrseite, nämlich das Risiko, vibrationsbedingte Artefakte zu erzeugen.⁵¹ Dabei wechselwirkt die künstliche Durchmischung des Elektrolyten mit Transportprozessen wie Diffusion, Migration und Konvektion. Untersuchungen jüngerer Zeit⁵² kamen jedoch zu dem Ergebnis, dass kleine Vibrationsamplituden (ca. 10 μm) einen vernachlässigbaren Effekt haben, die laterale Bewegung der Sonde während des Scannens die gemessenen Werte allerdings ebenfalls verfälschen kann. Zu bemerken ist bezüglich dieser Ergebnisse, dass der Sonden-Substrat-Abstand von 50-200 μm im Verhältnis zur Dimension der Elektrode und Vibrationsamplitude groß erscheint, wobei

diese Bedingungen nach Auskunft der Autoren üblichen Versuchsparametern entsprechen. Für größere Vibrationsamplituden und geringere Sonden-Substrat-Abstände wurde erwartungsgemäß ein steigender Einfluss auf das Messsignal berichtet. Spätere simulationsgestützte Untersuchungen⁵³ zur Rolle der Vibration bei SVET-Messungen nahe einer Scheibenelektrode zeigten, dass die lokale Durchmischung des Reaktionsmediums zu einer Zunahme der Migrationsstromdichte bei gleichzeitiger Abnahme der Diffusionsstromdichte führt. Als Migrationsstrom ist die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld definiert, der Diffusionsstrom bezeichnet die Ionenbewegung im Konzentrationsgradienten.³¹ Da das Konzept der primären Stromdichteverteilung die Abwesenheit von Konzentrationsgradienten voraussetzt, wird an dieser Stelle die Diskrepanz zwischen theoretischen Annahmen und den Bedingungen in realen Systemen deutlich. Die besprochenen Untersuchungen ergaben jedoch auch, dass die totale Stromdichte unbeeinflusst sei. Auch die Verteilung des pH-Wertes würde lediglich lokal beeinflusst.⁵³

Publizierte Daten von SVET-Experimenten beziehen sich im Allgemeinen auf planare Proben. In einer wegweisenden Arbeit zur Untersuchung des Effekts einer Verkipfung der Sonde relativ zum Substrat schlussfolgerten Wilson et al.⁵⁴, dass Proben bei bekanntem topographischem Profil mittels SVET charakterisierbar sind. Abweichungen der vertikalen Sondenposition von mehr als 30° würden das resultierende Signal jedoch erheblich verzerren, woraus geschlossen werden kann, dass die SVET für Proben mit ausgeprägter Topographie nicht geeignet ist. Aufgrund der Signal-Abstands-Beziehung des Messsignals, welche auch für die SVET gilt,⁴⁹ ist zudem von einer erheblichen Beeinflussung der Messdaten im Fall von topographischen Effekten auszugehen.

Über die bereits diskutierten Quellen von Artefakten im Rahmen von SVET-Messungen hinaus ist zu beachten, dass jegliche Änderung der Elektrolytleitfähigkeit einen Einfluss auf das Messsignal besitzt. Neben der Detektion einer Spannungsdifferenz durch eine veränderte Stromdichte können Variationen von ΔU gemäß Gleichung 2 auch durch einen veränderten Elektrolytwiderstand hervorgerufen werden. Einflüsse dieser Art auf das SVET-Signal wurden eindrucksvoll durch Zlatev et al.⁵⁵ demonstriert und müssen bei jeder Art von Veränderung der Zusammensetzung des umgebenden Mediums durch elektrochemische Prozesse und Temperaturänderungen bedacht werden. Kürzlich wurde die Anwendbarkeit der SVET auch für nicht-wässrige Medien demonstriert.⁵⁶

2.3 Lokale Impedanzspektroskopie

Die LEIS ist eine Weiterentwicklung der Impedanzspektroskopie, welche das Verhältnis einer an ein elektrochemisches System angelegten sinusoidalen Wechselspannung und dem resultierenden Wechselstrom (*alternating current*, AC) als Funktion der Frequenz misst. Auf diese Weise werden Durchschnittswerte der Impedanz einer Probe erhalten, welche die lokalen Charakteristika einer heterogenen Probe mitunter nicht repräsentieren. Der Bedarf, unterschiedliche, frequenzabhängige Prozesse auch lokal zuordnen zu können, führte folglich zu Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet.³⁰

Lillard, Moran und Issacs⁵⁷ präsentierten 1992 ein Verfahren zur Detektion lokaler Impedanzen, bei welchem eine Wechselspannung in einem Drei-Elektroden-Aufbau zwischen der Probe und einer Referenzelektrode angelegt wird. Die lokale AC-Stromdichte $j(\omega)_{\text{lokal}}$ wird analog zu Gleichung 2 mittels einer dualen Mikrosonde, bestehend aus zwei parallel zueinander orientierten, kapillarbasierten Platin-Mikroelektroden über das Verhältnis

$$j(\omega)_{\text{lokal}} = \frac{\Delta V(\omega)_{\text{sonde}} * \kappa}{l} \quad (3)$$

bestimmt, wobei $\Delta V(\omega)_{\text{sonde}}$ die Wechselspannungsdifferenz bezeichnet, κ die spezifische Leitfähigkeit und l den Abstand zwischen den beiden Mikroelektroden. Die duale Mikrosonde wurde in einem Winkel von ca. 80° relativ zur Probenoberfläche positioniert. Der Zusammenhang

$$|Z(\omega)|_{\text{lokal}} = \frac{V(\omega)_{\text{vorg.}}}{V(\omega)_{\text{sonde}}} * \frac{l}{\kappa} \quad (4)$$

beschreibt die lokale Impedanz $|Z(\omega)|_{\text{lokal}}$, $V(\omega)_{\text{vorg.}}$ ist hierbei die vorgegebene Wechselspannung. Abbildung 2.4 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten dualen Mikrosonde.

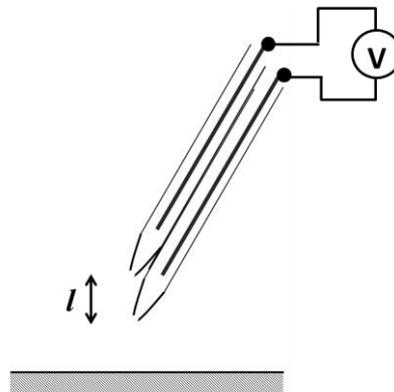


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der durch Lillard, Moran und Isaacs⁵⁷ verwendeten dualen Mikrosonde für die LEIS.

Die LEIS kann in zwei Modi betrieben werden. Eine Variante ist die Aufnahme kompletter Frequenzspektren in einem definierten Frequenzbereich an jedem Messpunkt. In der zweiten Variante wird eine spezifische Frequenz festgelegt und die Probe durchgängig abgerastert.⁵⁸ Neben dem Versuchsaufbau mit einer dualen Sonde wurden auch Ansätze zur Nutzung einer vibrierenden Sonde im Rahmen von LEIS-Experimenten präsentiert,^{59, 60} dieses experimentelle Design setzte sich jedoch gegenüber der Zwei-Elektroden-Anordnung nicht durch. Das Prinzip der LEIS-Messung mit einer dualen Sonde ist auch über zwei Jahrzehnte nach Einführung des Verfahrens ‚State of the Art‘, allerdings kamen in jüngerer Zeit auch Silber-Silberchlorid-Elektroden anstelle von Platin-Sonden zum Einsatz.^{29, 32}

Einige interessante Erkenntnisse zur LEIS stammen aus der Gruppe von Vivier.²⁹ Auf Basis simulationsgestützter Untersuchungen zur Detektion der Potentialdifferenz mittels einer dualen Mikrosonde und der Optimierung der räumlichen Auflösung der Technik kamen Vivier und Mitarbeiter zu dem Ergebnis, dass der Interelektrodenabstand l in größerer Entfernung zum Substrat zwar einen deutlichen Einfluss auf die Größe der gemessenen Spannungsdifferenz besitzt, der Abstand d zwischen Sonde und Substrat das Messergebnis aber kaum noch beeinflusst, wenn l nur 1 μm beträgt. Diese Erkenntnis steht in einem deutlichen Gegensatz zur Theorie der Potentialverteilung im Elektrolyten oberhalb einer Scheibenelektrode,³⁰ welche eine deutliche Abstandsabhängigkeit vorhersagt, und ist dementsprechend möglicherweise auch für methodisch verwandte Techniken wie die SRET, SVET und OM von Bedeutung. Neueste Experimente bzgl. einer Verbesserung der lateralen Auflösung durch Miniaturisierung der LEIS-Sonde zeigen zudem eine Frequenzabhängigkeit der Datenqualität.³²

Kürzlich wurde die Anwendung der LEIS, welche wie die SRET und SVET bisher vielfach auf dem Gebiet der Korrosionsforschung eingesetzt wurde, auch für die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterie-Materialien demonstriert.²⁸

2.4 Ohm'sche Mikroskopie

In ihrer ersten Arbeit zum Funktionsprinzip der OM aus dem Jahr 2008 demonstrierten Scherson und Mitarbeiter,³³ wie elektrochemische Reaktionen an einem Substrat durch Messung der Spannungsabfalls im Elektrolyten mittels zwei parallel zueinander positionierten Silber-Silberchlorid-Mikroreferenzelektroden (Ag/AgCl-MREs) verfolgt werden können. Die beiden Ag/AgCl-MREs waren zuvor durch Einführung von AgCl-beschichteten Drähten in mit gesät-

tigter Kaliumchlorid-Lösung befüllte und zur Spitze verjüngte Glaskapillaren hergestellt worden. Der Öffnungsdurchmesser der Sondenspitzen betrug ca. 100 μm und die Stabilität der MREs wurde gegen kommerzielle Ag/AgCl-REs getestet. Somit unterscheidet sich die Art der eingesetzten Sonden von der Art der SRET- und SVET-Sonden, bei welchen es sich üblicherweise um Platin-basierte Quasi-Referenzelektroden (QREs) handelt. Die Ag/AgCl-MREs wurden parallel zueinander und zur Substratoberfläche gewinkelt positioniert. Der Interelektrodenabstand l sowie der Abstand d zwischen Sonde und Substrat wurde im Verlauf der Experimente variiert. Als Modellsubstrat diente eine gekoppelte makroskopische Gold-Platin-Elektrode. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur OM.

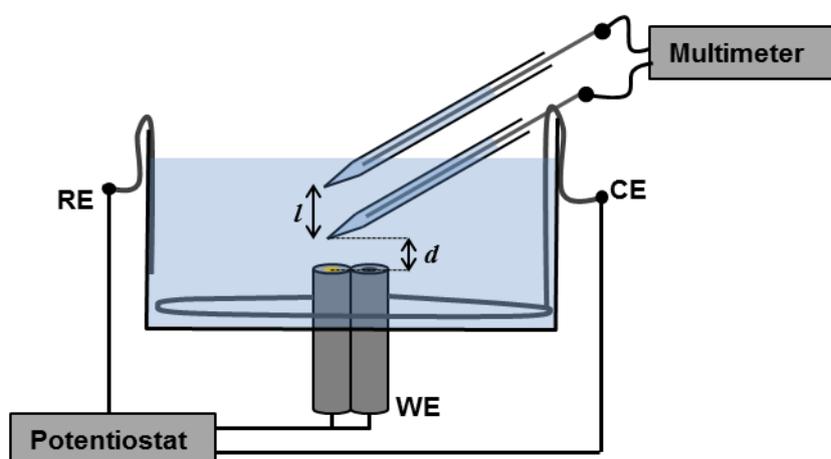


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des durch Scherson und Mitarbeiter verwendeten Versuchsaufbaus zur OM.^{33, 61}

Im Verlauf der Experimente wurde an der Substratelektrode jeweils ein Zyklovoltammogramm (*cyclic voltammogram*, CV) in schwefelsaurer Lösung aufgenommen, während die Spannung ΔU zwischen den beiden MREs simultan gemessen wurde. Der Substratstrom zeigte die charakteristischen Signale der Sauerstoff-Adsorptions- und -Desorptionsreaktionen an beiden Metallen sowie die entsprechenden Reaktionen von Wasserstoff an der Platinelektrode. Der zwischen den MREs aufgenommene Spannungsverlauf zeigte im Gegensatz dazu die metallspezifischen Prozesse in Abhängigkeit von der Sondenposition. In einer Negativkontrolle wurde die duale Sonde mit $l = \text{ca. } 1 \text{ mm}$ und $d = 0 \text{ mm}$ zwischen den beiden separierten Substratmetallen positioniert, ΔU zeigte hierbei nahezu eine Nulllinie. Es wurde außerdem demonstriert, dass die gemessene Spannungsdifferenz ΔU mit zunehmendem Interelektrodenabstand l ansteigt, während eine Vergrößerung des Abstands d zur Substratoberfläche eine Verminderung von ΔU zur Folge hat. Es zeigte sich, dass sich die Substratspezifität des Spannungsverlaufs ΔU mit zunehmendem Interelektrodenabstand l gegenüber kleinen Werten für l

und einer Positionierung der dualen Sonde direkt an der Substratoberfläche verringert. Aufgrund der sich in das Lösungsvolumen ausbreitenden Potentialverteilung ist dieser Effekt jedoch im Einklang mit den zu Beginn von Kapitel 2 bereits ausgeführten theoretischen Erkenntnissen.

In ihrem zweiten Beitrag zur OM aus dem Jahr 2012⁶¹ führten Scherson und Mitarbeiter schließlich eine Studie zur quantitativen Bewertung der Methode durch. Hierbei wurde ein optimierter Versuchsaufbau verwendet und die Parameter Interelektrodenabstand l , Sonden-Substrat-Abstand d sowie der Winkel zur Substratoberfläche im Vergleich zur vorangegangenen Arbeit strenger definiert. Der Verlauf der Spannungskurve ΔU wurde mit theoretischen Simulationen verglichen. Es zeigte sich, dass die experimentellen Daten eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Simulationsdaten aufwiesen, es wurden Abweichungen von lediglich 1-2 mV verzeichnet.

Messungen zur Darstellungen einer lokalen Polarisationskurve wurden ebenfalls für die SVET berichtet,⁴⁸ jedoch handelt es sich hierbei um eine singuläre Demonstration, weitere experimentelle Daten dieser Art konnten im Rahmen einer Literaturrecherche nicht ermittelt werden. Zudem ist nicht geklärt, ob die Polarisationskurve unter fortgesetzter Vibration der Sonde und Differenzbildung zwischen dem oberen und unteren Amplitudenlimit oder gegen eine weitere Referenzelektrode in der Messzelle erstellt wurde. Darüber hinaus liegen keine Erkenntnisse zur quantitativen Auswertbarkeit der Ergebnisse vor.

Für die Durchführung von OM-Experimenten wurde hinsichtlich einer hochaufgelösten Detektion bereits ein AFM-Cantilever entwickelt,⁶² welcher zwei miniaturisierte und schräg übereinander positionierte Goldelektroden mit definiertem Interelektrodenabstand l beinhaltet. Die Einsetzbarkeit des Cantilevers wurde experimentell bewiesen, die zwischen den Elektroden detektierte Spannungsdifferenz mit Werten im niedrigen mV-Bereich erscheint gemäß Gleichung 2 jedoch relativ hoch, sodass die quantitative Auswertbarkeit der mittels des dualen Cantilevers erhaltenen elektrochemischen Daten fraglich ist. Diese Beobachtung steht in interessanter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Vivier-Gruppe²⁹ zur LEIS, nach denen der Abstand d zwischen Sonde und Substrat das Messergebnis kaum noch beeinflusst, wenn l nur 1 μm beträgt.

2.5 Miniaturisierte Referenzelektroden

Taucht eine Elektrode in eine Elektrolytlösung ein, bildet sich an der Phasengrenze eine Galvanispannung $\Delta\varphi$ aus. Diese entspricht der Potentialdifferenz der inneren Galvanipotentiale $\varphi(I)$ und $\varphi(II)$ beider Phasen, welche entstehen, weil die chemischen Potentiale $\mu_i(I)$ und $\mu_i(II)$ der Komponente i die Gleichgewichtsbedingung $\mu_i(I) = \mu_i(II)$ aufgrund der sich bildenden elektrolytischen Doppelschicht an der Grenzfläche nicht erfüllen können. Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen ist zusätzlich die Ladung z der Komponente i sowie die Faraday-Konstante F zu berücksichtigen. Es gilt die elektrochemische Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_i(I) + z_i F \varphi(I) = \mu_i(II) + z_i F \varphi(II) \quad (5),$$

wobei der Ausdruck $\mu_i + z_i F \varphi$ das elektrochemische Potential μ_i^* definiert.

Die Größe der Galvanispannung ist von verschiedenen Faktoren, wie der Beschaffenheit der eintauchenden Elektrode, der Art des Elektrolyten und dessen Konzentration abhängig.⁶³ Sind unterschiedliche elektrochemische Prozesse an der Potentialbildung beteiligt, wird das sich einstellende Potential nicht als Gleichgewichtspotential, sondern als Ruhepotential bezeichnet. Dies trifft z.B. auf Systeme zu, in denen zusätzlich Sauerstoff aus der Umgebungsluft an der Elektrode reduziert wird. Das Ruhepotential ist somit ein Mischpotential, bei dem die Teilströme den gleichen Betrag aufweisen.^{64, 65} Die Quantifizierung von $\Delta\varphi$ ist auf direktem Wege nicht möglich, da sich an der Phasengrenze zwischen dem Messinstrument und der Grenzfläche der zu charakterisierenden Phase wiederum eine Galvanispannung einstellt. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung von Elektrodenpotentialen grundsätzlich relativ zu einer RE, deren Potential bekannt, stabil und reproduzierbar ist. Das Potential dieser RE wird hierbei gleich null gesetzt, die Angabe des Referenzsystems ist für die Definition des elektrochemischen Potentials zwischen zwei in Kontakt stehenden Phasen obligat.⁶³

Die ideale RE ist eine nicht-polarisierbare Elektrode, d.h. der Ladungstransfer an ihrer Grenzfläche ist unendlich schnell. Neben der Ausbildung eines Potentials an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt spielt auch der Potentialabfall an der Grenzfläche zwischen der inneren Lösung einer Referenzelektrode und dem Elektrolyten des Testmediums, das Diffusionspotential (*liquid junction potential*, LJP) eine Rolle.⁶⁶ Um das Innere einer Referenzelektrode vom äußeren Medium abzugrenzen und Kontaminationen entgegenzuwirken, werden im praktischen Laboralltag vielfach Salzbrücken und Diaphragmen eingesetzt. Letztere bestehen häufig aus

Glas- oder Keramikmaterialien, welche Porengrößen im Bereich weniger Mikrometer bis in den Nanometerbereich hinein aufweisen.⁶⁷ Die Charakteristika einer RE lassen sich im Allgemeinen zu den folgenden drei Grundbedingungen^{68, 69} zusammenfassen. Das Elektrodenpotential sollte

- 1) stabil und unabhängig von der Zusammensetzung des äußeren Mediums sein,
- 2) sich reversibel einstellen und
- 3) reproduzierbar sein, d.h. Elektroden des gleichen Typs sollten ein vergleichbares Potential aufweisen.

Eine Vielzahl von REs ist für die Charakterisierung elektrochemischer Gleichgewichtspotentiale und Reaktionen im makroskopischen Maßstab bekannt.⁷⁰ Vorrangig zu nennen ist hierbei die Standard-Wasserstoffelektrode (*standard hydrogen electrode*, SHE), deren Potential den Nullpunkt der elektrochemischen Spannungsreihe definiert, d.h. das sogenannte Standardbezugspotential sämtlicher weiterer Referenzelektroden wird relativ zum Standardbezugspotential der SHE angegeben. Trotz ihres schnell und reproduzierbar einstellbaren Gleichgewichtspotentials ist die Verwendung von SHEs im praktischen Laboralltag jedoch limitiert. Stattdessen werden vielfach Elektroden zweiter Art eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Metallionenelektroden, die mit einem schwerlöslichen Salz des entsprechenden Metalls überzogen sind und mit diesem im Gleichgewicht stehen. Das Gleichgewichtspotential der Elektrode wird hierbei durch das Löslichkeitsprodukt dieses schwerlöslichen Salzes bestimmt, welches wiederum durch Zugabe eines leichtlöslichen Salzes des im schwerlöslichen Salz enthaltenen Anions zur umgebenden Elektrolytlösung beeinflusst werden kann. Das Gleichgewichtspotential einer Elektrode zweiter Art wird somit zu einem konzentrationsabhängigen Parameter. Ein sehr bekanntes und vielfach in der Literatur beschriebenes Beispiel einer solchen Elektrode ist die Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode.⁶³

Hinsichtlich der Vielfalt an Einsatzperspektiven und experimentellen Bedingungen ist es unumgänglich, Parameter wie die Art des verwendeten Testmediums, die Temperatur und die Anwesenheit von Substanzen, welche das Elektrodenmaterial potentiell angreifen, bei der Wahl eines geeigneten Referenzsystems zu berücksichtigen. Für wässrige Systeme gehören Silber-basierte Elektroden zweiter Art, wie die bereits erwähnte Silber-Silberchlorid-Elektrode, sowie Quecksilber-basierte Elektroden, wie die Kalomel-Elektrode, zu den etablierten Referenzsystemen. Die in organischen Lösungsmitteln eingesetzten Referenzelektroden lassen sich im Wesentlichen in zwei Typen einteilen. In der ersten Variante wird für die

Referenzelektrode dasselbe Lösungsmittel verwendet wie für das Testsystem. Bei der zweiten Variante unterscheiden sich die Lösungsmittel, wobei die Referenzelektrode entweder auf einem anderen organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung basiert. Für beide Elektrodentypen ist in der Literatur eine Vielzahl unterschiedlicher Referenzelektroden bekannt.⁷¹ In ionischen Flüssigkeiten werden hingegen häufig Quasireferenzelektroden bzw. Elektroden erster Art eingesetzt, bei denen der umgebende Elektrolyt das korrespondierende Ion des Elektrodenmetalls enthält.^{72, 73} Für den Einsatz von *all-solid-state*-Referenzelektroden bzw. Referenzelektroden in festen Elektrolyten, wie sie u.a. in Batterien, Sensoren und Brennstoffzellen zu finden sind, gelten wiederum gesonderte Kriterien.⁷⁴⁻⁷⁶

Im Gegensatz zu makroskopischen Systemen existieren für Mikrosysteme einige spezifische Limitierungen, die die Wahl der Referenzelektrode teils erheblich einschränken. Solche Systeme sind z.B. integrierte Mikrosensoren oder Mikrochips in Form von *lab-on-chip*-Technologien, aber auch potentielle Anwendungen im Bereich der Bildgebungsverfahren, wie z.B. der SVET^{56, 77, 78} und LEIS^{28, 32} etc., für die eine möglichst hohe laterale Auflösung erstrebenswert ist. Unter den im Wesentlichen zu beachtenden Faktoren sind u.a. die aufgrund der geringeren Dimensionen verhältnismäßig schnellere Degeneration der Elektrodenmaterialien (z.B. Silberchlorid) und eine damit einhergehende verkürzte Lebensdauer der Referenzelektroden zu nennen. Des Weiteren besteht eine verstärkte Kontaminationsgefahr, da Kontaminationen sich aufgrund der geringen Volumina zum einen stärker auswirken und es zum anderen vielfach erheblich erschwert bzw. unmöglich ist, Diaphragmen in die Referenzelektrode zu integrieren. Folglich besteht auch ein erhöhtes Risiko für das Auslaufen der Elektroden. Auch der Einfluss von Diffusionspotentialen ist gegenüber makroskopischen Referenzelektroden erhöht. Darüber hinaus sind miniaturisierte Diaphragmen wiederum besonders anfällig gegenüber einem Verschluss der Poren, wodurch sich die aktive Austauschfläche vermindert. Dies ist insbesondere problematisch, da Offset-Potentiale zwischen Mikroreferenzelektroden mit unterschiedlichen Öffnungsdurchmessern berichtet wurden. Neben diesen, die Eigenschaften der Mikroreferenzelektroden beeinflussenden Faktoren, ergeben sich auch aus dem Herstellungsprozess und dem Design der Mikroreferenzen besondere Herausforderungen.^{68, 69}

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Varianten von Mikroreferenzelektroden (MREs) vorgestellt. Aufgrund der vereinfachten Fabrikation kamen vielfach Quasireferenzelektroden in Form von reinen Metallen oder Ag/AgCl-Elektroden zum Einsatz, sofern die Anforderungen

des zu untersuchenden elektrochemischen Systems dies zuließen.⁶⁸ Die Attraktivität von Quasireferenzen ist hinsichtlich der einfacheren Handhabbarkeit groß und es wurden mitunter überraschend stabile Potentiale für diese berichtet.⁷⁹ Jedoch beeinflussen Degradationsprozesse die Stabilität und Lebensdauer der Elektroden. Folglich wurden unterschiedliche Konzepte untersucht, um die Qualität der Referenzelektroden positiv zu beeinflussen.⁶⁸ Bezüglich der Auflösung von Silberchlorid ist z.B. die Beschichtung der Elektrodenoberfläche mit Polymeren wie Nafion^{80, 81} zu nennen. Es liegt jedoch in der Natur der Sache, dass einige Anwendungen Referenzelektroden erfordern, die die Bedingungen der idealen, nicht-polarisierbaren Elektrode weitestgehend erfüllen. Neben miniaturisierten Ag/AgCl-MREs zweiter Art⁶⁹ sind hier auch Palladium-Hydrid-Referenzelektroden⁸² zu nennen.

3 Elektrochemische Rastermikroskopie und kapillarbasierte Rastersondenmethoden

Die SECM, deren Wurzeln ungefähr 3 Jahrzehnte zurückreichen, ist ein etabliertes Verfahren zur hochauflösenden elektrochemischen Charakterisierung unterschiedlichster Probenarten. Das Feld publizierter Daten zur SECM umfasst biotechnologische Anwendungen genauso wie Untersuchungen an katalytischen Materialien.³⁻⁵ Das Detektionsprinzip kann an fest-flüssig,^{83, 84} flüssig-flüssig^{85, 86} und flüssig-gasförmigen⁸⁷ Grenzflächen angewendet werden. Neben ihrem Potential zur elektrochemischen Charakterisierung von Materialien ist die SECM auch auf vielfältige Art und Weise zur Mikrostrukturierung von Substraten einsetzbar.⁸⁸⁻⁹⁰ Darüber hinaus wurde insbesondere in den vergangenen Jahren auch eine Vielzahl kombinierter Methoden publiziert, Beispiele sind die Kombination mit der AFM,^{10, 11} der SICM,^{12, 13} die *scanning Kelvin probe force microscopy* (SKPFM)⁹¹ und die SF-SECM.^{35, 92}

3.1 Messprinzip

Das grundlegende Messprinzip der SECM basiert auf der Detektion von Reaktionsströmen an einer Mikroelektrode (ME), während diese relativ zum zu untersuchenden Substrat bewegt wird. Die besondere Eigenschaft von MEs besteht in der Ausbildung einer hemisphärischen Diffusionsschicht an der Elektrodenoberfläche.⁹³ Als Folge dieses Diffusionsverhaltens kann an der ME, welche in der elektrochemischen Zelle als Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) geschaltet ist, in freier Lösung ein Diffusionsgrenzstrom $i_{T,\infty}$ detektiert werden. Dieser dient für den in Substratnähe aufgezeichneten Strom als Referenzwert. Es gilt

$$i_{T,\infty} = 4nFDc^*r_T, \quad (6)$$

wobei n die Anzahl übertragener Elektronen, F die Faraday-Konstante, D den Diffusionskoeffizienten, c^* die Konzentration des Mediators und r_T den Elektrodenradius der ME bezeichnet.⁹⁴

Ein vielfach eingesetzter Detektionsmodus der SECM ist der sogenannte Feedback-Modus, bei dem eine reversibel oxidier- bzw. reduzierbare Spezies, der Mediator, bei konstantem Potential an der ME reagiert und anschließend am Substrat regeneriert wird. Entsprechend der lokalen elektrochemischen Eigenschaften des Substrats wird an der ME somit ein positiver oder negativer Feedback-Strom detektiert, wobei es sich jeweils um den Grenzfall eines per-

fekten Leiters oder Isolators handelt (Abbildung 3.1).⁹⁴ Das Spektrum zwischen diesen beiden Extremen entspricht dem Bereich der limitierten Reaktionskinetik. Die Quantifizierung dieses Parameters erfolgt durch Aufnahme des Feedback-Stroms i_T bei Annäherung der ME an das Substrat und anschließende mathematische Anpassung der kinetischen Parameter an die Messdaten. Hierbei besitzen die Elektrodengeometrie sowie das Verhältnis zwischen aktiver Elektrodenfläche und Größe der isolierenden Ummantelung, der RG-Wert, einen entscheidenden Einfluss auf die Form der Annäherungskurven. Der an der ME gemessene Strom i_T verändert sich in Abhängigkeit des Abstands d zwischen ME und Substrat.³

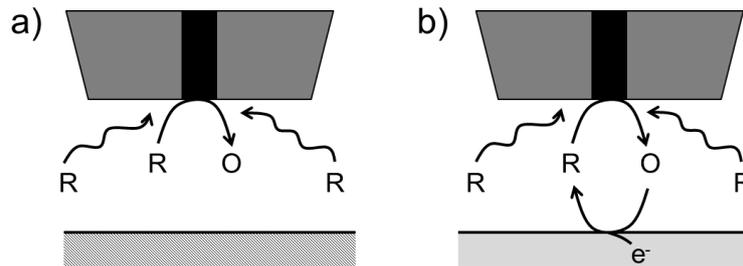


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Feedback-Modus, a) negatives Feedback, b) positives Feedback.⁹⁴

Imaging-Experimente,¹ die der flächendeckenden Abbildung der elektrochemischen Eigenschaften eines Substrates dienen, können bei konstanter vertikaler Position der ME (*constant height*-Modus) oder konstantem Abstand zwischen ME und Substrat (*constant distance*-Modus) durchgeführt werden.⁴ Zumeist werden SECM-Messungen bei konstanter vertikaler Position der ME durchgeführt, wobei diese Variante besonders für flache, topographisch homogene Substrate geeignet ist. Da der an der ME detektierte Strom i_T eine Funktion des Abstands d zur Substratoberfläche ist, erfordert die elektrochemische Charakterisierung topographisch heterogener Proben mittels SECM hingegen die Einführung einer Abstandsregulation, sodass der Abstand d im Verlauf der Messung konstant gehalten wird. Andernfalls würden topographische Effekte auf dem Substrat eine veränderte Regenerationskinetik suggerieren, wie in Abbildung 3.2 veranschaulicht. Hinsichtlich der Möglichkeit, eine kleine, elektrochemisch aktive Region mit dem Radius r_S in einem Feedback-Experiment von ihrer inerten Umgebung zu unterscheiden, gilt näherungsweise

$$r_S \geq r_T + 1.5d. \quad (7)$$

¹ Da der Begriff ‚Imaging‘ in der englischen Literatur sehr etabliert ist und den Prozess der flächenhaften Bildgebung von Substrateigenschaften sehr prägnant beschreibt, wird dieser Anglizismus für die folgenden Abschnitte dieser Dissertationsschrift aus dem Englischen übernommen.

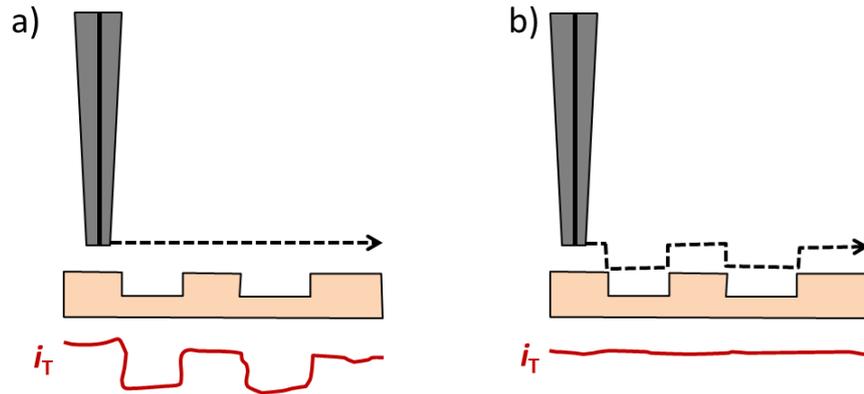


Abbildung 3.2: Beispiel zum Verlauf des an einer ME gemessenen Feedbackstroms i_T an einem leitenden Substrat. Die schwarz gestrichelte Linie gibt die Bewegung der ME an, die rote Kurve bildet den detektierten Strom ab im a) *constant height*-Modus und b) *constant distance*-Modus.

Die Triebkraft des Feedback-Stroms entsteht durch Ausbildung einer Konzentrationszelle zwischen Sonde und Substrat. Der in der Lösung vorhandene Mediator liegt im Volumen in nur einer Redoxform vor, an den elektrisch leitenden Flächen bildet sich somit ein Potential gemäß der Nernst'schen Gleichung aus, welches gegenüber dem Formalpotential des Mediators verschoben ist. Die Elektrolyse an der ME führt zu einer Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses zwischen oxidiertem Spezies O und reduziertem Spezies R. Liegt der Mediator in der Lösung nun als reduzierte Spezies R vor, wird dieser an der ME zu O oxidiert, an gegenüberliegenden Substrat findet die Gegenreaktion statt. Das für die Mediatorreduktion am Substrat nötige Elektron wird über Oxidation eines weiteren Mediatormoleküls in der Peripherie der Konzentrationszelle zwischen ME und Substrat generiert. Ist die Probenoberfläche gegenüber den Dimensionen der ME gering und die Probe nicht extern kontaktiert, existiert für das Feedback keine Triebkraft und auch ein leitfähiges Substrat zeigt die Charakteristika einer elektrochemisch kaum oder nicht aktiven Probe.³ Dieser Effekt ist in Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 verdeutlicht. Die Abbildungen zeigen zwei SECM-Messungen im *constant distance*-Modus an Multikanalelektroden, welche unter Verwendung von Hexaamminruthenium(III)chlorid ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) als Redoxmediator aufgenommen wurden. Abbildung 3.3 zeigt eine SECM-Feedback-Messung einer Pt-Multikanalelektrode. Der Durchmesser der einzelnen Pt-Elektroden beträgt $50\ \mu\text{m}$, die Probe wurde nicht extern kontaktiert. Abbildung 3.4 zeigt eine SECM-Feedback-Messung an einer gemischten Au-Pt-Multikanalelektrode, welche extern durch ein ebenfalls in die Elektrolytlösung eintauchendes Pt-Netz kontaktiert ist. Der Durchmesser der einzelnen Elektroden beträgt $25\ \mu\text{m}$. Die Konzentration des Redoxmediators unterscheidet sich zwischen beiden Messungen um den Faktor vier, jedoch besitzt die für die in Abbildung 3.4 dargestellte Messung verwendete ME auch eine ca. 4-fach geringere Elekt-

rodenfläche als die für Abbildung 3.3 verwendete, sodass eine ungefähre Vergleichbarkeit der Werte gegeben ist. Es zeigt sich, dass der Materialkontrast des gemessenen Feedback-Stroms in Abbildung 3.4 mit einer Differenz von ca. 1.5 nA deutlich gegenüber dem Kontrast von ca. 0.4 nA in Abbildung 3.3 erhöht ist.

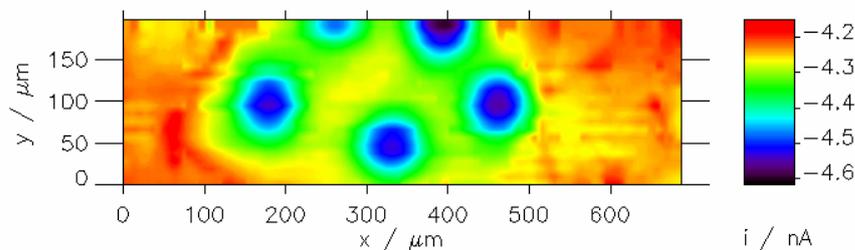


Abbildung 3.3: SECM-Feedback-Messung einer Pt-Multikanalelektrode im *constant distance*-Modus. Der Durchmesser der einzelnen Pt-Elektroden beträgt 50 µm, die Probe wurde nicht extern kontaktiert. Darstellung des Feedback-Stroms; $r_T = 5 \mu\text{m}$; Redoxmediator: 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 0.1 M Kaliumchlorid (KCl).

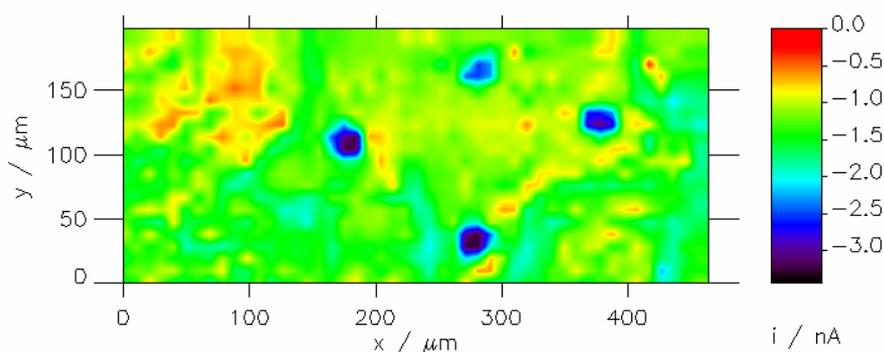


Abbildung 3.4: SECM-Feedback-Messung einer Au-Pt-Multikanalelektrode im *constant distance*-Modus. Der Durchmesser der einzelnen Pt-Elektroden beträgt 25 µm, die Probe wurde extern über ein in die Elektrolytlösung eintauchendes Pt-Netz kontaktiert. Darstellung des Feedback-Stroms; $r_T = 2.5 \mu\text{m}$; Redoxmediator: 4 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 0.1 M KCl.

Eine Fülle an Redoxmediatoren steht für die Durchführung von SECM-Experimenten zur Verfügung. Wichtiges Kriterium für einen Mediator ist die Stabilität beider Redoxformen und die Löslichkeit im Reaktionsmedium, die Wahl erfolgt üblicherweise aufgrund der Lage des Redoxpotentials und dem pH-Wert des Systems.⁹⁴ Auch die Ladung der Substratoberfläche kann die Wahl des Mediators beeinflussen, da z.B. zwischen einer negativ geladenen Substratoberfläche und einem an der ME reduzierten Mediator elektrostatische Abstoßungskräfte wirken würden. Weiterhin kann die Art und Geschwindigkeit des Elektronentransfers bedeutend sein, welches sowohl durch das Elektrodenmaterial als auch die Wahl des Mediators beeinflusst werden kann.⁹⁵⁻⁹⁷

Über den Feedback-Modus hinaus existiert für die SECM eine Reihe weiterer Detektionsmodi, von denen der Generator-Kollektor-Modus (GC-Modus) besonders hervorzuheben ist. Im GC-Modus werden wiederum der *sample-generation/tip-collection*-Modus (SG/TC-Modus)⁹⁸ und der *tip-generation/sample-collection*-Modus (TG/SC-Modus)⁹⁹ unterschieden, wobei die zu detektierende Spezies erst an der ME bzw. dem Substrat erzeugt und anschließend am jeweils gegenüberliegenden Part detektiert wird (Abbildung 3.5).³

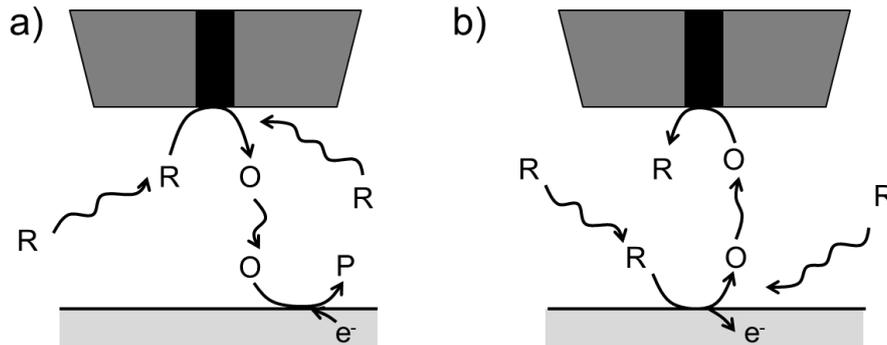


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des a) TG/SC-Modus und des b) SG/TC-Modus.³

SECM-Experimente können außerdem im bereits erwähnten RC-Modus durchgeführt werden.^{19, 100} Im RC-Modus konkurrieren ME und Substrat um dieselbe Spezies, wodurch z.B. katalytisch aktive Substanzen hervorragend charakterisiert werden können, wie Abbildung 3.6 am Beispiel der Sauerstoffreduktionsreaktion verdeutlicht.

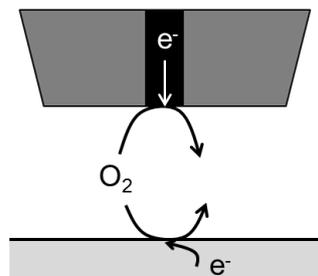


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des RC-Modus am Beispiel der konkurrierenden Reduktion von Sauerstoff an ME und Substrat.¹⁰⁰

Unter Einbeziehung aller Varianten besitzt die SECM somit ein beachtliches Einsatzspektrum, welches nicht nur durch das Hinzukommen neuer Modi wie z.B. dem HIC-SECM,⁸ potentiometrischen Modi^{101, 102} und dem *surface-interrogation*-Modus (SI-SECM),¹⁰³ sondern auch durch Verwendung unkonventionellerer Elektrodenmaterialien¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ und Mediatorsysteme^{22, 107, 108} für unterschiedlichste Anwendungen stetig erweitert wird.

3.2 Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation

Die Kopplung der SECM mit einer Abstandsregulation zur Durchführung von Experimenten im *constant distance*-Modus ist aus mehreren Gründen attraktiv. Da die Größe des an der ME gemessenen Stroms i_T abhängig vom Abstand d zwischen Sondenspitze und Substrat ist, muss d für kleine MEs, welche wiederum eine hohe laterale Auflösung ermöglichen, sehr gering sein. Ohne eine Abstandsregulation besteht während des Imagings somit die Gefahr, dass sich d schon bei geringster Verkippung der Probe relativ zur horizontalen Ebene verändert, wobei der Effekt auf die Größe des gemessenen Sondenstroms i_T verhältnismäßig stark sein kann, obwohl das Substrat keine veränderten elektrochemischen Eigenschaften aufweist. Weiterhin ist das Imaging im *constant height*-Modus streng genommen nur für topographisch homogene, d.h. flache Substrate geeignet, da topographische Effekte einerseits den Sondenstrom i_T durch die Strom-Abstandsbeziehung beeinflussen, und andererseits das Risiko eines mechanischen Kontakts zwischen ME-Spitze und Substrat besteht, welches im besseren Fall zu kurzzeitigen Spannungsspitzen (sog. *Spikes*) des gemessenen Stroms i_T führt, im schlechteren Fall zu einer Beschädigung der ME-Spitze oder des Substrats.

Für die SECM wurden unterschiedliche Abstandskontrollsysteme berichtet, zu denen u.a. der *intermittent contact*-Modus (IC-SECM)¹⁰⁹ und die *alternating current*-SECM (AC-SECM)¹¹⁰ gehören. Wie bereits erwähnt, wurde die SECM auch mit der AFM^{10, 11} und der SICM¹²⁻¹⁴ kombiniert. Darüber hinaus wurde der Einsatz flexibler Elektroden demonstriert, welche in dauerhaftem mechanischen Kontakt zum Substrat stehen und über die Substratoberfläche ‚gezogen‘ werden.¹¹¹ Zu den häufigsten Anwendungen zählt jedoch die Kopplung der SECM mit einer Scherkraftabstandsregulation zur SF-SECM.

Die ersten Untersuchungen zur SF-SECM wurden durch die Schuhmann-Gruppe durchgeführt.^{36, 37} Bei der SF-SECM wird die ME, welche üblicherweise eine lange, verjüngte Faser Spitze besitzt, mittels eines piezoelektrischen Elements lateral zur Oberfläche in Schwingung versetzt. Im Bereich $< 1 \mu\text{m}$ oberhalb der Substratoberfläche tritt eine Dämpfung der Schwingung durch Entstehung von Scherkräften auf.³⁴ Die Angaben über den genauen scherkraftsensitiven Abstandsbereich bei der SF-SECM variieren jedoch vergleichsweise stark, wie Tabelle 3.1 verdeutlicht. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die variierende Gesamtgröße der verwendeten Elektroden zurückzuführen.

Tabelle 3.1: Literaturangaben zum Arbeitsabstand zum Substrat, welcher im Rahmen von SF-SECM-Experimenten als scherkraftsensitiv eingestuft wird.

Angabe SF-sensitiver Bereich	Literatur
500-700 nm	35
100 nm	37
< 500 nm	34
einige hundert nm	92
< 100 nm	112, 113
< 200 nm	114
<500 nm	115

Es sei darauf hingewiesen, dass für die vergleichende Aufstellung in Tabelle 3.1 nicht zwischen den experimentellen Verfahren zur Realisierung der SF-Regulation unterschieden wurde, da keine offensichtlichen Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern und der Angabe der SF-sensitiven Bereiche bestehen.

Während die Detektion der Oszillationen in den ersten Experimenten unter optischer Kontrolle erfolgte, wurde später ein zweites piezoelektrisches Element zur Aufzeichnung der Schwingungen verwendet. Abbildung 3.7 veranschaulicht das Prinzip der optischen und nicht-optischen SF-Detektion schematisch. Ein Computer-kontrollierter, geschlossener Feedback-Kreislauf mit integriertem Lock-In-Verstärker wird eingesetzt, um die Elektrode in einem Abstand zur Substratoberfläche zu halten, bei dem eine definierte Dämpfung der Schwingung durch die auftretenden Scherkräfte erfolgt.^{34, 116} Üblicherweise wird dieser geschlossene Feedback-Kreislauf genutzt, um den Abstand d zwischen Sonde und Substrat während des Imagings kontinuierlich konstant zu halten, auf diese Weise können simultane Aufnahmen elektrochemischer und topographischer Daten gewonnen werden, wie am Beispiel einer SF-SECM-Messung im Feedback-Modus an einer Graphitelektrode in Abbildung 3.8 gezeigt.

Die SF-Regulation kann auch diskontinuierlich als Stopp-Kriterium während der Aufnahme von wiederholten Annäherungskurven genutzt werden.⁹² Trotz der Einführung des nicht-optischen Detektionsverfahrens, wurden jedoch auch weiterhin SF-SECM-Experimente unter optischer Kontrolle des Schwingungsverhaltens durchgeführt.^{92, 117} Alternative Systeme unter Nutzung einer AFM-verwandten Stimmgabel-Technik wurden ebenfalls erfolgreich eingesetzt.^{112, 113, 118-120}

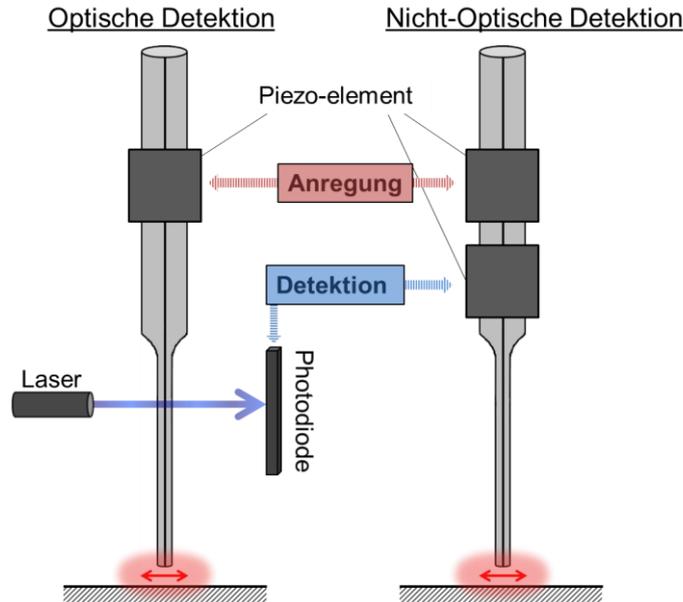


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der optischen SF-Regulation (links)⁹² und der nicht-optischen SF-Regulation unter Verwendung eines zweiten Piezoelements zur Detektion der Oszillationen (rechts).³⁴

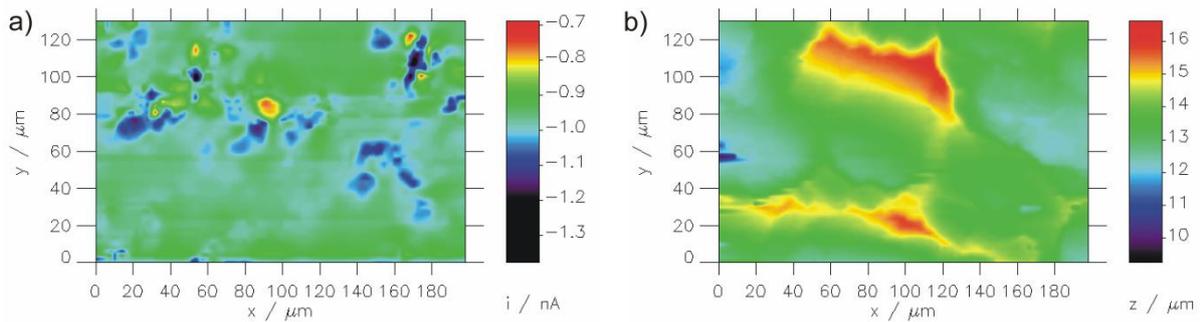


Abbildung 3.8: Gekoppelte SF-SECM-Aufnahme einer Graphitelektrode im Feedback-Modus a) Darstellung des Feedback-Stroms; $r_T = 1.6 \mu\text{m}$; Redoxmediator: 4 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 0.1 M KCl, b) Darstellung der Topographie.

Unterschiedliche Ansätze existieren zur Identifikation von SF-Resonanzfrequenzen. In der ersten Variante wird jeweils ein Schwingungsspektrum der Sonde im Elektrolyten oberhalb der Substratoberfläche und in Kontakt mit der Substratoberfläche aufgenommen, die Auswahl geeigneter Resonanzfrequenzen erfolgt über Bildung der Differenzen zwischen beiden Spektren.¹²¹ In der zweiten Variante wird jeweils ein Schwingungsspektrum in Luft und eines im flüssigen Reaktionsmedium aufgenommen, die Auswahl der SF-Resonanzfrequenz erfolgt wiederum über Differenzbildung zwischen beiden Spektren.³⁴ Bei der dritten Variante wird ein einzelnes Schwingungsspektrum oberhalb der Substratoberfläche aufgenommen und die SF-Resonanzfrequenz über die Veränderung der ebenfalls aufgezeichneten Phase bestimmt.¹¹⁵ Mauzeroll und Mitarbeiter¹¹⁵ konnten zeigen, dass alle drei Verfahren die Identifizierung der gleichen relevanten Frequenzen für jede Elektrode ermöglichen, wobei allerdings kritisch

angemerkt werden kann, dass der optische Vergleich der in der Publikation abgebildeten Schwingungsspektren dennoch Unterschiede zeigt, deren Ursprung nicht geklärt ist. Die Gruppe führte außerdem detaillierte Studien zur Abhängigkeit der SF-Resonanzfrequenz von den Parametern

1. Abstand zwischen den für Anregung und Detektion der Schwingung eingesetzten Piezoelementen,
2. Verdrillungswinkel zwischen den für Anregung und Detektion eingesetzten Piezoelementen und
3. Zusammenhang zwischen der Sensitivität und der Amplitude der die Schwingung anregenden Frequenz

durch. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurde die Festigkeit der Fixierung der piezoelektrischen Aktuatoren an der ME standardisiert. Zu 3. zeigte sich eine klare Abhängigkeit der Amplitude des detektierten Schwingungssignals von der Amplitudengröße der anregenden Oszillation. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, dass mit einer intensivierten Sondenauslenkung auch unerwünschte Effekte, wie eine verstärkte Konvektion und ein größere Gefahr der Beschädigung des Substrats, einhergehen. Bezüglich des Verdrillungswinkels zwischen den Piezoelementen (Punkt 2.) kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass relevante SF-Resonanzfrequenzen nur für Verdrillungswinkel von 0° und 90° detektiert werden können, Verdrillungswinkel von 45° und 180° seien nicht geeignet. Diese Aussage widerspricht jedoch der Tatsache, dass bereits SF-SECM-Experimente mit Verdrillungswinkeln von 45° erfolgreich durchgeführt wurden.^{35, 122} Hinsichtlich der Frage, ob der Abstand zwischen den Piezoelementen die Qualität der SF-Resonanz beeinflusst (Punkt 1.) konnte kein klarer Trend beobachtet werden.¹¹⁵

Die SF-SECM wurde bereits an unterschiedlichen Substraten eingesetzt, wobei die Charakterisierung lebender Zellen^{117, 123, 124} aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen besonders beeindruckend ist. Obwohl im Rahmen unterschiedlicher Studien bereits Zusammenhänge zwischen einzelnen experimentellen Parametern und der Funktionalität der SF-Regulation untersucht wurden,^{115, 125, 126} sind die Zusammenhänge zwischen einzelnen Systemkomponenten, wie Sondenart, Substrattyp, Art des Lösungsmittels etc., und den Eigenschaften der SF-Regulation noch weitestgehend unbekannt bzw. eine Voraussage der Charakteristika der SF-Resonanz nicht möglich. Als gesichert kann jedoch angesehen werden, dass bereits geringe Veränderungen am System die Ausprägung des detektierten Schwingungsspektrums erheblich beeinflussen können.¹²⁶

3.3 Kapillarbasierte Methoden

Die Verwendung von kapillarbasierten Sonden bzw. Nanopipetten zur hochauflösenden Charakterisierung von Substraten ist aufgrund des einfachen Herstellungsprozesses und der flexiblen Gestaltung der Sondendimensionen sehr attraktiv. Insbesondere durch Forschungsergebnisse der jüngsten Vergangenheit hat sich das Spektrum an Möglichkeiten in dieser Hinsicht erheblich vergrößert und völlig neue Perspektiven aufgezeigt.¹⁵ Im Folgenden werden die im Zusammenhang mit dieser Arbeit als wesentlich erachteten Methoden und Entwicklungen auf dem Gebiet der kapillarbasierten Rastersondenmethoden beschrieben.

Die im Jahr 1989 erstmalig vorgestellte SICM¹²⁷ wurde zunächst vorrangig zur Untersuchung biologischer Substrate eingesetzt.¹²⁸⁻¹³⁶ Wie in Abbildung 3.9a dargestellt, besteht die SICM-Sonde im Standard-Versuchsaufbau¹³⁷ aus einer Nanopipette, welche mit einem Elektrolyten gefüllt ist und in die eine Quasireferenz-Gegenelektrode (*quasi reference counter electrode*, QRCE) in Form einer Ag/AgCl-Elektrode eintaucht. Zwischen dieser in die Pipette eintauchenden Elektrode und einer QRCE in Lösung wird ein Potential angelegt, sodass ein Ionenstrom i_{IC} durch die Pipettenspitze entsteht. i_{IC} ist in großem Abstand zum Substrat maximal, bei deutlicher Verringerung des Abstands zwischen Sonde und Substrat wird er gehindert und sinkt demzufolge. Der Ionenstrom kann somit als Feedback-Signal verwendet und zur Bestimmung der Topographie eingesetzt werden, wobei unterschiedliche Modi zur Feedback-Kontrolle existieren. In vergleichenden Untersuchungen mit der AFM hat sich gezeigt, dass die SICM aufgrund ihres kontaktfreien Detektionsprinzips zur topographischen Abbildung von weichen Substraten wie biologischen Zellen der ansonsten sehr etablierten und vielseitig einsetzbaren AFM mitunter überlegen ist.¹³⁸ Da lokale Veränderungen der Leitfähigkeit im Elektrolyten, welche z.B. im Rahmen elektrophysiologischer Untersuchungen an biologischen Zellen auftreten können, das Ionenleitfähigkeitssignal beeinflussen, werden u.a. Modulationstechniken oder zusätzliche Abstandskontrollsysteme eingesetzt, um sowohl topographische Daten als auch lokale elektrochemische Prozesse detektieren zu können.¹³⁹ Ein besonders interessanter und einzigartiger Ansatz zur Charakterisierung der Eigenschaften von Zellen ist die Kombination der SICM mit einer Patch-Clamp-Messung unter Nutzung einer Pipette für beide Verfahren.¹⁴⁰

In der SICM kommen sowohl einkanalige als auch zweikanalige Sonden zum Einsatz, letztere ermöglichen u.a. eine gezielte lokale Freisetzung von Reagenzien,^{137, 141, 142} wie in Abbildung 3.9b am Beispiel der lokalen Abscheidung von Kupfer-Strukturen auf einem Goldsubstrat

dargestellt.¹⁴³ Insbesondere in den letzten Jahren wurde eindrucksvoll demonstriert, welches Anwendungspotential die Methode besitzt und es wurden intensive Studien zur Optimierung und Modifikation experimenteller Parameter durchgeführt.¹⁴⁴⁻¹⁵²

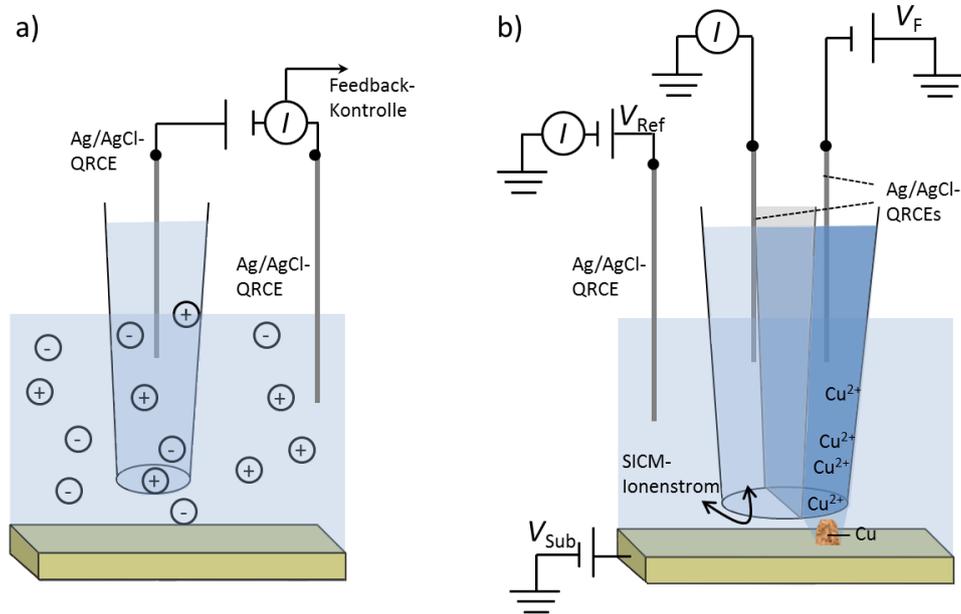


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung a) des Standard-Aufbaus der SICM mit einer einkanaligen Sonde¹³⁷ und b) Beispiel eines SICM-Versuchs mit einer zweikanaligen Sonde zur lokalen Abscheidung von Kupferstrukturen auf einem Gold-Substrat.¹⁴³

Besondere Aufmerksamkeit verdient die 2010¹⁵³ eingeführte *scanning electrochemical cell microscopy* (SECCM), eine Weiterentwicklung der *scanning droplet cell*,^{154, 155} bei welcher eine aus einer theta-Kapillare produzierte zweikanalige Sonde mit einem Elektrolyten befüllt und jeder Kanal mit einer QRCE versehen wird. Infolge der Befüllung beider Kanäle formt sich an der Pipettenspitze ein Meniskus (Abbildung 3.10a). Dessen Größe bestimmt die erzielbare laterale Auflösung der elektrochemischen Zelle, die bei Kontakt mit der Substratoberfläche entsteht. Zwischen den beiden QRCEs wird ein Potential V_2 angelegt, das einen Ionenstrom i_{dc} induziert und in der Regel konstant gehalten wird. Die Sonde wird zu einer sinusförmigen vertikalen Vibration angeregt, wodurch der Ionenstrom eine periodische Modulation erfährt. Der zunächst vernachlässigbar kleine, resultierende Wechselstrom i_{ac} steigt bei Oberflächenkontakt deutlich an und wird als Feedback-Signal zur Regulierung der z-Position der Sonde verwendet. Während eines Imaging-Experiments wird auf diese Weise gewährleistet, dass der Meniskus in ständigem Kontakt zum Substrat steht. Das Potential V_1 der QRCEs relativ zum Substrat kann variiert und der resultierende Substratstrom i_{WE} detektiert werden. Auf diese Weise werden Daten zur Änderungen der lokalen Oberflächenaktivität der Probe gewonnen. Durch Aufzeichnung der vertikalen Sondenposition können zudem komplementä-

re topographische Daten des Substrats erhoben werden. Die im Vorangegangenen erläuterten Details zum Funktionsprinzip der SECCM entstammen Ref.¹⁵⁶. Das Anwendungspotential der SECCM wurde u.a. an unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien wie *highly oriented pyrolytic graphite* (HOPG),¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ *single-walled carbon nanotubes* (SWNT),¹⁶⁰ Graphen¹⁵⁸ und polykristallinem Bor-dotiertem Diamant¹⁶¹ demonstriert.

Völlig neue Perspektiven zur simultanen Detektion unterschiedlichster Prozesse ergeben sich aus der Nutzung gemischter Multikanalpipetten, in denen in einzelnen Kanälen selektiv Kohlenstoffelektroden durch pyrolytische Zersetzung von Butangas erzeugt werden. Dieses Prinzip wurde bereits für duale SECM/SICM-Sonden¹³ demonstriert und kürzlich für die Herstellung der im Folgenden näher beschriebenen vierkanaligen Mikropipetten¹⁶² erfolgreich angewendet, welche eine Hybridform der SECCM und SECM darstellen. Diese Sonden enthalten zwei verschiedene Arten von Elektroden, zwei Kohlenstoff-Mikroelektroden und zwei Elektrolyt-umflossene QRCEs in den sich jeweils diagonal einander gegenüberliegenden Kanälen (Abbildung 3.10b). Wie bei der SECCM formt sich an der Spitze der Sonde nach Befüllung der QRCEs ein Meniskus, welcher im anschließenden Experiment die Kontaktfläche der zur untersuchenden Probe definiert. In der durch den Meniskus definierten elektrochemischen Zelle kann das Substrat zusätzlich zu den beiden Mikroelektroden als dritte Arbeitselektrode eingesetzt werden. Das Potential dieser vierkanaligen Sonden konnte im Rahmen von kombinierten Imaging-Experimenten im SG/TC-Modus der SECM an SWNTs, der Detektion negativer Ladung an einer Teflon-Oberfläche und pH-Messungen bei lokaler Auflösung einer Calcit-Oberfläche demonstriert werden.¹⁶²

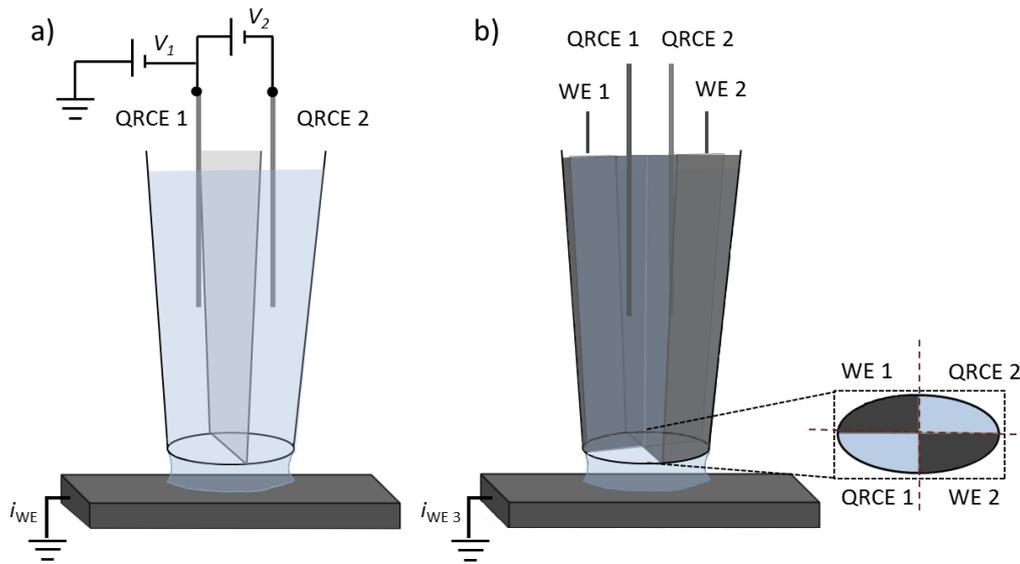


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der a) SECCM¹⁵⁶ und b) kombinierten SECCM/SECM.¹⁶²

4 Ohm'sche Rastermikroskopie

Basierend auf den Studien von Scherson und Mitarbeitern^{33, 61} zur OM wurden verschiedene Teilschritte hinsichtlich der Weiterentwicklung des Detektionsprinzips und Etablierung der SOM als neuartige Rastersondenmethode definiert. Ausgangspunkt des Forschungsvorhabens war hierbei die Beantwortung der Frage, ob das Verfahren unter den bekannten Bedingungen grundsätzlich zur flächendeckenden Abbildung (Imaging^I) der primären Stromdichteverteilung an Substraten eingesetzt werden kann (Kapitel 4.1). Weitere Teilschritte wurden anschließend mit Fokus auf die Optimierung bzw. Neueinführung von Komponenten durchgeführt. Richtungsweisende, im Verlauf der Untersuchungen gewonnene Erkenntnisse wurden bei der Planung weiterer Experimente berücksichtigt und der Entwicklungsprozess entsprechend angepasst. Wesentliche Teile des Kapitels wurden in eigenen Publikationen¹⁶³⁻¹⁶⁵ bereits veröffentlicht.

4.1 Voruntersuchungen zu Anwendbarkeit des Detektionsprinzips

Vor Beginn der ersten SOM-Experimente war bezüglich der experimentellen Durchführung zunächst zwischen zwei prinzipiell möglichen Messmodi zum Imaging abzuwägen. In der unkomplizierter erscheinenden 1. Variante wird am Substrat während des gesamten Experiments ein konstantes Potential angelegt. Die entsprechenden elektrochemischen Reaktionen laufen demzufolge fortwährend ab, während die Substratoberfläche mit den MRE-Sonden abgescannt wird. Theoretisch würde sich das detektierte Spannungssignal somit an den Messpunkten verändern, an denen bei dem angelegten Potential eine Oxidation oder Reduktion stattfindet. Alternativ hierzu wird am Substrat in Variante 2 ein potentiodynamisches Experiment, beispielsweise ein CV, an jedem Messpunkt aufgenommen, d.h. die MRE-Sonden verharren während des Einzelexperiments bei einer Position und werden erst danach zur nächsten Position bewegt. Zwischen den MRE-Sonden wird somit an jedem Messpunkt ein zeitabhängiges Spannungssignal detektiert. Im Verlauf eines Experiments mit n Linienscans zu je m Messpunkten entstehen somit 4-dimensionale Datensets ($\Delta U = f(E_S(t), x_{m,n}, y_{m,n})$) und $I_S = f(E_S(t), x_{m,n}, y_{m,n})$). Dieses Detektionsprinzip wird im Folgenden als 4D-Experiment bezeichnet und ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht.

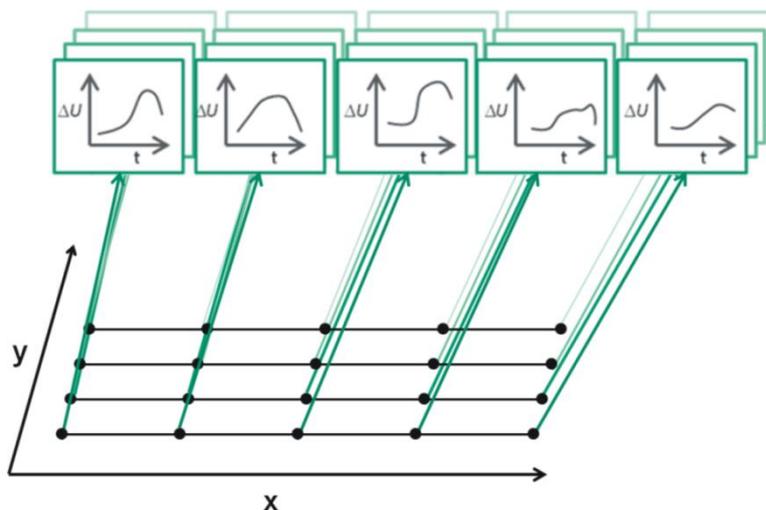


Abbildung 4.1: Detektionsprinzip im 4D-Experiment. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Im theoretischen Vergleich beider Varianten liegt ein entscheidender Vorteil von Variante 1 in der deutlich zeiteffizienteren Durchführung der Experimente. Jedoch ist für diese Variante auch die Ausbildung von Diffusionsschichten zu berücksichtigen, welche eine kontinuierliche Abnahme des gemessenen Substratstroms i_s zur Folge haben. Da die ortsabhängige Detektion des Spannungssignals auch zeitabhängig ist, wäre eine Vergleichbarkeit der Messpunkte untereinander folglich nicht gewährleistet. Ein galvanostatisches Verfahren würde diese Problematik in erster Betrachtung beheben, jedoch würde sich das Spektrum der am Substrat ablaufenden Reaktionen durch die Potentialverschiebung verändern. Im Gegensatz dazu sind die Substratströme im Fall eines 4D-Experiments an jedem Messpunkt reproduzierbar, die Reversibilität der Redoxreaktionen vorausgesetzt. Weiterhin bedingt das Messprinzip von Variante 1 eine allmähliche Verschiebung der Ionenzusammensetzung im Elektrolyten, wodurch sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch der Lösungswiderstand ρ verändert, was gemäß Gleichung 2 einen direkten Einfluss auf das Spannungssignal zwischen den MRE-Sonden hat. Im Zusammenhang mit SVET-Experimenten wurden Effekte dieser Art bereits berichtet.⁵⁵ Hingegen kann die Elektrolytzusammensetzung im Fall von Variante 2 als konstant angesehen werden, sofern Prozesse mit der Umgebung, wie die Oxidation durch Luftsauerstoff, die Veränderung der Außentemperatur oder ein sich verändernder Anteil an im Elektrolyten gelösten Gasen aus der Umgebung, vernachlässigt werden. Darüber hinaus können elektrochemische Prozesse im Verlauf eines CVs spezifischer zugeordnet werden als es durch Anlegen eines konstanten Oxidations- oder Reduktionspotentials der Fall ist. Schließlich liegt ein weiterer Vorteil eines Experiments nach Variante 2 in der Möglichkeit, das detektierte Spannungssignal zeitabhängig zu integrieren, wodurch das S/N-Verhältnis gegenüber Variante 1 erheblich verbessert wird. Die theoretischen Betrachtungen zum Vergleich beider Varianten sind in Tabelle

4.1 zur Übersicht noch einmal zusammengefasst. Da Variante 2 aufgrund der genannten Kriterien klar gegenüber Variante 1 zu bevorzugen ist, wurde für die geplanten SOM-Experimente trotz des hohen zeitlichen Aufwands die Durchführung als 4D-Experiment gewählt.

Tabelle 4.1: Vergleich der zwei möglichen Messmodi zum Imaging.

Variante 1	Variante 2 (4D-Experiment)
Imaging zeitsparend	Imaging zeitaufwendig
Ausbildung von Diffusionsschichten → zeitabhängige Veränderung von i_S	Reproduzierbare elektrochemische Signale (Reversibilität vorausgesetzt)
Kontinuierliche Oxidation bzw. Reduktion führt zu veränderter Elektrolytzusammensetzung → Elektrolytwiderstand ρ verändert sich	Konzentration redoxaktiver Spezies konstant → Elektrolytwiderstand ρ konstant
Höhere Störanfälligkeit des Messsignals	Mögliche Integration des zeitabhängigen Spannungssignals → verbessertes S/N-Verhältnis

Für die Auswertung der SOM-Daten wurde das zwischen den MRE-Sonden detektierte zeitabhängige Spannungssignal $\Delta U(t)$ für jeden Messpunkt gemäß Gleichung 8 integriert (veranschaulicht in Abbildung 4.2). Das Integral Q' ist dabei proportional zu der entlang des Strompfades fließenden Ladung. Die Integration und Auftragung der Daten erfolgte in dieser Arbeit unter Verwendung einer erweiterten Version der Software MIRA.¹⁶⁶

$$Q'(x_m, y_n) = \text{const} \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta U(t) dt - \frac{\Delta U(t_1) + \Delta U(t_2)}{2} (t_2 - t_1) \right] \quad (8)$$

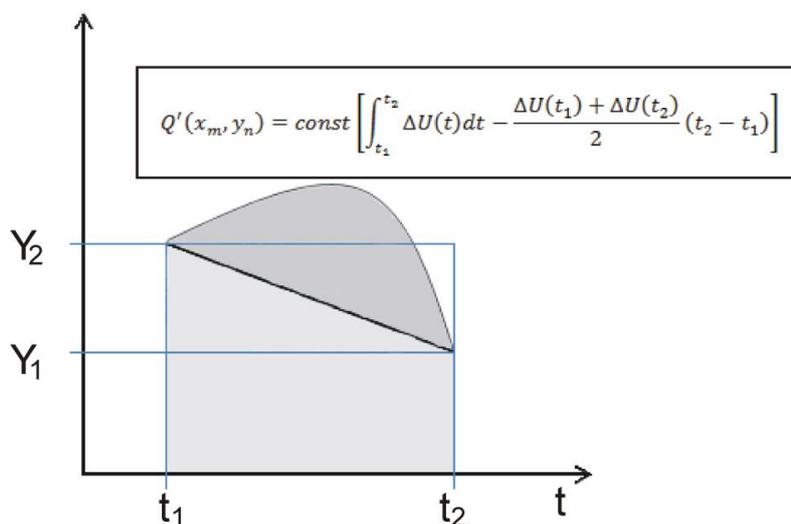


Abbildung 4.2: Prinzip der Integralbildung zur Auswertung von SOM-Experimenten.

Die ersten Untersuchungen zur Anwendbarkeit des Detektionsprinzips der SOM zur flächendeckenden Abbildung der primären Stromdichteverteilung an Substraten wurden im Rahmen der durch mich betreuten Bachelorarbeit von Mareike Hänsch¹⁶⁷ durchgeführt und in einem Tagungsband¹⁶⁵ des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) veröffentlicht (insbesondere Abbildung 4.6). Hierfür wurde ein Versuchsaufbau ähnlich dem von Scherson und Mitarbeitern³³ mit einer gekoppelten Au-Pt-Elektrode als Substrat gewählt (Abbildung 4.4). Der Durchmesser der Metallelektroden betrug jeweils 2 mm. Das Substrat wurde als WE an einen Potentiostaten angeschlossen und die Pt-Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) ringförmig um die aktive Elektrodenfläche gelegt, um eine gleichmäßige Verteilung der Stromdichte zu gewährleisten. Die zwei Ag/AgCl/3 M KCl-MREs wurden mit einem Interelektrodenabstand l von ca. 1 cm und einem Winkel α von ca. 40° relativ zur Substratoberfläche positioniert und die Spannungsdifferenz zwischen diesen mit Hilfe eines Nanovoltmeters (NVM) detektiert. Der Potentiostat und das Nanovoltmeter wurden über eine im Personalcomputer (PC) des Messaufbaus installierte Analog-Digital/Digital-Analog-Karte (AD/DA-Karte) angesteuert bzw. ausgelesen. Die automatische Steuerung der Experimente und Aufzeichnung der Daten erfolgte über eine erweiterte Version der hauseigenen Software SECMx.¹⁶⁸ Die laterale und vertikale Positionierung der Sonden relativ zum Substrat wurde über einen Schrittmotor realisiert.

Für eine flexible Positionierung der Sonden im Rahmen von SOM-Experimenten wurde in den Werkstätten der Universität Oldenburg der in Abbildung 4.3. dargestellte, frei drehbare Mehrfachelektrodenhalter angefertigt. Dieser erlaubt eine einfache Variation des Interelektrodenabstands l sowie die stufenlose Anpassung des Winkels α zwischen dem Substrat und den Sonden.

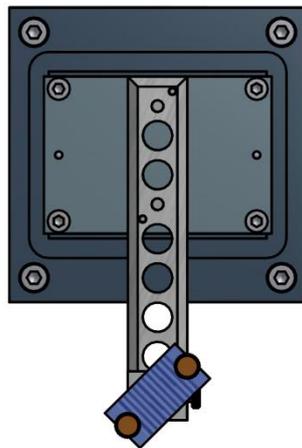


Abbildung 4.3: Für die SOM angefertigter, frei drehbarer Mehrfachelektrodenhalter.

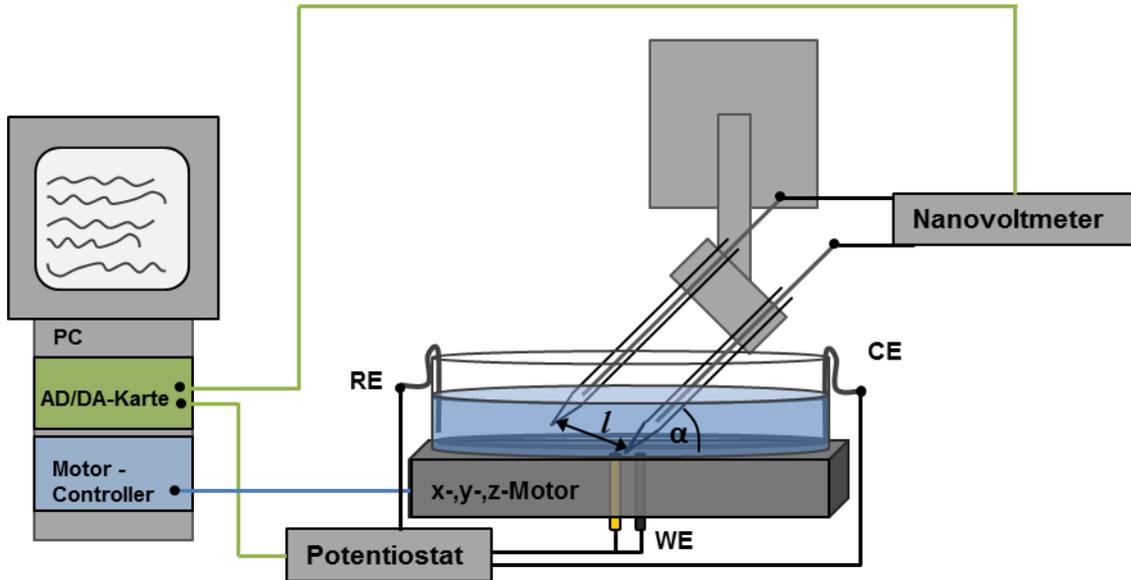


Abbildung 4.4: Erster Versuchsaufbau zur SOM, analog zu Ref.³³ Substrat: gekoppelte, makroskopische Au/Pt-Elektrode, als WE an einen Potentiostaten angeschlossen; Pt-CE ringförmig um die aktive Elektrodenfläche gelegt; Ag-QRE; Sonden: Ag/AgCl/3M KCl-MREs; Elektrolyt 0.1 M H₂SO₄; Detektion der Spannungsdifferenz zwischen den MREs mittels eines NVMs; Potentiostat und NVM werden über eine AD/DA-Karte angesteuert und ausgelesen, die Koordinierung des Experiments erfolgte über einen PC mit hausgener Software SECMx.¹⁶⁸

Abbildung 4.5 zeigt ein an der Substratelektrode in 0.1 M H₂SO₄ aufgenommenes CV, welches die charakteristischen Adsorptions- und Desorptionspeaks an den Edelmetallen Gold und Platin aufweist. In Abhängigkeit von der Positionierung der MRE-Sonden spiegelt der Verlauf des zwischen den MREs gemessenen Potentials ΔU die entsprechenden Prozesse an der jeweiligen Metalloberfläche wider. Die rot eingezeichnete Kurve zeigt den Verlauf von ΔU , wenn die untere MRE über der Goldelektrode positioniert ist, die blaue Kurve zeigt das ΔU -Signal oberhalb der Pt-Elektrode. Die spezifischen Adsorptions- und Desorptionssignale von Sauerstoff am jeweiligen Metall sind klar voneinander zu unterscheiden.

Hinsichtlich der Datenqualität fällt auf, dass die gemessenen ΔU -Signale zeitlich gegenüber den Signalen im Substratstrom i_s versetzt sind. In einem unabhängigen Experiment konnte nachgewiesen werden, dass bereits die Filtereinstellungen des verwendeten Nanovoltmeters eine zeitliche Verzögerung von ca. 0.4 s verursachen. Die Detektionsgeschwindigkeit kann zwar erheblich gesteigert werden, sodass die Verzögerung nur ca. 0.1 s betragen würde, jedoch führt dies zu einem signifikant verschlechterten S/N-Verhältnis. Die Detektionsgeschwindigkeit des NVMs ist somit aufgrund geräteimmanenter Parameter limitiert.

Da die zeitliche Verzögerung zwischen den Signalen im Substratstrom i_s und denen in der Spannungskurve ΔU die Dauer von 0.4 s übersteigt, ist zusätzlich davon auszugehen, dass auch das elektrochemische System selbst zu einer Verschiebung beider Kurven gegeneinander führt. Eine Erklärung könnte die Ausbildung des Spannungsgefälles im Elektrolyten sein,

welches die Grundlage des Detektionsprinzips und somit letztlich die unmittelbare Folge des Stromflusses am Substrat darstellt. Das etwas kantige Erscheinungsbild der Messkurven ist zunächst auf eine verminderte Anzahl an Datenpunkten zurückzuführen. Aufgrund technischer Limitierungen musste unter Verwendung des gezeigten Versuchsaufbaus ein Kompromiss zwischen der Detektionsgeschwindigkeit und der Anzahl an gespeicherten Datenpunkten getroffen werden. Es fällt jedoch auf, dass das S/N-Verhältnis der Spannungskurven gegenüber dem gemessenen Substratstrom zusätzlich verringert zu sein scheint.

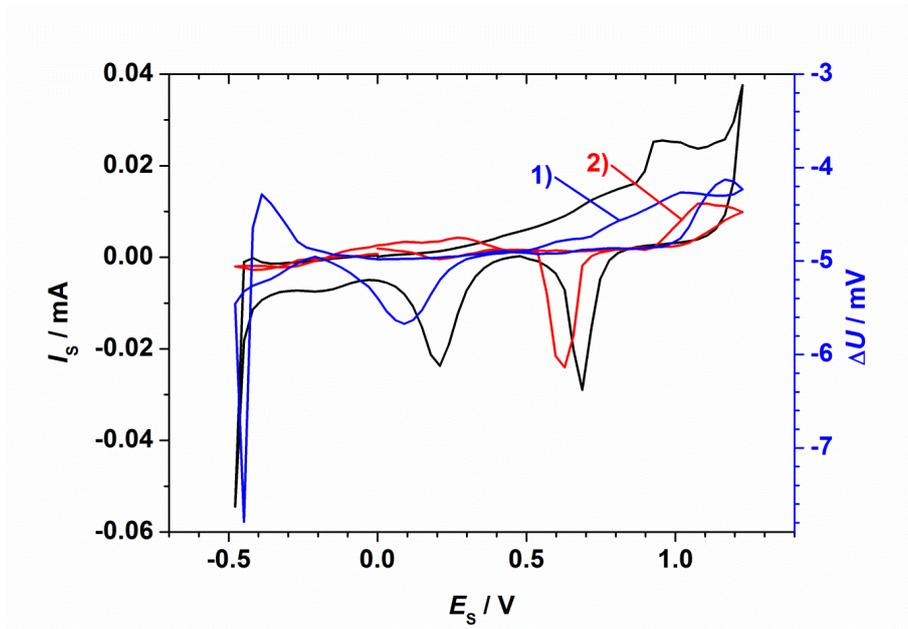


Abbildung 4.5: An der gekoppelten Au/Pt-Substratelektrode in 0.1 M H_2SO_4 aufgenommenes CV (schwarze Kurve) und simultan zwischen den Ag/AgCl/3 M KCl-MREs aufgenommene Spannungskurven. Blaue Kurve (1): MREs oberhalb der Pt-Elektrode positioniert. Rote Kurve (2): MREs oberhalb der Au-Elektrode positioniert. Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: -0.5 V – 1.25 V, Scanrate = 0.1 V s^{-1} ; Interelektrodenabstand $l = 4$ mm.

Vor Beginn des SOM-Imagings wurde die untere MRE in der leeren Messzelle unter optischer Kontrolle möglichst dicht an der Substratoberfläche positioniert. Dann wurde die Zelle mit 0.1 M H_2SO_4 befüllt und das 4D-Experiment nach Einstellung eines stabilen Interelektrodenpotentials gestartet. Anschließend wurden die Spannungsdaten zwischen $E_s = 0.2$ V-0.5 V für die Sauerstoffreduktion an Platin und zwischen $E_s = 0.61$ V-0.96 V für die Sauerstoffreduktion an Gold gemäß Gleichung 8 integriert. Es sei darauf hingewiesen, dass die Lage der Adsorptionssignale gegenüber den Messkurven in Abbildung 4.5 aufgrund des veränderten Potentials der verwendeten Silber-Quasireferenzelektrode verschoben ist. Diese wurde gewählt, um einen Eintrag von z.B. Chlorid-Ionen aus einer Silber-Silberchlorid-Referenz zu

vermeiden.^{II} Die Integrale^{III} wurden in Abhängigkeit vom Detektionsort aufgetragen, dargestellt in Abbildung 4.6a für die Sauerstoffreduktion an Gold und in Abbildung 4.6b für die Sauerstoffreduktion an Platin.

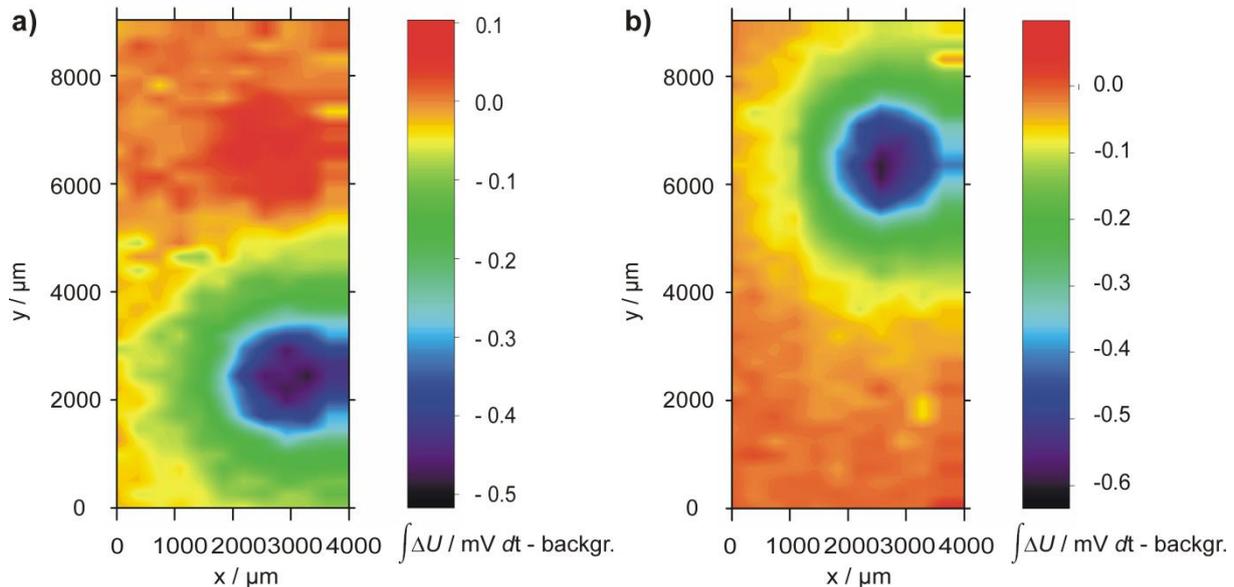


Abbildung 4.6: SOM-Experiment mit Ag/AgCl/3 M KCl-MREs an gekoppelter Au/Pt-Substratelektrode (Elektrodenradius jeweils 2 mm). Auftragung der Spannungssignale in Abhängigkeit des Ortes, a) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Gold: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Gold zwischen $E_S(t_1) = 0.96$ V und $E_S(t_2) = 0.61$ V, b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin zwischen $E_S(t_1) = 0.5$ V und $E_S(t_2) = 0.2$ V; Ag-QRE, Pt-CE; Elektrolyt: 0.1 M H_2SO_4 ; Potentialbereich CV: -0.3 V – 1.4 V; Scanrate = 0.1 V s^{-1} ; Interelektrodenabstand $l = 4$ mm; Schrittweite $\Delta x = 400$ μm , $\Delta y = 250$ μm ; totale Aufnahmedauer = 14 h 26 min. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁵

Für die Au-O-Reduktion wurden Integralwerte von bis zu -0.52 mVs ermittelt, für die Pt-O-Reduktion bis zu -0.63 mVs. Die Reaktion an der jeweiligen Metallelektrode ist in beiden Abbildungen deutlich als kreisrundes Areal mit verändertem Potentialabfall oberhalb der reaktiven Substratfläche zu identifizieren. Eine Zuordnung der Reaktionen zum jeweiligen Metall ist auf Basis der Messdaten eindeutig möglich. Darüber hinaus ist der Durchmesser der Metallelektroden, welcher jeweils 2 mm beträgt, durch die Image-Daten annähernd wiedergegeben. Dennoch scheint die detektierte Spannung ΔU um die aktiven Elektrodenflächen herum eher mäßig abzufallen, sodass sich eine verhältnismäßig breite, hier grün dargestellte Zone von vermeintlich mittlerer elektrochemischer Aktivität gegenüber den Elektroden selbst sowie der Peripherie identifizieren lässt. Da die Grenze zwischen aktiver und inaktiver Substratflä-

^{II} Da der Fokus der in diesem Abschnitt diskutierten Untersuchungen in der Evaluation des Detektionsprinzips lag und die Auswahl der Detektionsgrenzen auf Basis der experimentellen Daten erfolgte, wurde auf eine Korrektur dieses Umstands verzichtet.

^{III} Im Folgenden werden die im Rahmen von SOM-Messungen nach Gleichung 8 berechneten Integrale aus Spannungswerten (in mV) und der Zeit (in s) in Falschfarben aufgetragen. Die Integrale besitzen die Einheit [mVs], diese Einheit ist in den Abbildungen jedoch nicht genannt.

che auf dem Substrat jedoch tatsächlich sehr scharf ist, ist diese Beobachtung im Sinne einer schlechten lateralen Auflösung zu interpretieren.

Auf Basis der in Abbildung 4.6 gezeigten Daten kann somit festgehalten werden, dass das 2008 durch Scherson und Mitarbeiter³³ präsentierte Detektionsprinzip der OM grundsätzlich für Abbildungsexperimente elektrochemischer Prozesse an Substraten geeignet und die Definition als SOM demzufolge gerechtfertigt ist. Die Weiterentwicklung des Detektionsprinzips zu einer ‚richtigen‘ Rastersondenmethode erfordert jedoch eine Verbesserung der lateralen Auflösung, der Messgeschwindigkeit und des S/N-Verhältnisses. Folgende Systemkomponenten und Parameter wurden in diesem Zusammenhang als wichtige Einflussgrößen zur Optimierung der Methode erachtet und sollten im weiteren Verlauf der Arbeit näher untersucht werden:

- 1) Wahl und Beschaffenheit der SOM-Sonden
- 2) Etablierung einer Abstandsregulation
- 3) Einsatz von Filtertechnik zur Detektion des Spannungssignals

Es ist davon auszugehen, dass sich Modifikationen einzelner Versuchsparameter mitunter auf verschiedene Kenngrößen auswirken. So wird z.B. ein verbessertes S/N-Verhältnis in der Detektion einen direkten positiven Einfluss auf die laterale Auflösung zeigen.

4.2 Untersuchungen zur Wahl geeigneter Sonden

Das Prinzip der SOM stellt einige spezielle Anforderungen an die Eigenschaften der eingesetzten Sonden. Um ein realistisches Abbild der Stromdichteverteilung an elektrochemisch aktiven Substraten zu erhalten, sollten diese möglichst unter realen Einsatzbedingungen charakterisiert werden. Letztere können sowohl hinsichtlich der Art und Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte als auch der Parameter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums stark variieren. Es wäre somit wünschenswert, die Messapparatur möglichst ohne größere Modifikationen unter variablen Bedingungen einsetzen zu können. Die Sonden müssten, analog zu konventionellen Referenzelektroden, ein stabiles und reversibel einstellbares Gleichgewichtspotential einstellen oder zumindest eine stabile Ruhepotentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden aufweisen, d.h. die Elektroden müssten sich unter gleichen Bedingungen auch gleich verhalten. In Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der Literatur⁶³ ist diese Bedingung streng genommen nur für Elektroden 2. Art

erfüllt, jedoch wäre das Referenzsystem hierbei weitgehend individuell an die Versuchsbedingungen anzupassen und beispielsweise ein Wechsel zwischen wässrigen und organischen Medien prinzipiell ausgeschlossen. Abbildung 4.7 zeigt, wie sich die Potentialdifferenz zwischen zwei kapillarbasierten Ag/AgCl/3 M KCl-MREs zeitlich verändert, wenn diese in 0.1 M H₂SO₄ eingetaucht werden. Im gezeigten Beispiel erhöhte sich der Wert der Potentialdifferenz innerhalb einer Stunde von ca. 1.6 mV auf ca. 5.5 mV. Beide MREs hatten zuvor ein stabiles Ruhepotential eingestellt. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die unterschiedlichen Ionen mit Eintauchen in die Lösung beginnen, entlang ihres Konzentrationsgradienten aus der MRE heraus bzw. in die MRE hinein zu diffundieren. Aufgrund der Schwierigkeit, Diaphragmen in MREs einzuführen, besteht jedoch kaum eine Möglichkeit, dieser raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen innerer und äußerer Lösung entgegenzuwirken. Die hergestellten MREs sind somit als Quasireferenzen anzusehen, weil die Konzentration an Chlorid-Ionen nahe der Elektrodengrenzfläche gering und somit davon auszugehen ist, dass das Elektrodenpotential nicht mehr vorrangig durch die Bildung und Auflösung von AgCl bestimmt wird.

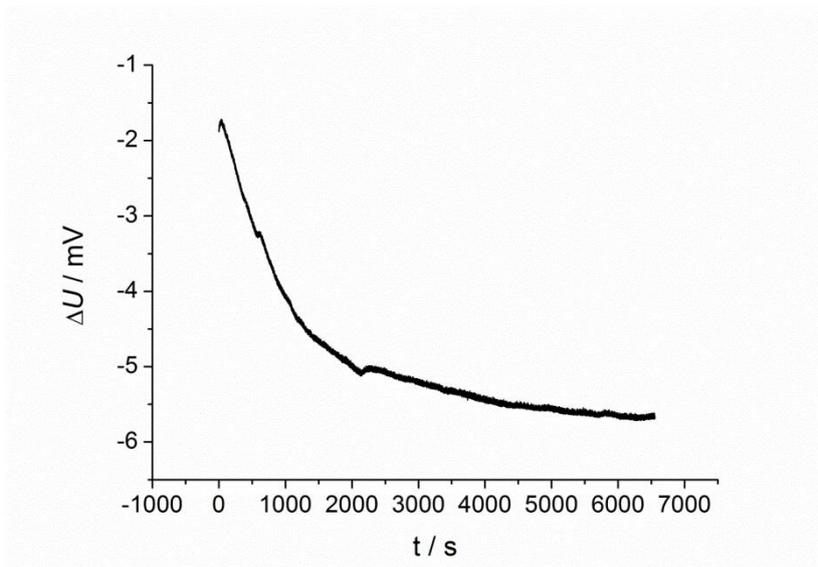


Abbildung 4.7: Potential-Shift zwischen zwei Ag/AgCl/3 M KCl-MREs nach Eintauchen in 0.1 M H₂SO₄ ohne Stromfluss in der umgebenden Lösung. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

Diese Beobachtung bildet die Basis der Erwägung, trotz bekannter Einschränkungen wie z.B. der Bildung von Mischpotentialen, grundsätzlich Quasireferenzen in Form reiner Metallelektroden für die SOM einzusetzen um Diffusionspotentiale zu vermeiden, zumal für Elektroden dieser Art mitunter überraschend stabile Elektrodenpotentiale berichtet wurden.

Folgende drei Charakteristika der Sonden wurden übergreifend für einen Einsatz in der SOM als essentiell erachtet:

- 1) Eine stabile Ruhepotentialdifferenz über lange Zeiträume, welche unabhängig von der Ionenzusammensetzung im umgebenden Medium und Prozessen wie z.B. der Ausbildung von Diffusionsschichten ist.
- 2) Ein flexibler Einsatz der Sonden unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen wie z.B. der Art der verwendeten Elektrolytlösungen.
- 3) Die Eigenschaft, die Stromdichteverteilung in Lösung durch Messung der Veränderung der Spannungsdifferenz ΔU zwischen den Sonden abzubilden.

Der Einsatz von QREs erscheint somit gegenüber der Verwendung miniaturisierter Referenzelektroden 2. Art als eine praktische Alternative. Darüber hinaus haben sich QREs für spezielle Anwendungen bereits etabliert, wie z.B. die Verwendung von Lithium-QREs zur elektrochemischen Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien. Zwar ist im Zusammenhang mit dem Einsatz von QREs bei einem Wechsel des umgebenden Mediums mit einer Verschiebung des Bezugspotentials zu rechnen, welche letztlich nur schwer quantifiziert werden kann, jedoch ist zu erwarten, dass sich zwei Quasireferenzen gleichen Typs im selben Medium auch vergleichbar verhalten. Von dieser Annahme ausgehend wurden mittels des in Abbildung 4.8 gezeigten Versuchsaufbaus Kalibrierkurven für MREs zweiter Art und Quasi-Mikroreferenzen (Q-MREs) aufgenommen, um zu untersuchen, ob beide Elektrodentypen zur Abbildung der Stromdichteverteilung gleichermaßen geeignet sind. Hierfür wurde ein Rohr definierten Durchmessers mit Elektrolytlösung gefüllt und zwei baugleiche MREs (Ag/AgCl/0.1 M KCl) bzw. Q-MREs (25 μ m Gold-MEs) so im Rohr positioniert, dass sich ihre Messspitzen mittig im Rohr sowie auf gleicher Höhe und Position relativ zu den Gefäßwänden befinden. Anschließend wurden verschiedene Stromstärken zwischen zwei großflächigen Elektroden an den beiden Enden des Rohres eingestellt und die Spannungsdifferenz zwischen den Sonden mittels eines NVMs für jeweils zwei verschiedene Interelektrodenabstände l gemessen. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 4.9a für die MREs, in Abbildung 4.9b für die Q-MREs dargestellt.

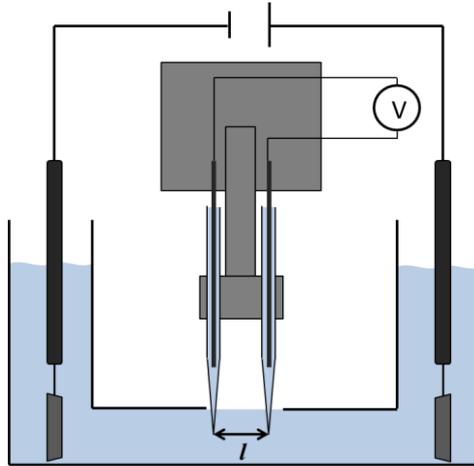


Abbildung 4.8 Versuchsaufbau zur Kalibrierung der Sonden. Elektrolyt: 0.1 M KCl; Interelektrodenabstand $l = 2.35$ bzw. 4.7 mm; Rohrdurchmesser = 8 mm. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

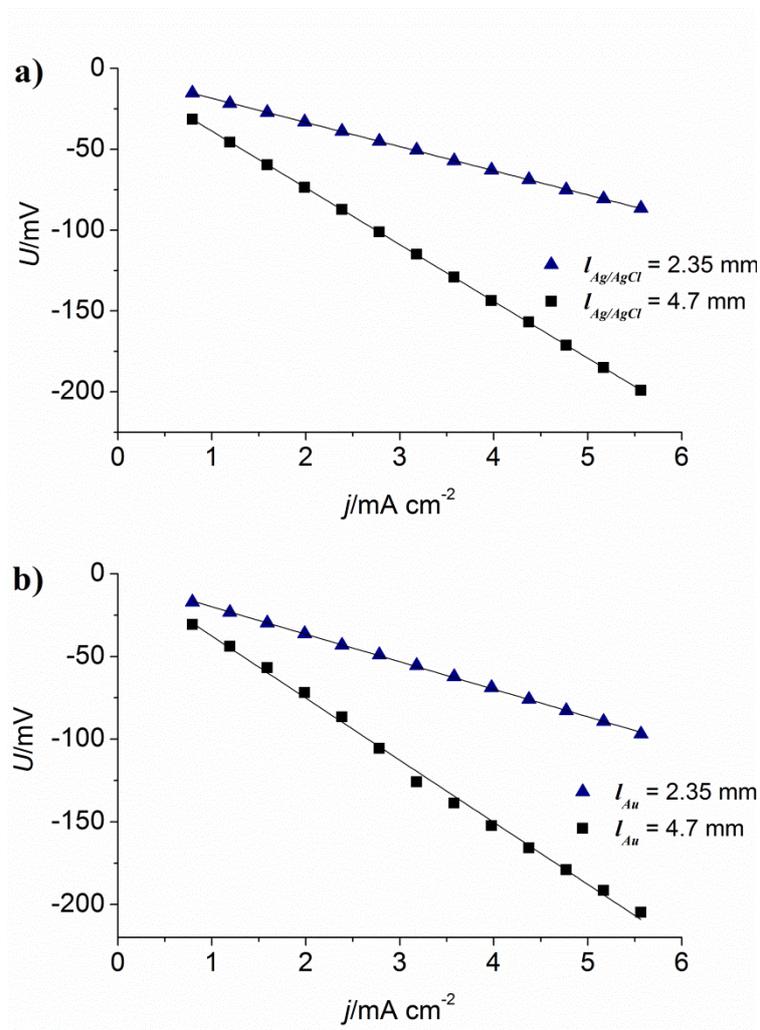


Abbildung 4.9 Abhängigkeit des Spannungssignals von der Stromdichte und dem Interelektrodenabstand l . a) Detektion des Spannungssignals mittels zweier MREs (Ag/AgCl/0.1 M KCl) b) Detektion des Spannungssignals mittels zweier Q-MREs (25 μm Gold-MEs). Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit der detektierten Spannungsdifferenz zwischen den Sonden von der Stromdichte im Rohr. Wie erwartet zeigen die Daten beider Sondentypen einen linearen Zusammenhang von annähernd vergleichbarer Qualität und Wertigkeit für beide Abstände l . Es ist somit davon auszugehen, dass die Verwendung von Quasireferenzen alternativ zu Referenzelektroden 2. Art in der SOM unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften des zu charakterisierenden Systems grundsätzlich erwogen werden kann. Unabhängig davon, ob MREs oder Q-MREs eingesetzt werden, ist zu beachten, dass sich vor Messbeginn ein elektrochemisches Gleichgewicht an der aktiven Elektrodenfläche eingestellt hat, da jegliche Verschiebung der Ruhepotentialdifferenz, die nicht durch den Stromfluss in Lösung verursacht wird, die Messergebnisse verfälscht. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit davon ausgegangen, dass sich Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben, wenn sich die Ruhepotentialdifferenz vor Versuchsbeginn über einen Zeitraum von mehreren Stunden nicht signifikant verändert hat.

Über die grundlegende Frage nach dem Typ des Referenzsystems hinaus ergibt sich aus dem Ziel, mit der SOM eine möglichst hohe laterale Auflösung zu erzielen, eine weitere Herausforderung an das Design der Sonden. Wie auch bei der SECM sollte hierbei gelten, dass der Minimierung der Austauschfläche an der Sonde im Zusammenhang mit einer geringen Distanz zwischen Sonde und Substrat eine Schlüsselfunktion bezüglich der erzielbaren lateralen Auflösung zukommt. Nicht zuletzt aus der Literatur zu SRET und SVET ist jedoch bekannt, dass eine Miniaturisierung der Elektroden und damit der aktiven Austauschfläche mit einer Verschlechterung des S/N-Verhältnisses einhergeht. In der SRET bedient man sich deshalb an Elektroden mit einer künstlich vergrößerten Oberfläche, wie z.B. platinierter Platin.³⁰ Eine elegante Alternative zur etablierten, in Abbildung 4.10a dargestellten, Scheibenelektrode erscheint hier die Verwendung kapillarbasierter Systeme, welche insbesondere in der jüngeren Literatur vielfach erfolgreich eingesetzt wurden.¹⁵ Wie in Abbildung 4.10b verdeutlicht, wird die aktive Austauschfläche in kapillarbasierten Sonden durch den Öffnungsdurchmesser der Messspitze bestimmt, während die zur Detektion des Messsignals verwendete, in den inneren Elektrolyten eintauchende Elektrode, makroskopische Dimensionen besitzt. Auf diese Weise wird eine hohe laterale Auflösung bei gleichzeitig hohem S/N-Verhältnis ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb ausschließlich kapillarbasierte Sonden verwendet. Diese wurden mit Hilfe eines Pullers so ausgezogen, dass die Sonden eine lange, leicht biegbare Messspitze besitzen, um ihrer Beschädigung durch mechanische Kontakte mit der Substratoberfläche vorzubeugen.

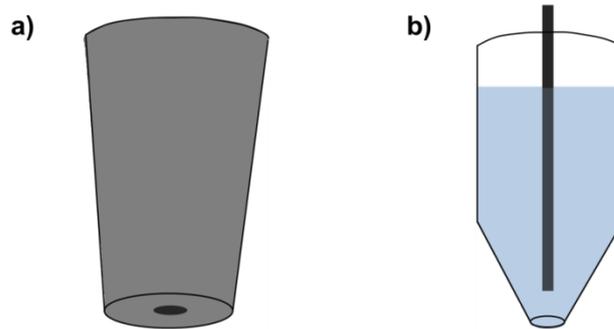


Abbildung 4.10: Schema einer a) Scheibenelektrode b) kapillarbasierten Sonde.

4.3 Untersuchungen zu Kopplung der Ohm'schen Rastermikroskopie mit einer Scherkraftabstandsregulation

Publizierte Studien bezüglich SF-gekoppelter Experimente zeigen zumeist den Einsatz von senkrecht zur Substratoberfläche positionierten Sonden. Die Anwendbarkeit und das Verhalten der SF-Regulation für Sonden-Oberflächenwinkel $< 90^\circ$ wurden bislang nicht hinreichend untersucht, sind für die OM jedoch essenziell und sollten demzufolge im Rahmen dieser Arbeit bewertet werden.

Es ist davon auszugehen, dass die Richtung der Anregung der Scherkraft-induzierenden Schwingungen bei senkrecht zur Oberfläche positionierten Sonden keinen besonderen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Systems haben sollte, da die Auslenkung der Sonde theoretisch immer parallel zur Substratoberfläche erfolgt (Abbildung 4.11a). Für Sonden-Oberflächenwinkel $< 90^\circ$ existieren jedoch die Grenzfälle einer zur Oberfläche parallelen Auslenkung (Abbildung 4.11b) und einer zum *tapping mode* des AFM analogen, vertikalen Auslenkung der Sonde (Abbildung 4.11c), die durch die relative Position des die Schwingung auslösenden Piezoelements zur Oberfläche bestimmt wird. Neben der grundsätzlichen Anwendbarkeit der SF-Regulation für Sonden-Oberflächenwinkel $< 90^\circ$ ist somit unklar, inwieweit eine Verdrillung der Piezoelemente relativ zur Sonde bzw. Substratoberfläche die Qualität der Abstandsregulation beeinflusst.

Für die ersten Untersuchungen zur Anwendbarkeit der SF-Regulation an gewinkelt zur Oberfläche positionierten Sonden im Rahmen von SOM-Experimenten wurde der in Abbildung 4.4 gezeigte Versuchsaufbau um die Komponenten der SF-Regulation erweitert. Die für die Anregung und Detektion der Schwingung verwendeten Piezoelemente wurden, wie in Abbildung

4.12 dargestellt, an der unteren MRE fixiert. Der Winkel der Piezoelemente zueinander beträgt im gezeigten Aufbau 90° . Wie im Fall von SF-SECM-Messungen erfolgte die Anregung und Detektion der Schwingungen über einen in einem externen PC verbauten Lock-In-Verstärker (*lock-in-amplifier*, LIA) mit dazugehöriger Kontrollbox (SF control). Die vertikale Regulation der Sonde erfolgte über das von der Kontrollbox ausgegebene Signal an den die Sonde in z -Richtung bewegendem Piezomotor. Im Unterschied zu dem in Abbildung 4.4 gezeigten Aufbau wurde die CE um die obere MRE herumgewickelt, um die Richtung des Stromflusses relativ zum Detektionspfad des Spannungssignals konstant zu halten.

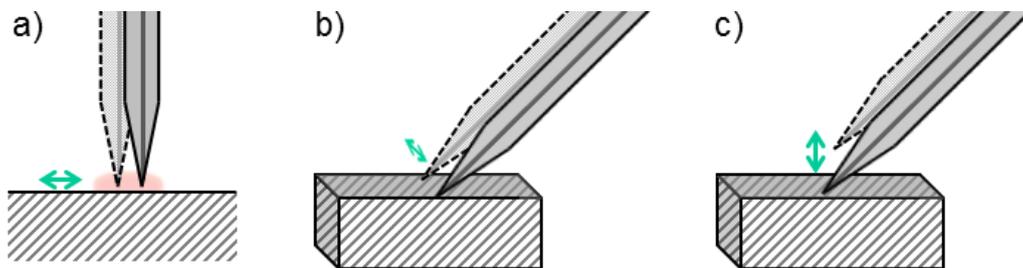


Abbildung 4.11: Vibration der Sonde relativ zur Substratoberfläche. a) Auslenkung bei vertikal positionierter Sonde; b) gewinkelt zur Substratoberfläche positionierte Sonde mit Anregung der Schwingung parallel zur Oberfläche; c) gewinkelt zur Substratoberfläche positionierte Sonde mit Anregung der Schwingung vertikal zur Oberfläche.

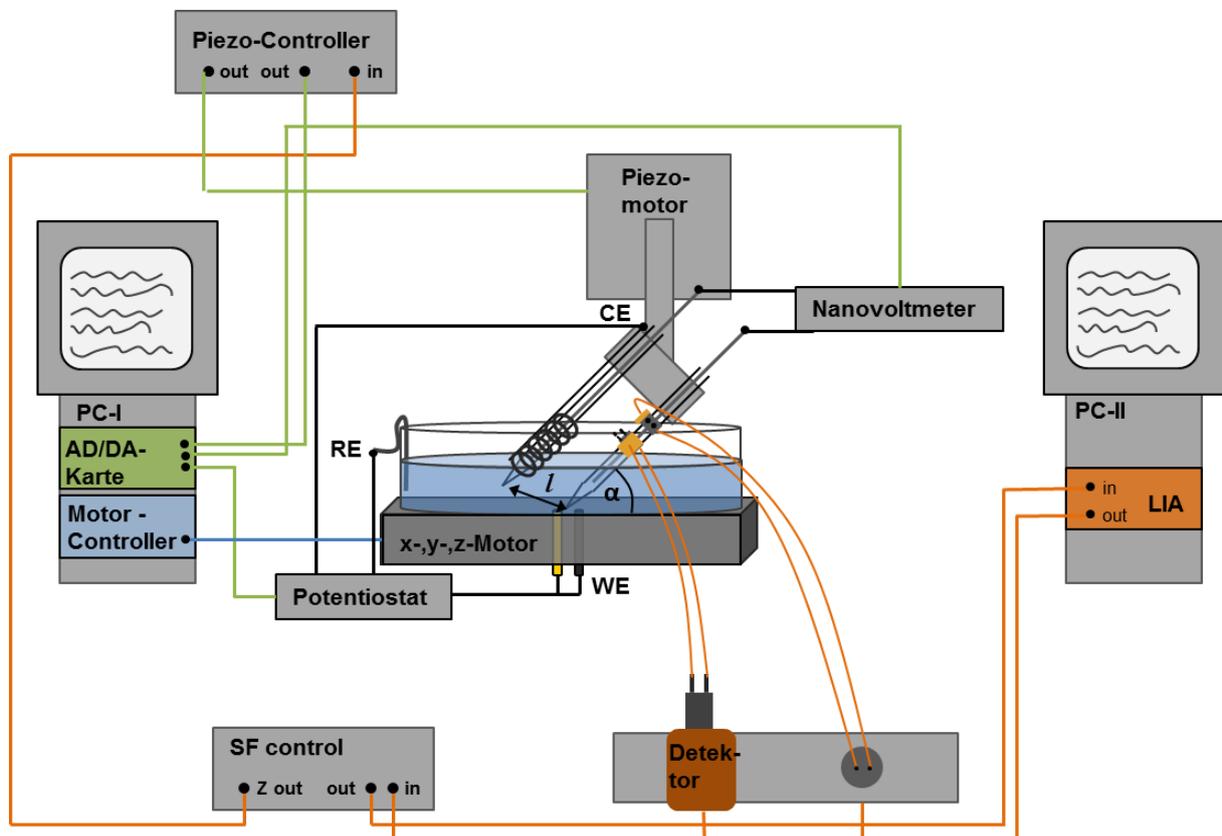


Abbildung 4.12: Um die Komponenten der SF-Einheit erweiterter SOM Versuchsaufbau aus Abbildung 4.4.

Bezüglich des Winkels α zwischen den MRE-Sonden und der Substratoberfläche ist grundsätzlich davon auszugehen, dass die Qualität des SF-Signals mit zunehmender Abweichung von der vertikalen Positionierung abnimmt, da die Austauschfläche der Sonde mit der Substratoberfläche bei flachen Winkeln zwischen Substratoberfläche und MRE-Sonde gegenüber der vertikalen Positionierung deutlich reduziert ist. Hinsichtlich des Detektionsprinzips der SOM sind flache Winkel α zwischen Sonde und Substratoberfläche jedoch zu bevorzugen, um die Flussrichtung des Stromes weniger zu stören und die elektrochemisch aktiven Flächen auf dem Substrat nicht abzuschirmen. Ein Sonden-Oberflächenwinkel von ca. 45° erscheint als ein sinnvoller Kompromiss zwischen beiden Anforderungen.

Abbildung 4.13 zeigt exemplarisch ein SF-Spektrum bei mechanischem Kontakt mit der Oberfläche (rot eingezeichnet) und in Lösung (schwarz eingezeichnet.), das an einer mit einem Winkel α von 45° relativ zur Substratoberfläche positionierten, offenen und flüssigkeitsgefüllten Kapillare aufgenommen wurde. An den mit einem Pfeil markierten Positionen weisen die in der Lösung aufgenommenen Peaks eine höhere Signalamplitude auf als die Peaks bei mechanischem Kontakt zur Oberfläche. Die entsprechenden Frequenzen stellen, wie bei konventioneller SF-SECM, möglicherweise geeignete SF-Referenzfrequenzen dar und können hinsichtlich ihrer Stabilität getestet werden. Es sind keine Unterschiede gegenüber einem SF-Spektrum an einer senkrecht zur Substratoberfläche positionierten Elektrode erkennbar.

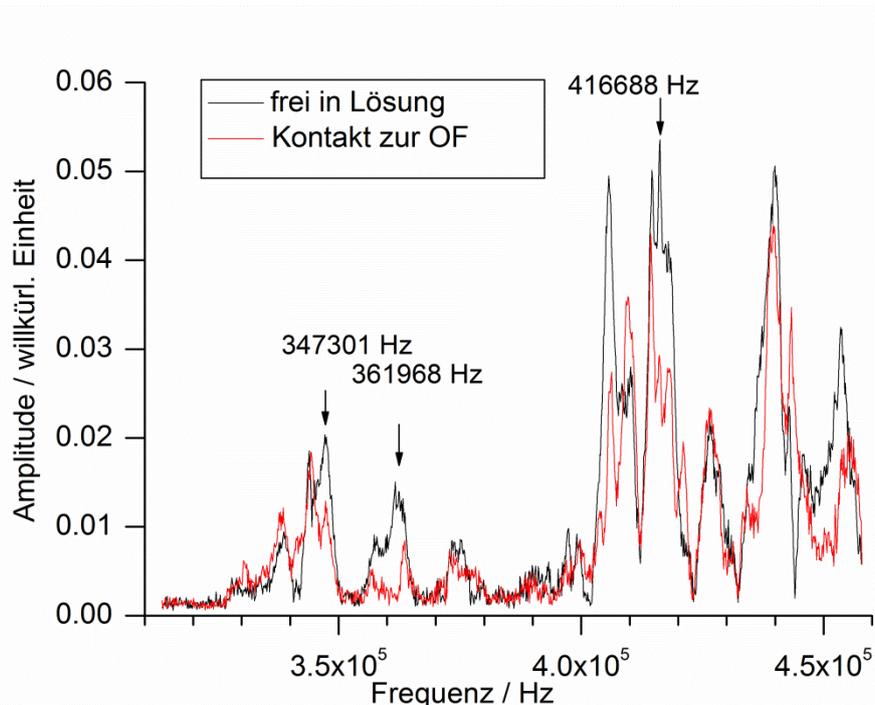


Abbildung 4.13: SF-Spektrum einer offenen, flüssigkeitsgefüllten Kapillare, die in einem Winkel α von 45° relativ zur Substratoberfläche positioniert wurde. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Zur Beantwortung der Frage, ob die SF-Regulation an schräg zur Oberfläche positionierten Sonden zum Imaging eingesetzt werden kann, wurde in einem isolierten Experiment (Abbildung 4.14b) die Topographie einer Probe unter Verwendung des in Abbildung 4.12 gezeigten Versuchsaufbaus abgebildet. Hierbei wurden keine verwertbaren elektrochemischen Daten aufgezeichnet und zudem fand das in den Versuchsaufbau integrierte NVM keine Verwendung. Als Substrat diente ein Teil einer in Epoxidharz eingearbeiteten Heptode mit einem Durchmesser der Einzelelektroden von jeweils $25\ \mu\text{m}$ (Abbildung 4.14a).

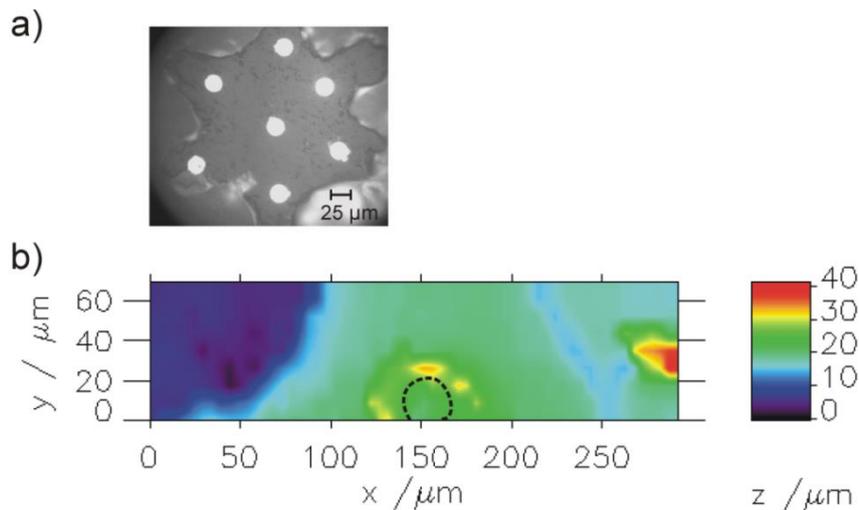


Abbildung 4.14: a) optische Mikroskopaufnahme¹⁶³ und b) SF-Topographie-Abbildung eines Teils der Substrat-Heptode in Falschfarben, aufgenommen mittels einer in einem Winkel von ca. 45° relativ zur Oberflächen-Normalen gewinkelt positionierten Kapillare. Die Orientierung der piezoelektrischen Scheiben ist analog zu Abbildung 4.12. Schrittweite $\Delta x = 5\ \mu\text{m}$; $\Delta y = 10\ \mu\text{m}$, Translationsgeschwindigkeit $= 5\ \mu\text{m s}^{-1}$; Die Position der Platin-Elektrode innerhalb der Substrat-Heptode ist mit einer gestrichelten Linie angedeutet. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

Wie in Abbildung 4.14b zu erkennen, können zur Substratoberfläche gewinkelt positionierte Sonden lateral gut aufgelöste topographische Daten liefern. Im Image ist zwischen den Positionen x : ca. $120\text{-}180\ \mu\text{m}$ und y : ca. $0\text{-}20\ \mu\text{m}$ eine gelb gefärbte kreisrunde Struktur zu erkennen, bei der es sich vermutlich um eine Art Randwall um die aktive Elektrodenfläche (in der Abbildung durch die schwarz gestrichelte Linie gekennzeichnet) handelt, welcher sich im Rahmen der Herstellung gebildet hat. Die überwiegend grün eingefärbte Fläche, welche die aktive Elektrode einfasst, ist der Glasummantelung der Heptode zuzuordnen. Da die Heptode aus einer 7-Kanal-Glaskapillare gefertigt wurde, ist die hellblau gefärbte, grabenartige Vertiefung im rechten Bildbereich (von ca. x : 250 / y : 0 zu x : 210 / y : 60) vermutlich der Grenzschicht zwischen zwei benachbarten Kapillaren zuzuordnen. Das im linken Bildbereich blau eingefärbte Areal entspricht dem die Heptode einfassenden Epoxidharz, bei der rot/orange eingezeichneten Erhebung im rechten Bildrand handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine aus der ebenen Fläche heraustretende Glasstruktur, die im Rahmen des Polierens des

Substrats nicht vollständig abgetragen wurde. Aufgrund der guten lateralen Auflösung der Messung lässt sich vermuten, dass diese möglicherweise gegenüber einer konventionell vertikal positionierten Sonde verbessert ist, da sich die Wechselwirkungsfläche zwischen Sonde und Substrat durch die gewinkelte Positionierung der Sonde vermindert. Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass die SF-Regulation für gewinkelt positionierte Sonden anwendbar und die Qualität der gewonnen topographischen Daten zufriedenstellend ist.

Eine besondere Herausforderung der simultanen Kopplung der SOM mit einer SF-Regulation liegt in der Dauer der 4D-Experimente. Im Gegensatz zu einer Standard SF-SECM-Messung, bei der an jedem Messpunkt ein elektrochemisches Signal aufgenommen wird, verweilt die Sonde bei der SOM für die Dauer eines Einzelexperiments am jeweiligen Messpunkt, wodurch sich die Gesamtdauer des Imaging-Experiments erheblich verlängert. Bislang ist jedoch nicht bekannt, über welche Zeiträume SF-Signale stabil sind. Praktische Erfahrungen aus Laborexperimenten zeigen, dass auch zunächst als stabil eingestufte SF-Signale nach einigen Linienscans zum Kontaktverlust zwischen Sonde und Substrat führen können.

Um die grundsätzliche Durchführbarkeit einer simultan gekoppelten SF-SOM-Messung zu prüfen, wurde eine Modellmessung an einer makroskopischen Pt-Elektrode als Substrat unter Verwendung des in Abbildung 4.12 gezeigten Aufbaus durchgeführt. Als SOM-Sonden wurden trotz der Überlegungen und Erkenntnisse aus Kapitel 4.2 Ag/AgCl/0.1 M KCl-MREs anstelle von Q-MREs eingesetzt. Grund hierfür war die Vergleichbarkeit mit den in Abbildung 4.6 dargestellten Ergebnissen des 1. SOM-Versuches. Während des Experiments wurden CVs an der makroskopischen Pt-Elektrode aufgenommen, während die Messspitze der unteren MRE in Kontakt zur Substratoberfläche über die Kante der Pt-Elektrode bewegt wurde. Das Spannungssignal wurde als Funktion des Probenpotentials aufgenommen, die Detektion des SF-Signals erfolgte parallel zum Spannungssignal über die Software SECMx.¹⁶⁸ Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

Abbildung 4.15 a zeigt die topographischen Daten der Messung. Der zur Reduktion von Platin-Oberflächen-Oxiden korrespondierende Peak in der Kurve $\Delta U = f(E_S)$ wurde gemäß Gleichung 8 integriert, die Integralwerte von bis zu -2.2 mVs mit -1 multipliziert und bezüglich ihrer jeweiligen Detektionsposition aufgetragen (Abbildung 4.15b). Die Multiplikation der elektrochemischen Daten mit -1 erfolgte aus Gründen der besseren Veranschaulichung, da die Integration des Pt-Reduktionspeaks einen Wert mit negativem Vorzeichen ergibt, die Stromdichte an der Pt-Substratelektrode gegenüber der Peripherie jedoch erhöht ist. Der integrierte

Bereich der einzelnen Spannungskurven ist in der graphischen Darstellung in Abbildung 4.15c veranschaulicht.

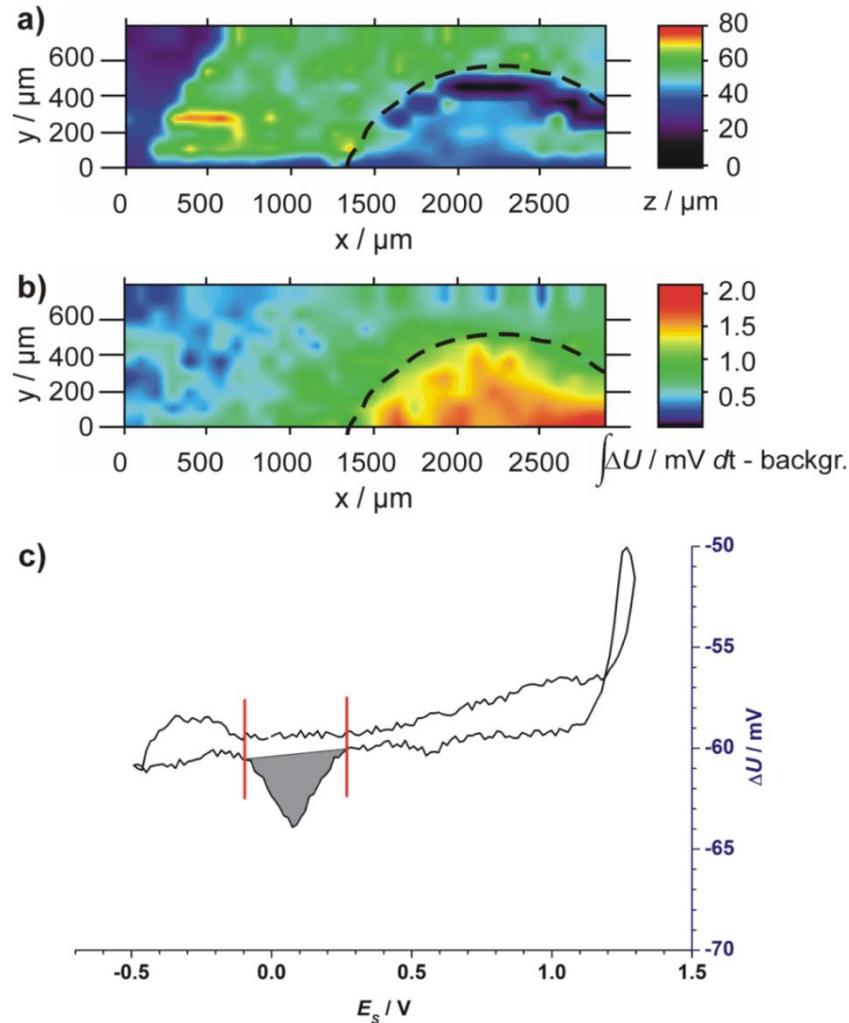


Abbildung 4.15: Simultane SF-SOM-Messung mit Ag/AgCl/0.1 M KCl-MREs an einer makroskopischen Pt-Elektrode mit einem Durchmesser von 2 mm als Substrat. a) Falschfarbenbild der mittels SF-Regulation detektierten Topographie der Probe; b) SOM-Signal, Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 zwischen $E_S(t_1) = 0.31 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = -0.06 \text{ V}$ integrierten Pt-O-Reduktionspeaks; Ag-QRE, Pt-CE; Elektrolyt: 0.1 M H_2SO_4 ; Potentialbereich CV: $-0.5 \text{ V} - 1.3 \text{ V}$; $v = 0.3 \text{ V s}^{-1}$; Interelektrodenabstand $l = 1 \text{ cm}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 100 \mu\text{m}$; c) Darstellung der zwischen den Ag/AgCl/0.1 M KCl-MREs oberhalb der Pt-Elektrode aufgenommenen Spannungskurve; totale Aufnahmedauer = 10 h 23 min. Die Position der Platin-Elektrode ist als gestrichelte Linie dargestellt. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

Beide Datensätze zeigen trotz der schlechten lateralen Auflösung und dem schlechten S/N-Verhältnis der elektrochemischen Messung hinsichtlich der Position der Pt-Substratelektrode eine gute Übereinstimmung. Die Werte der aus den Spannungsdaten berechneten Integrale sind gegenüber dem in Abbildung 4.6 dargestellten ersten Experiment zur SOM deutlich erhöht, was auf den minimierten Abstand zwischen Sonde und Substrat zurückzuführen ist. Es kann festgehalten werden, dass die Stabilität von SF-Signalen an gewinkelt zur Substratober-

fläche positionierten Sonden unter idealen Voraussetzungen ausreichend ist, um eine Kopplung des Detektionsprinzips der SOM mit einer SF-Regulation zu realisieren. Zudem wird die Intensität des elektrochemischen Signals durch die SF-Kopplung, wie zu erwarten, positiv beeinflusst. Diese Erkenntnis eröffnet die Perspektive der nahezu wechselwirkungsfreien, passiven Detektion elektrochemischer Prozesse und einer eindeutigen Zuordnung zu topographisch heterogenen Strukturen auf dem Substrat.

4.4 Optimierung der Messung durch Einsatz eines Lock-In-Verstärkers

Wie bereits im Rahmen der Diskussionen zu Abbildung 4.5, Abbildung 4.6, und Abbildung 4.15 erwähnt und anhand der gewonnenen Daten erkennbar, ist die Qualität der mittels des verwendeten NVMs detektierten Spannungssignale hinsichtlich der Parameter Messgeschwindigkeit und S/N-Verhältnis im Rahmen von SOM-Experimenten nicht zufriedenstellend. Da auch durch umfassende Untersuchungen zur Optimierung der Signalqualität und Steigerung der Detektionsgeschwindigkeit unter Nutzung des NVMs keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden konnten, wurde der Einsatz eines LIAs als geeignete Alternative zur Detektion und Filterung der Spannungssignale zwischen den MRE-Sonden in Betracht gezogen. Eine essentielle Voraussetzung für die Aufzeichnung eines lock-in-verstärkten Signals liegt in der Modulation ebendieses Signals mit einer festgelegten Frequenz und Amplitude, welche als Referenzwerte in die Signalverarbeitung einfließen. Grundsätzlich existieren zwei theoretische Varianten der lock-in-verstärkten Messung von SOM-Signalen. Variante 1 stellt die Einkanalmessung des Spannungssignals dar, wobei eine Sonde zur Vibration angeregt und das Ausgangssignal aus der Differenz der Werte des oberen und unteren Amplitudenlimits gebildet wird, analog zum Detektionsprinzip der in Kapitel 2.2 näher beschriebenen SVET. In diesem Fall ist der in Gleichung 2 einfließende Parameter l durch die Amplitude der Vibration bestimmt. Da das Spannungssignal proportional zum Abstand l zwischen den Messpunkten ist, würde eine hinreichend große Sensitivität der Messung verhältnismäßig große Vibrationsamplituden erfordern. Diese wiederum hätten das Potential, die an der Substratoberfläche ablaufenden Reaktionen zu stören und Artefakte zu verursachen. Variante 2 stellt eine Zweikanalmessung dar, bei der wie bislang die Spannung zwischen zwei MRE-Sonden aufgezeichnet wird und die Detektion dementsprechend über einen Differenzeingang (A-B) erfolgt. Bei dieser Variante werden beide MRE-Sonden synchron zur Vibration mit definierter Frequenz und Amplitude angeregt, wobei die Größe der Amplitude die Sensitivität der Messung nicht beeinflusst. Die Detektion über einen Differenzeingang geht somit gegen-

über einer Einkanalmessung vermutlich mit einem geringeren Störpotential der elektrochemischen Prozesse und einer verringerten Anfälligkeit für Artefakte bei gleichzeitig erhöhter Sensitivität einher. Infolge dieser Überlegungen wurde das bislang verwendete NVM im modifizierten Versuchsaufbau (Abbildung 4.16) durch einen LIA mit Differenzeingang ersetzt.

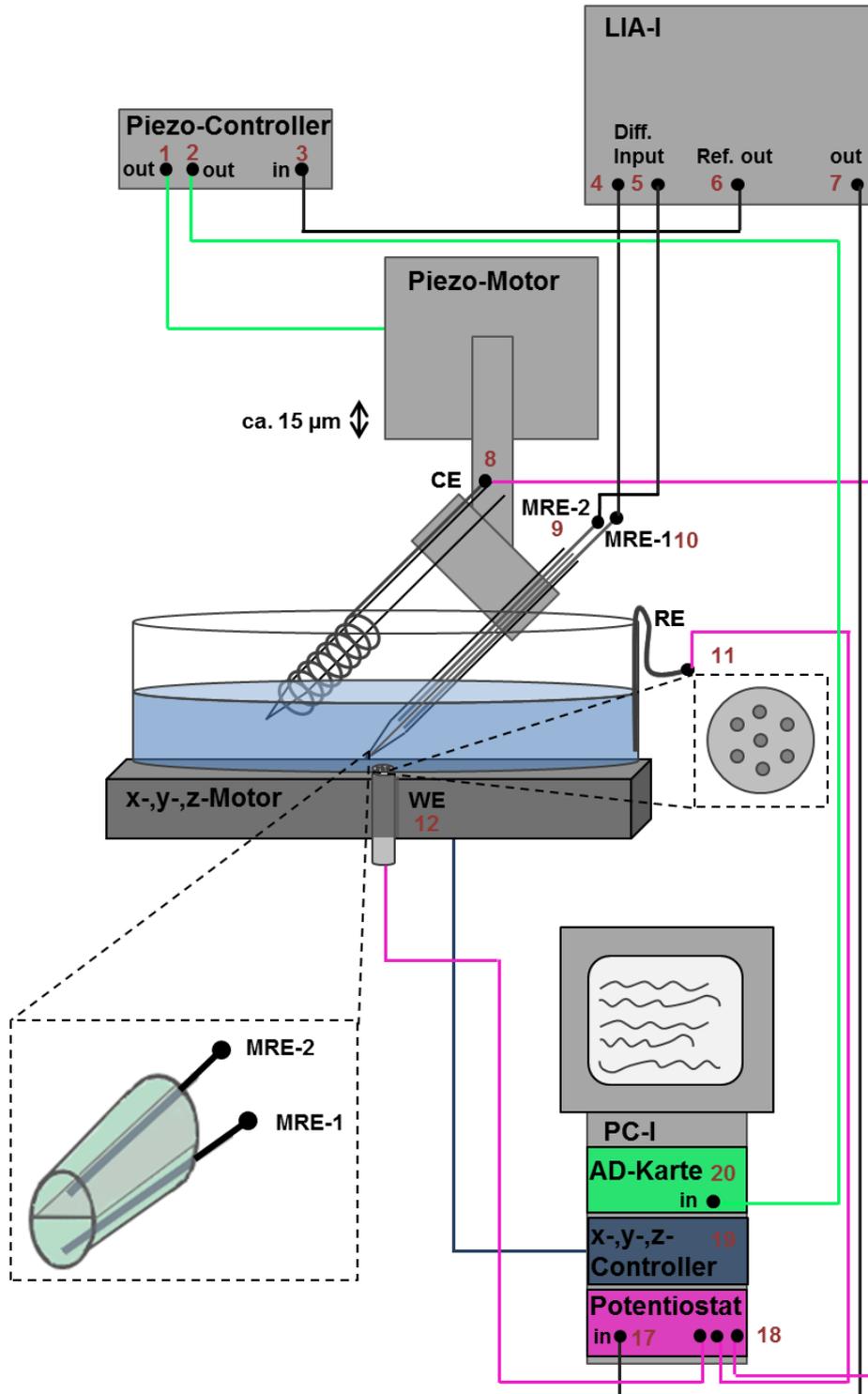


Abbildung 4.16: Erweitertes SOM-Setup mit integriertem Lock-In-Verstärker (LIA).

Hinsichtlich der Umsetzung einer zweikanaligen, LIA-basierten SOM-Messung erschien es zunächst attraktiv, anstelle von zwei einzeln produzierten MREs eine duale Sonde aus einer Theta-Kapillare zu nutzen. Da beide Kanäle beim Ausziehen der Kapillare mittels eines Pullers gleichzeitig zur Sondenspitze verjüngt werden, entstehen zwei nahezu identische Kanäle mit definiertem Öffnungsdurchmesser und Interelektrodenabstand l . Die Integration beider Kanäle in eine Sonde eröffnet darüber hinaus für spätere SOM-Experimente zumindest potentiell die Möglichkeit, das Spannungssignal über die an der Sonde fixierte SF-Einheit zu modulieren und auf diese Weise simultane, LIA-gekoppelte SF-SOM-Experimente durchzuführen. Theta-Kapillaren wurden in der Vergangenheit im Rahmen verschiedenster Rastersondenexperimente erfolgreich eingesetzt.^{169, 170} Die produzierte duale Theta-Sonde ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Beide Kanäle wurde mit je einer Ag-Q-MRE bestückt und mit 1 mM H₂SO₄, dem im Folgenden für das SOM-Experiment verwendeten Elektrolyten, befüllt. Der Innendurchmesser der verwendeten Theta-Sonde betrug ca. 53 μm , der Abstand zwischen Innenwand und Trennwand am Maximum ca. 24 μm , wodurch auch der Interelektrodenabstand l definiert wird. Die einzelnen Kanäle wurden mit jeweils einem Pol des Differenzeingangs am LIA verbunden. Die erforderliche Vibration der Theta-Sonde wurde über den bereits im Versuchsaufbau vorhandenen Piezo-Motor in vertikaler Richtung realisiert, wobei die Frequenz und Amplitude der Auslenkung über den in den LIA integrierten Funktionsgenerator vorgegeben wurde. Wie bereits bei den bisherigen SOM-Experimenten wurde die Steuerung des Experiments über einen Personalcomputer mit der Software SECMx¹⁶⁸ übernommen, welcher die Translationsbewegungen in x - und y -Richtung, die Kontrolle der Messzelle und die zeitgleiche Detektion des am LIA ausgegebenen Spannungssignals koordinierte.

Vor Beginn der ersten Experimente zur Detektion und Verarbeitung von Spannungssignalen mittels eines Lock-In-Verstärkers wurde zunächst überprüft, welche systemeigenen Limitierungen für die Anregung der Referenzfrequenz und Referenzamplitude bestehen. Aus diesem Grund wurde der für die vertikale Positionierung der Sonden vorgesehene Piezo-Motor bei unterschiedlichen Frequenzen und Amplituden zur Vibration angeregt. Für ein durch LIA-I vorgegebenes Referenzsignal von 160 Hz und 0.2 V zeigte sich, dass der Motor die Bewegung mit dieser Frequenz und einer Amplitude von ca. 7.5 μm umsetzen kann (Abbildung 4.17). Bereits bei 200 Hz beträgt die Amplitude der Motorbewegung bei gleicher Anregungsamplitude nur noch weniger als 1 μm (Abbildung 4.18). Die Daten veranschaulichen, dass die Grenze der Verwendbarkeit des Motors oberhalb von 160 Hz bzw. bei maximal 200 Hz erreicht ist.

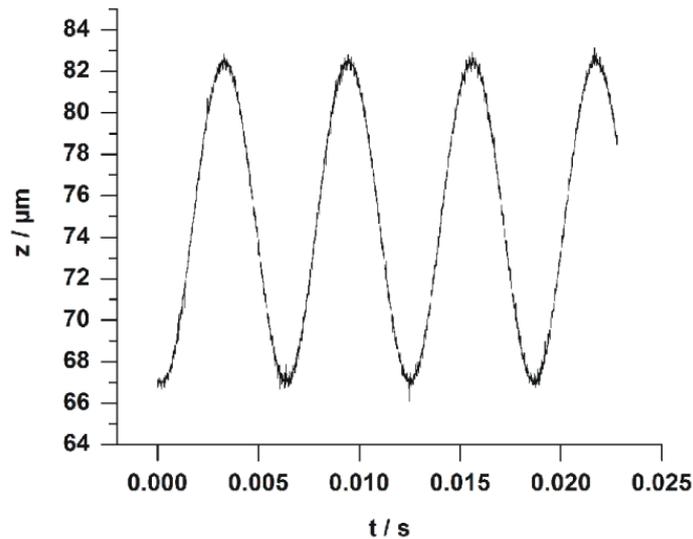


Abbildung 4.17: Mechanische Oszillation des piezoelektrischen Aktuators mit einem Anregungssignal von 160 Hz bei einer Amplitude von 0.2 V. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

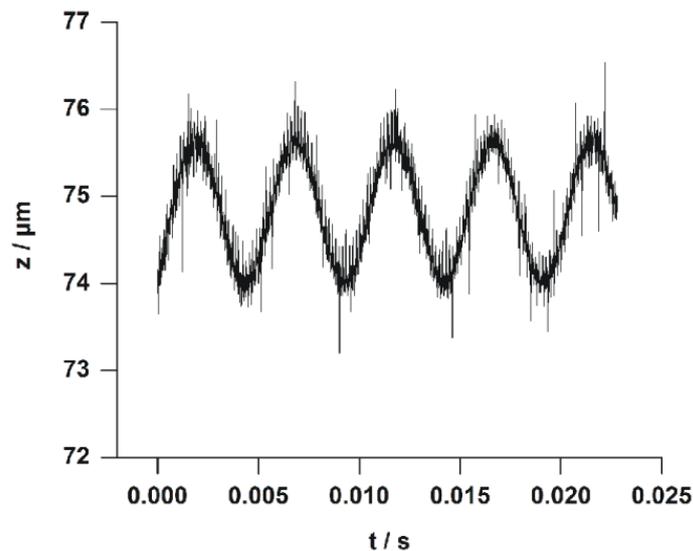


Abbildung 4.18: Mechanische Oszillation des piezoelektrischen Aktuators mit einem Anregungssignal von 200 Hz bei einer Amplitude von 0.2 V. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Für das erste SOM-Experiment zur Detektion und Verarbeitung des Spannungssignals mittels eines LIA wurde als Substrat eine Platin-Heptode mit einem Durchmesser der Einzelelektroden von 50 μm gewählt. Ein Schema der Heptode ist in die Darstellung des Versuchsaufbaus (Abbildung 4.16) integriert. Da die Gesamtgröße der Probe deutlich geringer ist als die im Rahmen der vorangegangenen Experimente eingesetzten makroskopischen Substratelektroden, war fraglich, ob über einem solchen Substrat 1.) überhaupt eine elektrochemische Aktivität detektierbar ist und diese wiederum 2.) lateral aufgelöst dargestellt werden und den Einzelelektroden zugeordnet werden kann. Auf den Versuch, an einer heterogenen Heptode gleich-

zeitig unterschiedliche elektrochemische Prozesse zu detektieren, wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, um den Fokus der Untersuchungen zunächst auf die Parameter Sensitivität und laterale Auflösung zu richten. Da das Spannungssignal bei der SOM gemäß Gleichung 2 direkt proportional zum Widerstand des Elektrolyten ist, wurde für die im Folgenden diskutierte Messung die in bisherigen SOM-Experimenten verwendete 0.1 M H₂SO₄ durch 1 mM H₂SO₄ ersetzt, um die Spannungsdifferenz zwischen den Messpunkten zu erhöhen. Vor Versuchsbeginn wurde die leicht biegsame Sondenspitze unter optischer Kontrolle auf der Substratoberfläche positioniert. Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

Abbildung 4.19a zeigt exemplarisch ein während des SOM-Experiments an der Pt-Heptode aufgenommenes CV (schwarze Kurve) und die simultan oberhalb *einer* Platinelektrode am LIA aufgenommene Spannungskurve (blau). Es ist offensichtlich, dass das S/N-Verhältnis der Messung gegenüber der Detektion mit dem Nanovoltmeter deutlich verbessert ist. Zudem weisen beide Kurven eine größere Überschneidung auf, d.h. die über den Spannungsabfall im Elektrolyten detektierten elektrochemischen Prozesse sind gegenüber den CV-Daten zeitlich nur gering verzögert. Die Detektionsgeschwindigkeit ist folglich gegenüber dem Nanovoltmeter erhöht. Über diese beiden Aspekte hinaus ließ sich unter Verwendung des LIAs eine wesentlich größere Anzahl an Datenpunkten aufzeichnen, sodass aus technischer Sicht höhere Messgeschwindigkeiten in den Einzelerperimenten und damit eine kürzere Dauer des Gesamtexperiments realisierbar werden. In den Spannungsdaten der Messung wurde der Reduktionspeak oberflächlicher Platinoxide gemäß Gleichung 8 integriert und die berechneten Werte in Abhängigkeit der *x*-/*y*-Position aufgetragen. Da die Spannung am LIA relativ zur eingestellten Sensitivität ausgegeben und zudem um den Faktor 10 verstärkt wird, wurden die am LIA-Ausgang verzeichneten Werte ΔU_{LIA} zur tatsächlichen Spannungsdifferenz ΔU gemäß Formel 9 korrigiert.

$$\Delta U [mV] = \frac{\Delta U_{LIA}}{10} \cdot \text{Sensitivität} [mV] \quad (9)$$

Das resultierende Image ist in Abbildung 4.19b dargestellt, die Integrationsgrenzen sind Abbildung 4.19a sowie der Abbildungsbeschriftung zu entnehmen.

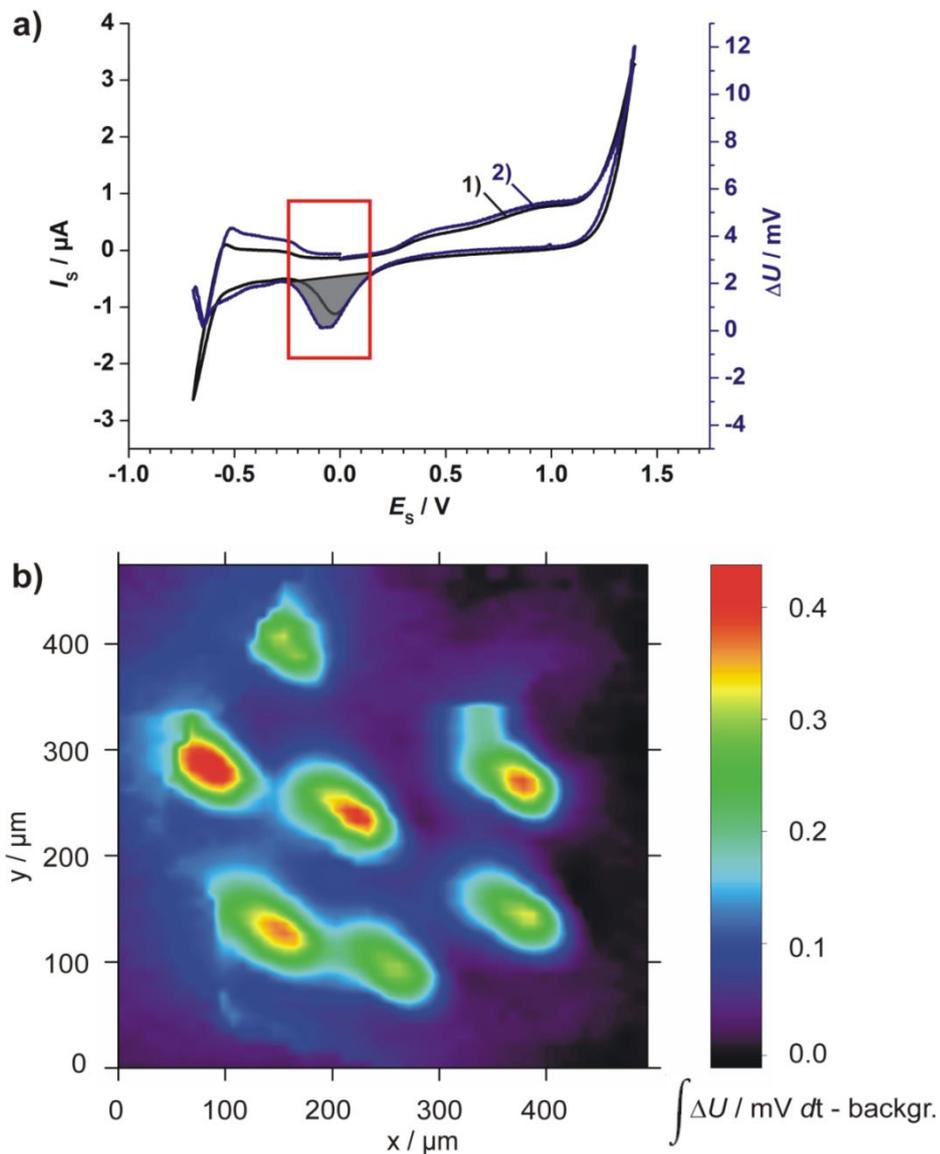


Abbildung 4.19: SOM-Messung an einer Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Pt-Elektroden jeweils $50\ \mu\text{m}$) als Substrat in $1\ \text{mM}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung einer Theta-Kapillare mit zwei Ag-Q-MRE-Kanälen; Innendurchmesser der Theta-Kapillare ca. $53\ \mu\text{m}$, Abstand Innenwand-Trennwand am Maximum ca. $24\ \mu\text{m}$. a) Darstellung des am Substrat aufgenommenen CVs (1, schwarze Kurve) und der zwischen den Kanälen der Theta-Kapillare detektierten Spannungskurve (2, blau). b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin zwischen $E_S(t_1) = 0.19\ \text{V}$ und $E_S(t_2) = -0.21\ \text{V}$; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.7\ \text{V} - 1.4\ \text{V}$; Scanrate = $1\ \text{V s}^{-1}$; Inter-elektrodenabstand $l = \text{ca. } 24\ \mu\text{m}$; LIA: $f = 80\ \text{Hz}$, Amplitude = $0.2\ \text{V}$, Sensitivität = $100\ \text{mV}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 10\ \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $6\ \text{h } 41\ \text{min}$. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁵

Wie anhand der experimentellen Daten zu erkennen, konnte die Platinoxid-Reduktion an allen sieben Einzelelektroden der Heptode gut aufgelöst dargestellt werden. Der Elektrodendurchmesser von jeweils $50\ \mu\text{m}$ ist durch die Größe der Spots annähernd wiedergegeben, wobei alle Spots eine leicht verzerrte Form aufweisen und somit oval erscheinen. Diese Verzerrung steht möglicherweise mit der Aufnahmerichtung des Images in Zusammenhang, die tatsächliche Ursache ist jedoch unklar. Die oberhalb der Elektroden detektierten maximalen Spannungs-

werte weisen ein leicht heterogenes Muster auf. Die Integralwerte variieren zwischen 0.44 mVs für die mittleren Spots und ca. 0.33 mVs für die im Image oben und unten dargestellten Spots. Da der Intensitätsverlauf nicht linear zu einer Ecke oder Kante des Images ist, kann ein Effekt durch leichte Verkippung des Substrats gegenüber der horizontalen Sondenposition ausgeschlossen werden. Vermutlich sind die unterschiedlichen Integralwerte auf eine verminderte katalytische Aktivität der entsprechenden Metalloberflächen zurückzuführen, wie sie beispielsweise bereits durch minimale Verschmutzungen verursacht werden können. Im Allgemeinen erscheint die Qualität der SOM-Daten durch Integration eines LIAs in den Versuchsaufbau gegenüber dem anfänglich verwendeten Setup erheblich verbessert.

Das Anwendungspotential des modifizierten SOM-Aufbaus wurde im nächsten Schritt an einer heterogenen Gold-Platin-Elektrode mit Einzelelektrodendurchmessern von 25 μm getestet. Abbildung 4.20 zeigt eine schematische Darstellung der Substratelektrode. Als Elektrolyt wurde wie zuvor 1 mM H_2SO_4 verwendet, die duale SOM-Sonde vor der Messung unter optischer Kontrolle auf der Substratoberfläche positioniert. Abbildung 4.21a zeigt die graphische Darstellung eines an der Substratelektrode aufgenommenen CVs (schwarze Kurve) und die simultan oberhalb einer Goldelektrode aufgezeichnete Spannungskurve (blau). Das CV zeigt die charakteristischen Au-O- bzw. Pt-O-Reduktionspeaks. Die etwas gegenüber dem Pt-O-Reduktionspeak erhöhte Intensität des Au-O-Reduktionspeaks lässt sich auf das Flächenverhältnis der Metallelektroden zueinander zurückführen ($\text{Au:Pt} \rightarrow 4:3$). Die Spannungskurve zeigt beide Reaktionen, jedoch ist die Intensität des Au-O-Reduktionspeaks gegenüber dem Pt-O-Reduktionspeak deutlich erhöht, wie aufgrund der Sondenposition zu erwarten ist. Im Vergleich mit den Daten der Einzelerperimente der vorangegangenen SOM-Messung an der Pt-Heptode zeigt sich ein reduziertes S/N-Verhältnis. Diese Beobachtung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringere Elektrodenfläche des Substrats und den dadurch geringeren Stromfluss zurückzuführen, da der detektierte Spannungsabfall ΔU laut Gleichung 8 direkt proportional zur Stromdichte ist. Da die Stromdichte zwar den fließenden Strom pro Fläche definiert und beide Substrate somit eine vergleichbare Stromdichte bezogen auf die tatsächliche Elektrodenfläche aufweisen, sollte ΔU streng genommen die gleichen Werte für beide Substrate aufweisen. Die Sonde ist jedoch nicht gegenüber den seitlich fließenden Strömen abgeschirmt, sodass der Effekt der größeren Elektrodenfläche die gemessene Spannungsdifferenz im Fall der Pt-Heptode (Abbildung 4.19) vermutlich beeinflusst. Die Spannungsdaten wurden gemäß Gleichung 8 im Bereich des Reduktionspeaks oberflächlicher Goldoxide integriert, nach Formel 9 korrigiert und die Integrale wiederum in Abhängigkeit der Position gra-

phisch aufgetragen (Abbildung 4.21b). Im Bildausschnitt ist die elektrochemische Aktivität an drei Gold-Elektroden gut aufgelöst dargestellt. Die berechneten Integrale weisen Werte bis zu -0.061 mVs auf. Die Elektrodengröße von $25 \mu\text{m}$ ist durch die Größe der Spots gut wiedergegeben.

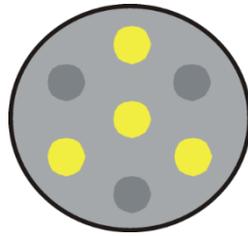


Abbildung 4.20: Schema der heterogenen Au-Pt-Substratelektrode, Durchmesser der Einzelelektroden $25 \mu\text{m}$.

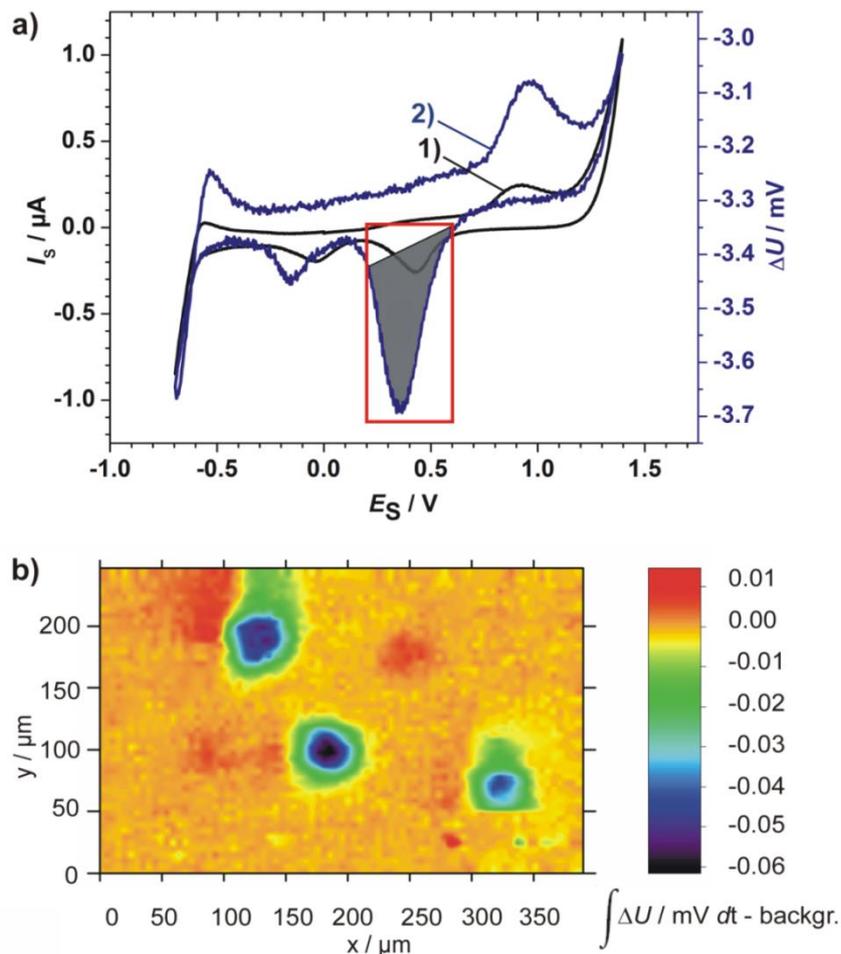


Abbildung 4.21: SOM-Messung mit einer gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25 \mu\text{m}$) als Substrat in $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung einer Theta-Kapillare mit zwei Ag-Q-MRE-Kanälen; Innendurchmesser der Theta-Kapillare ca. $53 \mu\text{m}$, Abstand Innenwand-Trennwand am Maximum ca. $24 \mu\text{m}$. a) Darstellung des am Substrat aufgenommenen CVs (1, schwarze Kurve) und der zwischen den Kanälen der Theta-Kapillare detektierten Spannungskurve (2, blau) bei Positionierung der Sondenspitze oberhalb von einer Au-Elektrode. b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Gold: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Gold zwischen $E_S(t_1) = 0.675 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.235 \text{ V}$; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.7 \text{ V} - 1.4 \text{ V}$; $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$; Interelektrodenabstand $l = \text{ca. } 24 \mu\text{m}$; LIA: $f = 80 \text{ Hz}$, Amplitude = 0.2 V , Sensitivität = 200 mV ; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5 \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $8 \text{ h } 38 \text{ min}$.

Abbildung 4.22a zeigt die zu Abbildung 4.21a analoge Auftragung des oberhalb einer Pt-Elektrode aufgenommenen Spannungssignals (blaue Kurve).

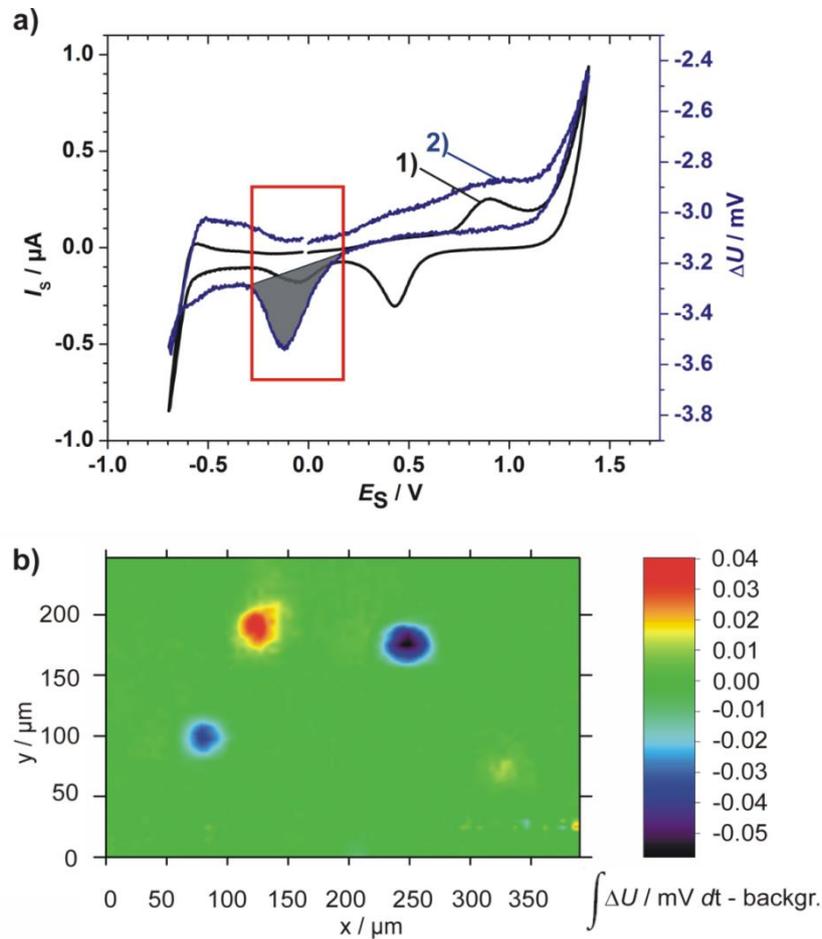


Abbildung 4.22: SOM-Messung mit einer gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25\ \mu\text{m}$) als Substrat in $1\ \text{mM}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung einer Theta-Kapillare mit zwei Ag-Q-MRE-Kanälen; Innendurchmesser der Theta-Kapillare ca. $53\ \mu\text{m}$, Abstand Innenwand-Trennwand am Maximum ca. $24\ \mu\text{m}$. a) Darstellung des am Substrat aufgenommenen CVs (1, schwarze Kurve) und der zwischen den Kanälen der Theta-Kapillare detektierten Spannungskurve (2, blau) bei Positionierung der Sondenspitze oberhalb von einer Pt-Elektrode. b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin zwischen $E_S(t_1) = 0.235\ \text{V}$ und $E_S(t_2) = -0.265\ \text{V}$; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.7\ \text{V} - 1.4\ \text{V}$; $\nu = 1\ \text{V}\ \text{s}^{-1}$; Interelektrodenabstand $l = \text{ca.}\ 24\ \mu\text{m}$; LIA: $f = 80\ \text{Hz}$, Amplitude = $0.2\ \text{V}$, Sensitivität = $200\ \text{mV}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5\ \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $8\ \text{h}\ 38\ \text{min}$.

Wie insbesondere die in Abbildung 4.21a und Abbildung 4.22a aufgenommenen Spannungskurven zeigen, ist das S/N-Verhältnis der SOM-Experimente zwar ausreichend, um die elektrochemischen Prozesse an den bislang verwendeten Modellsubstraten mit einer hinreichend großen Sensitivität und Auflösung zu detektieren und zu lokalisieren, jedoch lassen sich die Grenzen beider Parameter bereits erahnen. Da die Intensität des Spannungssignals nach Gleichung 2 neben dem bereits optimierten Faktor Elektrolytwiderstand ρ und der substratspezifischen und damit nicht veränderlichen Stromdichte j proportional zum Interelektrodenabstand l

ist, wurde letzterer als der am einfachsten zu beeinflussende Parameter zur Optimierung der Sensitivität und Auflösung identifiziert. Aus diesem Grund wurde die Theta-Sonde des in Abbildung 4.16 dargestellten Versuchsaufbaus im endgültigen Setup wieder durch zwei einzelne MREs ersetzt. Abbildung 4.23 zeigt ein Schema des modifizierten Versuchsaufbaus, welcher auf Basis der abschließend gewonnenen Erkenntnisse im Rahmen dieser Arbeit letztlich das Standard-Setup für SOM-Experimente darstellte und im Folgenden detailliert beschrieben wird.

Der als PC-I bezeichnete Computer mit der Software SECMx¹⁶⁸ wurde verwendet, um das drei-achsige Positioniersystem (x - y - z -Motor) zu kontrollieren und außerdem einen in den PC integrierten digitalen Monopotentiostaten anzusteuern, welcher wiederum mit der Substrate-WE (12), (Q-)RE (11) und CE (8) verbunden wurde. Die beiden MREs (9 und 10) wurden mit dem Differenzeingang (4 und 5) des Lock-In-Verstärkers (LIA-I) verbunden. Das für die Signal-Modulation erforderliche Referenzsignal wurde durch einen in den LIA-I integrierten Frequenzgenerator vorgegeben und über den entsprechenden Output (6) in den Input (3) der Kontrollbox des die vertikale Vibration induzierenden Piezo-Motors übermittelt. Das in LIA-I detektierte und verarbeitete Spannungssignal wurde wiederum über den Output des Gerätes (7) an den digitalen Potentiostaten weitergeleitet und dort eingelesen (17). Die Komponenten der SF-Einheit wurden wie zuvor über einen zweiten Computer (PC-II) mit eigenem integriertem Lock-In-Verstärker (LIA-II) angeschlossen. Über den Referenz-Output (16) von LIA-II wurde die MRE-1 zur Vibration angeregt, das resultierende Frequenzspektrum vom SF-Detektor über den Input (15) in die SF-Kontrollbox und von dort wiederum zu LIA-II übermittelt. Das aus der Verarbeitung des SF-Signals resultierende Kommando für die Regulierung der vertikalen Position der Sonde wurde über den z -Output (13) der SF-Kontrollbox an die Kontrollbox des Piezo-Motors weitergeleitet. Da die SOM-Experimente bislang nicht simultan mit der SF-Regulation gekoppelt durchgeführt werden können, wurden die Signalquellen am Input (3) der Kontrollbox des Piezo-Motors im Verlauf der Experimente abwechselnd angeschlossen (3a für SF-Regulation, 3b für SOM-Experimente).

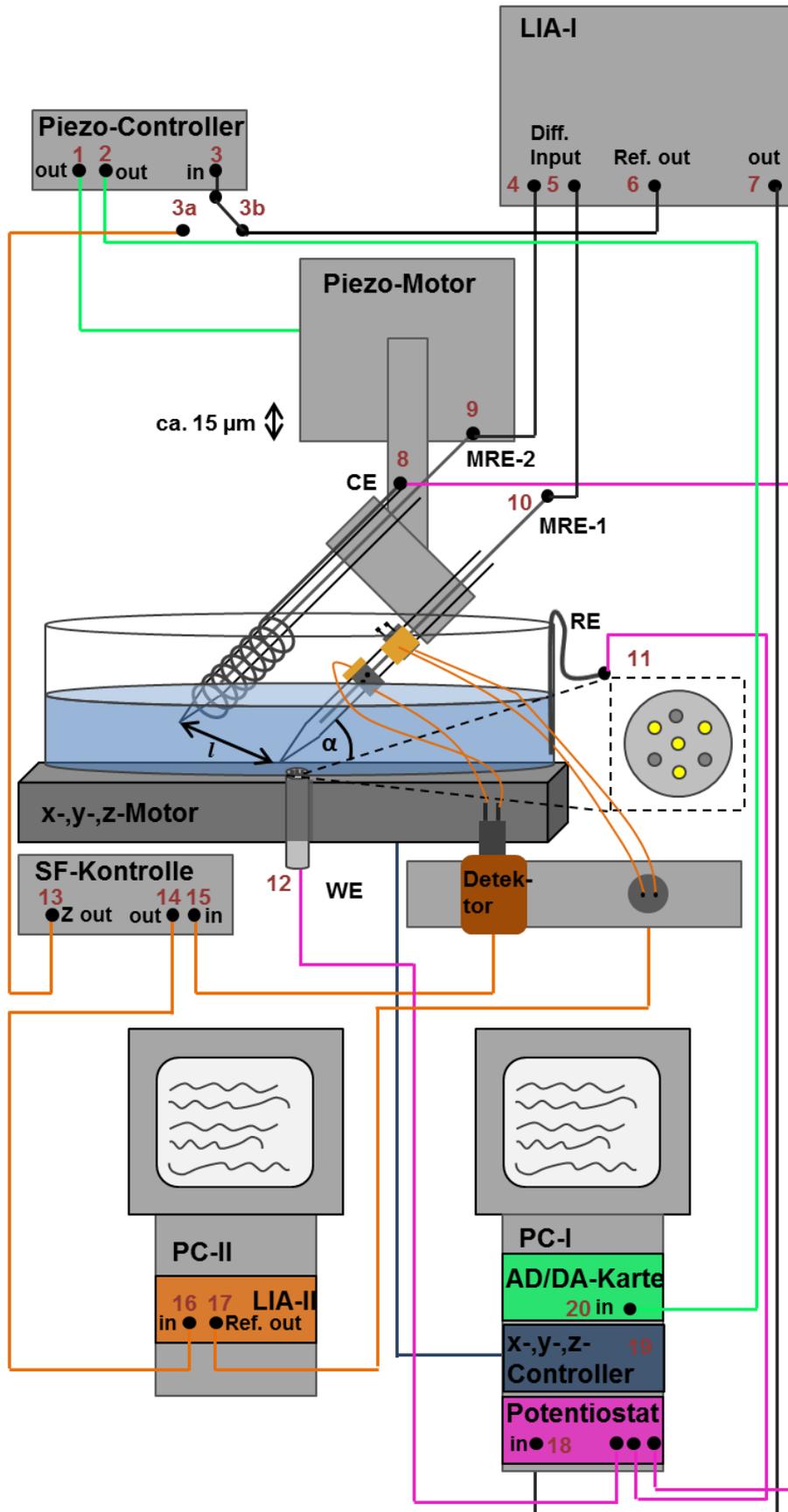


Abbildung 4.23: Endgültiger Versuchsaufbau für SOM-Experimente. Ausführliche Erläuterungen zu den Komponenten finden sich in Abschnitt 7.1.5. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Wie aus Abbildung 4.23 ersichtlich, wurden die an der unteren MRE fixierten Piezoelemente um jeweils 90° Grad gegenüber dem in Abbildung 4.12 gezeigten Versuchsaufbau rotiert. Der Grund hierfür liegt in der Annahme, dass die Vibration der unteren MRE auf diese Weise parallel zur Substratoberfläche angeregt wird (Abbildung 4.11b) und die Scherkraft-Wechselwirkungen gegenüber der in Abbildung 4.12 gezeigten Orientierung ausgeprägter sein sollten. Zwar konnte die SF-Regulation im Rahmen dieser Arbeit für beide Varianten der Orientierung der Piezoelemente an der MRE erfolgreich eingesetzt werden, ohne dass ein qualitativer Unterschied zutage trat, jedoch erschien die in Abbildung 4.23 dargestellte Orientierung aus genanntem Grund als die sinnvollere Variante. Ob die Funktionsweise der SF-Regulation für gewinkelt positionierte Sonden tatsächlich ausschließlich auf die Entstehung von Scherkräften zurückzuführen ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht und ist zudem für die praktische Anwendung von untergeordneter Bedeutung. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass auch weitere Wechselwirkungen wie Anziehungs- und Abstoßungskräfte, analog zur AFM, in das SF-Signal einfließen.

Wie z.B. aus dem Vergleich der in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.21 gezeigten elektrochemischen Daten ersichtlich, werden aus den unter Verwendung des LIA aufgenommenen Spannungsdaten Integrale mit mal positivem und mal negativem Vorzeichen für dieselben Reaktionstypen berechnet. In der Auswertung der Messdaten fällt außerdem auf, dass die Spannungskurven im Fall der Experimente mit positiv berechneten Integralwerten „auf dem Kopf“ zu stehen scheinen. Für die graphische Darstellung der Spannungskurven in den Abbildungen wurde diese „Verdrehung“ durch Multiplikation der Messwerte mit (-1) korrigiert. Da die MREs in den LIA-gekoppelten Experimenten immer auf die gleich Weise an den Differenzeingang des LIAs angeschlossen wurden, ist ein Effekt durch Umpolung bei der Detektion des Spannungssignals ausgeschlossen. Ein Erklärungsansatz ist hingegen, dass die Orientierung der detektierten Spannungskurven durch die Kombination der einzelnen, das Experiment charakterisierenden Frequenzen zustande kommt, dem Phänomen also eine Art Phasenverschiebung zugrunde liegt. Relevante Parameter sind hierbei zum einen die Frequenz, mit der die CVs durchgeführt werden, zum anderen die Frequenz der vertikalen Vibration der Sonden. Zudem wird die zeitliche Abfolge der Einzelmessungen durch die Zeit, die zwischen zwei Linienscans für das Zurückbewegen der Sonden zum Punkt $x = 0$ bzw. $y = 0$ benötigt wird, verschoben. Hierbei könnte es von Bedeutung sein, ob die Messung des CVs während der Abwärts- oder Aufwärtsbewegung der vertikalen Vibration gestartet wird. Diesem Problem könnte evtl. begegnet werden, indem das Starten der Messung und die vertikale Vibrati-

onsbewegung aufeinander getriggert werden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass durch den LIA-eigenen Frequenzgenerator zwar ein definiertes Referenzsignal vorgegeben wird, die Kontrollbox des Piezomotors bzw. die Bewegung des Piezomotors selbst dem vorgegebenen Signal jedoch um den Bruchteil einer Sekunde nachläuft. Die vorgegebene und tatsächliche Frequenz würden sich demzufolge langsam gegenüber einander verschieben und die dem LIA zugrunde liegende mathematische Verarbeitung des Eingangssignals in Abhängigkeit dieser Phasenverschiebung beeinflusst werden.

Die Ursache der Signalumkehrung konnte im Rahmen der Arbeit nicht abschließend geklärt und demzufolge nicht behoben werden. Die in Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 dargestellten Daten demonstrieren den Effekt der Signalumkehr jedoch sehr eindrucksvoll.

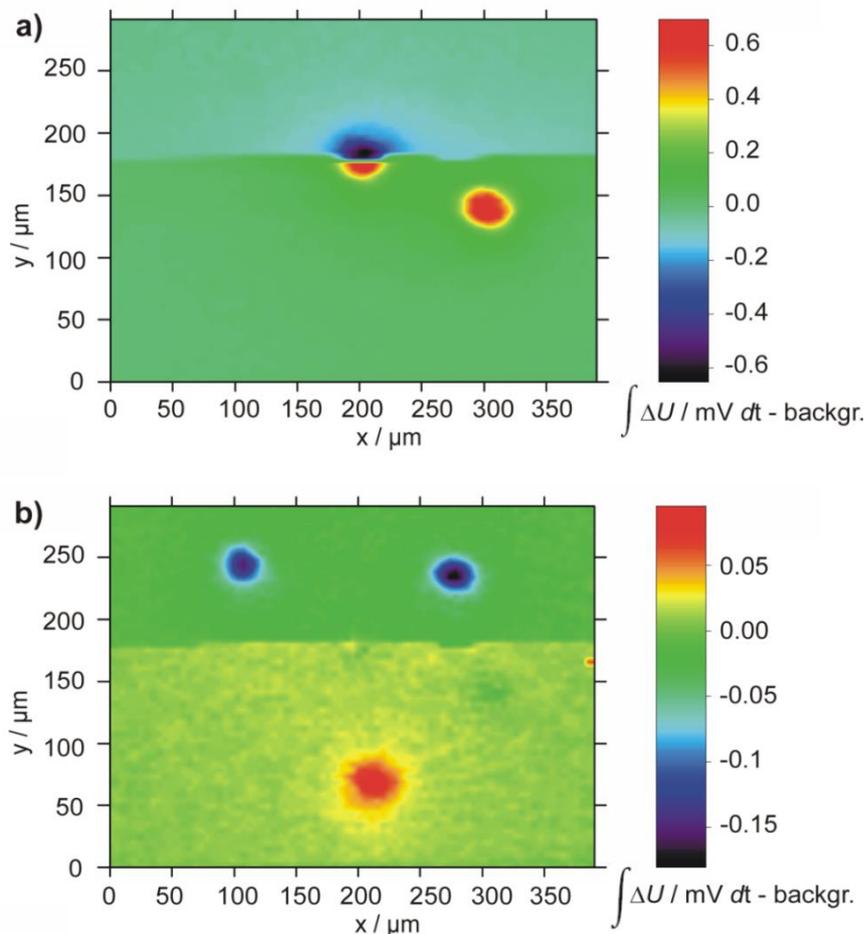


Abbildung 4.24: SOM-Messung an einer gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25 \mu\text{m}$) als Substrat in $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung von zwei Ag-Q-MREs mit einem Interelektrodenabstand l von 1 cm ; Phänomen der Phasenumkehr während der Aufnahme eines Images. a) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Gold: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Gold zwischen $E_S(t_1) = 0.615 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.240 \text{ V}$. b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin zwischen $E_S(t_1) = 0.140 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = -0.160 \text{ V}$; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.75 \text{ V} - 1.45 \text{ V}$; $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$; LIA: $f = 160 \text{ Hz}$, Amplitude = 0.2 V , Sensitivität = 200 mV ; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 10 \mu\text{m}$; totale Aufnahmezeit = $6 \text{ h } 25 \text{ min}$.

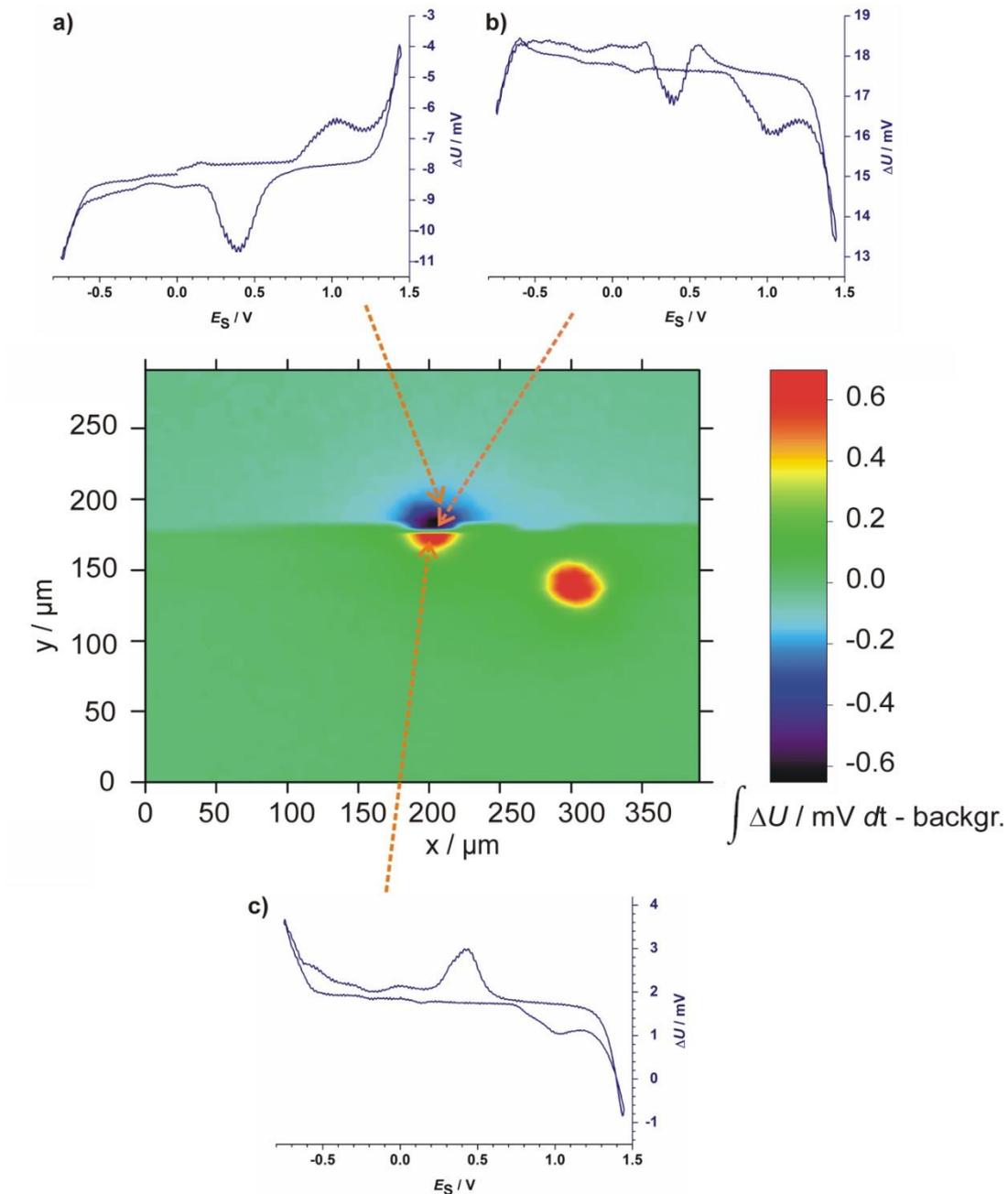


Abbildung 4.25: Verlauf der zwischen den zwei Ag-Q-MREs detektierten Spannungskurve während der Aufnahme der in Abbildung 4.24 dargestellten SOM-Messung, Dokumentation der Phasenumkehr in der oberhalb der zentralen Goldelektrode aufgenommenen Spannungskurve. a) Orientierung der Spannungskurve entspricht der Orientierung des CVs am Substrat; b) beginnende Inversion der Spannungskurve im Bereich $E_S > 0.6$ V; c) Spannungskurve gegenüber Abbildungsteil a) vollständig invertiert.

Die gezeigte SOM-Messung wurde unter Verwendung des in Abbildung 4.23 dargestellten Versuchsaufbaus durchgeführt, als Substrat diente eine heterogene Multikanalelektrode mit zwei Gold- und drei Platinelektroden mit einem Durchmesser von jeweils $25 \mu\text{m}$. Die untere MRE (MRE-1) wurde vor Versuchsbeginn mittels der SF-Regulation an der Substratoberfläche positioniert und die SF-Regulation anschließend deaktiviert.

Das in Image in Abbildung 4.24a zeigt, wie das für die Au-O-Reduktion berechnete Integral im Verlauf der Linienscans oberhalb der im mittleren Bildbereich lokalisierten Au-Elektrode das Vorzeichen wechselt. Die Darstellung der analogen, mit der Pt-O-Reduktion assoziierten Daten (Abbildung 4.24b) zeigen einen rot dargestellten Spot mit positivem Vorzeichen des Integrals und zwei Spots mit negativem Integral. Wie genau sich die Umkehr des Signals im Verlauf der Messung äußert, ist in Abbildung 4.25 veranschaulicht. Während die in größerem zeitlichem Abstand zur Phasenumkehr aufgezeichneten Spannungskurven a und c eine eindeutige Orientierung besitzen, weisen die kurz vor bzw. nach dem effektiven Vorzeichenwechsel des berechneten Integrals detektierten Spannungskurven eine Mischform beider Orientierungen auf, wie in Abbildungsteil b gezeigt.

Die Untersuchungen zur Optimierung einzelner Systemkomponenten im Versuchsaufbau der SOM wurden durch ein Experiment zum Einfluss der Position der Gegenelektrode in der Messzelle abgeschlossen. Die CE war im bereits zu einem frühen Zeitpunkt im Entwicklungsprozess der SOM um die obere MRE herumgewickelt worden, um die Richtung des Stromflusses relativ zum Detektionspfad des Spannungssignals konstant zu halten. Ziel des im Folgenden beschriebenen Versuchs war es, die eher intuitive Vermutung, die CE-Position könne die Qualität der Messung beeinflussen, experimentell zu bestätigen. Da die Diffusion von Reaktanden an elektrochemisch aktive Flächen mit Dimensionen im geringen Mikrometerbereich konventionsgemäß aus allen drei Raumrichtungen erfolgt (Stichwort hemisphärische Diffusion z.B. an MEs⁹³), sollte der Stromfluss und somit auch der Spannungsabfall im Elektrolyten theoretisch räumlich gleichmäßig, also unabhängig von der CE-Position sein. Um den Einfluss der CE-Position auf die Signalbildung zu testen, wurde die verwendete Messzelle mit zwei CEs versehen, einer um die obere MRE herumgewickelten (Abbildung 4.26a) und einer am Rand der Zelle positionierten (Abbildung 4.26b). Der Versuchsaufbau entsprach in allen weiteren Details dem in Abbildung 4.23 dargestellten. Als Modellsystem diente, wie in den vorherigen Experimenten, eine heterogene Au-Pt-Multielektrode mit 1 mM H₂SO₄ als Elektrolyt. Zu Beginn der SOM-Messung wurde die untere MRE (MRE-1) mit Hilfe der SF-Regulation direkt an der Substratoberfläche positioniert und die SF-Regulation anschließend deaktiviert. Für beide CE-Positionen wurden SOM-Experimente direkt aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei zwischen den beiden Experimenten lediglich die andere CE mit dem Potentiostaten verbunden wurde. Weitere Modifikationen, wie der Austausch des Elektrolyten oder eine Neupositionierung der Sonden, wurden nicht vorgenommen. Die Span-

nungskurven wurden auf identische Weise im Bereich der Au-O-Reduktion integriert, die Werte nach Formel 9 korrigiert und die Integrale in das jeweilige Image überführt.

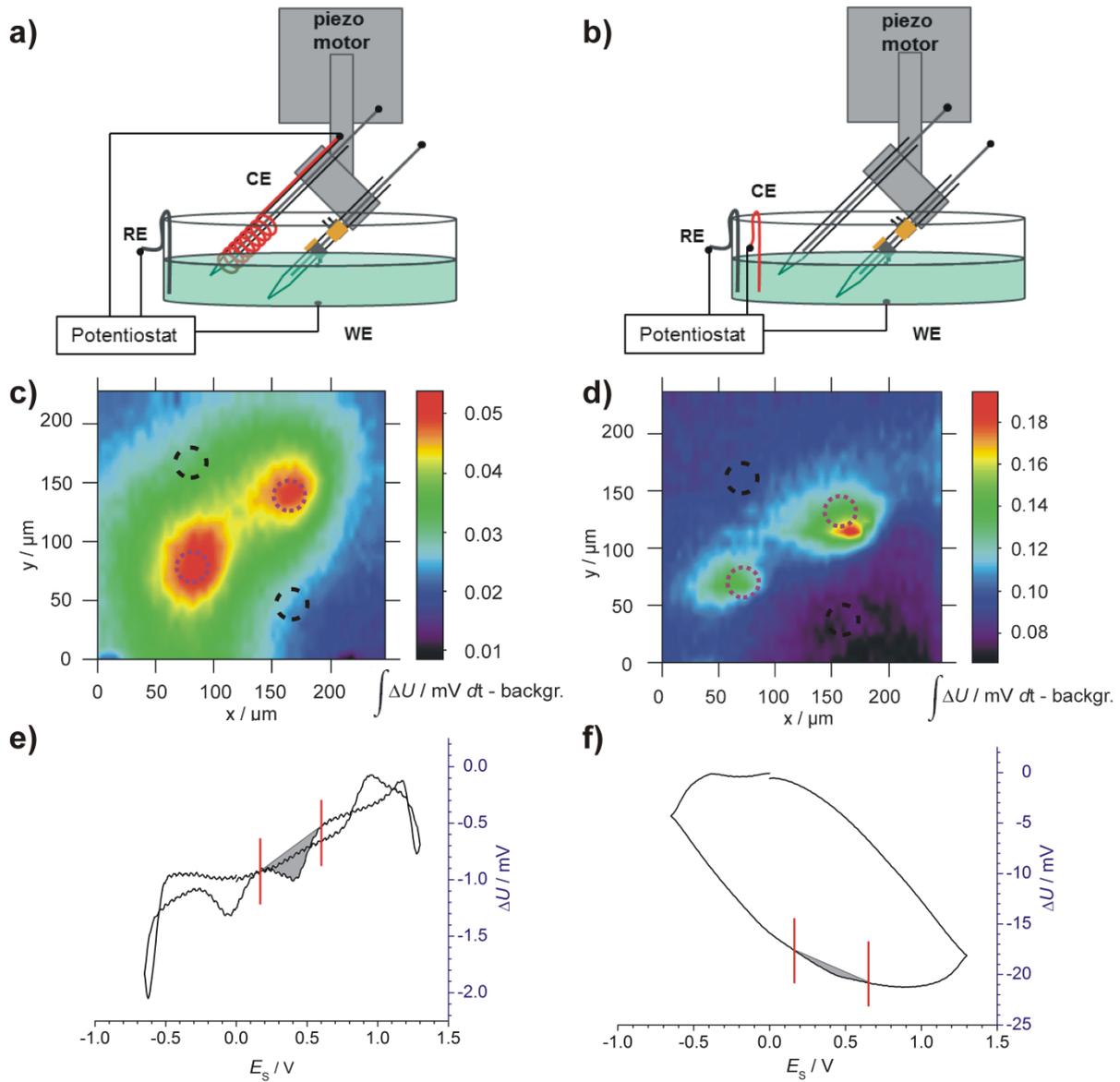


Abbildung 4.26: SOM-Imaging an einer gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25 \mu\text{m}$) als Substrat in $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung von zwei Ag-Q-MREs mit einem Interelektrodenabstand l von 0.8 cm . Vergleich der Daten mit unterschiedlicher Positionierung der CE. Ag-QRE; Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.65 \text{ V} - 1.3 \text{ V}$; $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$; LIA: $f = 160 \text{ Hz}$, Amplitude = 0.2 V , Sensitivität = 200 mV ; Schrittweite $\Delta x = 5 \mu\text{m}$; $\Delta y = 10 \mu\text{m}$. a) CE um die obere q-MRE herumgewickelt; b) CE am Rand der Messzelle positioniert; c) SOM-Image eines Teils der heterogenen Au/Pt-Elektrode mit der CE-Position wie in Abbildungsteil a gezeigt. Falschfarbenbild des Integrals des Goldoxid-Reduktionspeaks (Integration des Rückscans zwischen $E_S(t_1) = 0.65 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.15 \text{ V}$); d) SOM-Image eines Teils der heterogenen Au/Pt-Heptode mit der CE-Position wie in Abbildungsteil b gezeigt; Falschfarbenbild des Integrals des Goldoxid-Reduktionspeaks (Integration des Rückscans zwischen $E_S(t_1) = 0.65 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.15 \text{ V}$). Die Position der Au-Elektroden ist durch gepunktete violette Linien markiert, die der Pt-Elektroden durch gestrichelte schwarze; e) zwischen zwei Q-MREs aufgenommene $\Delta U - E_S$ -Kurve mit CE-Position wie in Abbildungsteil a. Der Hintergrund und die Integrationsgrenzen sind markiert; f) zwischen zwei Q-MREs aufgenommene $\Delta U - E_S$ -Kurve mit CE-Position wie in Abbildungsteil b. Der Hintergrund und die Integrationsgrenzen sind markiert. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶⁴

Abbildung 4.26c zeigt die Daten für die an der oberen MRE positionierte CE, Abbildung 4.26d die Daten der Messung, in der die CE am Rand der Messzelle positioniert worden war. Die Qualität der SOM-Daten ist deutlich höher, wenn die CE wie in Abbildung 4.26a gezeigt positioniert wurde. Dies bestätigt sich sowohl durch die Intensität der dargestellten Spots, die die Au-O-Reduktion repräsentieren, als auch durch die Form der Spots. Abbildung 4.26e und Abbildung 4.26f zeigen exemplarisch zwei oberhalb einer Goldelektrode aufgenommene, nach Formel 9 korrigierte Spannungskurven für beide CE-Positionen und die integrierten Wertebereiche. Während die Spannungskurve in Abbildungsteil e den Verlauf des CVs am Substrat gut widerspiegelt, ist die ursprüngliche Signalform in Abbildungsteil f nicht mehr zu erkennen. Zusammenfassend lässt sich also aussagen, dass die Qualität von SOM-Experimenten signifikant durch die Position der Gegenelektrode beeinflusst wird.

4.5 Beispielhafte Anwendungen der Ohm'schen Rastermikroskopie

Im Rahmen der in diesem Abschnitt diskutierten Experimente lag der Fokus auf der Evaluation des Anwendungspotentials der SOM unter Verwendung des in Abbildung 4.23 dargestellten endgültigen Versuchsaufbaus und einem Vergleich mit komplementären Image-Daten. Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit die SOM zur Abbildung von Interkalationsreaktionen, welche die Schlüsselreaktionen u.a. in Lithium-Ionen-Batterien darstellen, tatsächlich geeignet ist.

Abbildung 4.27 zeigt eine optische Mikroskopaufnahme der innerhalb der folgenden Messungen als Substrat eingesetzten heterogenen Au-Pt-Heptode sowie ein Schema der Lokalisierung der vier Gold- und drei Platinelektroden. Dargestellt ist außerdem, dass zwei der vier Goldelektroden nicht elektrisch kontaktiert wurden, sodass diese für die SOM „unsichtbar“ sein sollten.

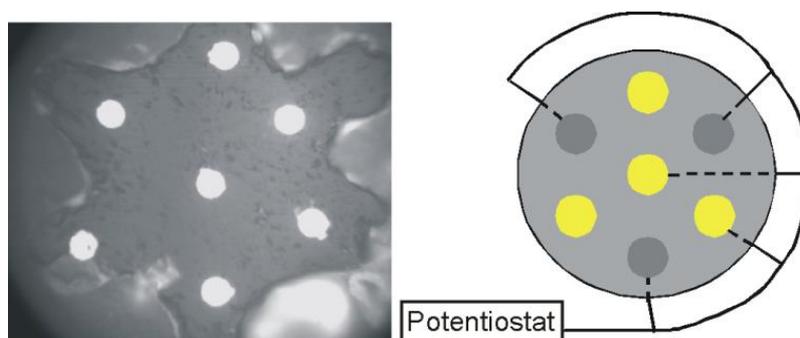


Abbildung 4.27: Optische Mikroskopaufnahme (links) und Schema (rechts) der als Substrat verwendeten Heptode mit Darstellung der nicht-kontaktierten Au-Elektroden.¹⁶³

Zu Beginn der SOM-Messung wurde die untere Q-MRE (MRE-1) mit Hilfe der SF-Regulation direkt an der Substratoberfläche positioniert. Dann wurde die SF-Regulation deaktiviert, die für die Signalmodulation erforderliche vertikale Vibration der Q-MREs induziert und das SOM-Experiment in 1 mM H_2SO_4 durchgeführt. Im Anschluss an das SOM-Experiment wurde die SF-Regulation wieder aktiviert und ein topographisches Image der Substratoberfläche aufgenommen, ohne dass die Position der Sonden relativ zum Substrat verändert wurde.

Abbildung 4.28a zeigt ein während des 4D-Experiments am Substrat aufgenommenes CV (schwarze Kurve) und die simultan zwischen den MRE-Sonden detektierte, nach Formel 9 korrigierte Spannungskurve (blau) oberhalb einer Goldelektrode. Für die Darstellung der Au-O-Reduktion an den Goldelektroden wurden die Spannungsdaten zwischen $E_S(t_1) = 0.65 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.13 \text{ V}$ nach Gleichung 8 integriert, nach Formel 9 korrigiert^{IV} und die Integrale in Abhängigkeit der Sondenposition aufgetragen (Abbildung 4.28b).

Wie zu erwarten, zeigt das SOM-Image in Abbildung 4.28b die Goldoxid-Reduktion an den zwei kontaktierten $25 \mu\text{m}$ Goldelektroden. Beide Spots sind lateral gut aufgelöst und heben sich mit einem Integralwert von bis zu 0.37 mVs deutlich von der umgebenden Substratfläche ab. Die Intensität des Messsignals spiegelt hierbei deutlich den Einfluss des vergrößerten Abstands l zwischen den beiden MREs gegenüber den in Abbildung 4.21 dargestellten, mittels einer Theta-Sonde generierten SOM-Daten wider. Die Position der nicht kontaktierten Goldelektroden ist auf Basis der Daten nicht zu erraten. Die Positionen der drei Platinelektroden zeichnen sich hingegen in Form leichter, kreisförmiger Verschattungen ab, die aufgrund einer geringen Überlappung des mit der Pt-O-Reduktion assoziierten Peaks und den Integrationsgrenzen der Au-O-Reduktion entstehen, wenn die Sonden oberhalb der Pt-Elektroden positioniert sind.

Bei genauer Betrachtung der in Abbildung 4.28a dargestellten CV-Daten fällt auf, dass der mit der Au-O-Reduktion assoziierte Peak zwischen $E_S = 0.6 \text{ V}$ und 0.15 V größer ist als der die Pt-O-Reduktion repräsentierende Peak zwischen $E_S = 0.15 \text{ V}$ und -0.25 V , obwohl die Gesamtfläche der Platin-Elektroden mit drei Kanälen größer ist als die der Goldelektroden. In einem isolierten, in Abbildung 4.29 dargestellten Experiment konnte nachgewiesen werden, dass das Signal der Au-O-Reduktion in gekoppelten Pt-Au-Elektroden im Verlauf einer dauerhaften Zyklisierung in H_2SO_4 sukzessive ansteigt und sich zu niedrigeren E_S -Werten ver-

schiebt. Im gezeigten Beispiel wurden eine 25 μm Au-ME und eine 25 μm Pt-ME als WE zusammenschlossen und 25000 CVs in 1 mM H_2SO_4 aufgenommen.

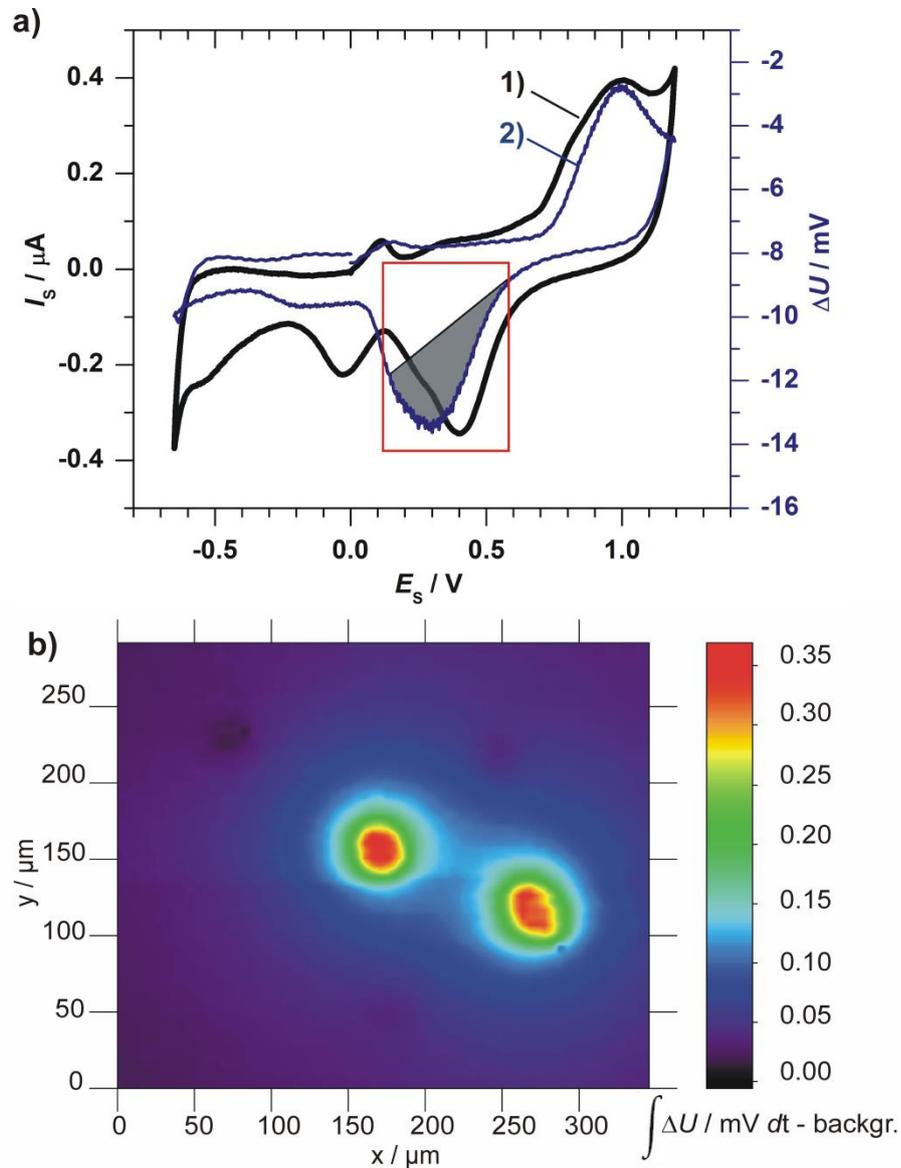


Abbildung 4.28:^{IV} SOM-Messung an der in Abbildung 4.27 gezeigten gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils 25 μm) als Substrat in 1 mM H_2SO_4 unter Verwendung von zwei Ag-Q-MREs mit einem Interelektrodenabstand l von 1 cm; a) Darstellung des am Substrat aufgenommenen CVs (1, schwarze Kurve) und der zwischen den Ag-Q-MREs detektierten Spannungskurve (2, blau) bei Positionierung der Sondenspitze oberhalb von einer Au-Elektrode. b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Gold: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Gold zwischen $E_S(t_1) = 0.65$ V und $E_S(t_2) = 0.13$ V; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: -0.65 V – 1.2 V; $\nu = 2$ V s^{-1} ; LIA: $f = 160$ Hz, Amplitude = 0.2 V (Gesamtauslenkung von ca. 15 μm), Sensitivität = 200 mV; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5$ μm ; totale Aufnahmezeitdauer = 4 h 15 min. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

^{IV} In der Publikation wurde die am LIA eingestellte Sensitivität nur für die Darstellung des SOM-Images (Abbildungsteil b) in der Auswertung berücksichtigt, d.h. die vom LIA ausgegebenen Daten entsprechend umgerechnet. In Abbildung 4.28 wurde diese Transformation der Daten auch für Abbildungsteil a) vorgenommen, sodass die dargestellten ΔU -Werte formal von denen in der Publikation abweichen.

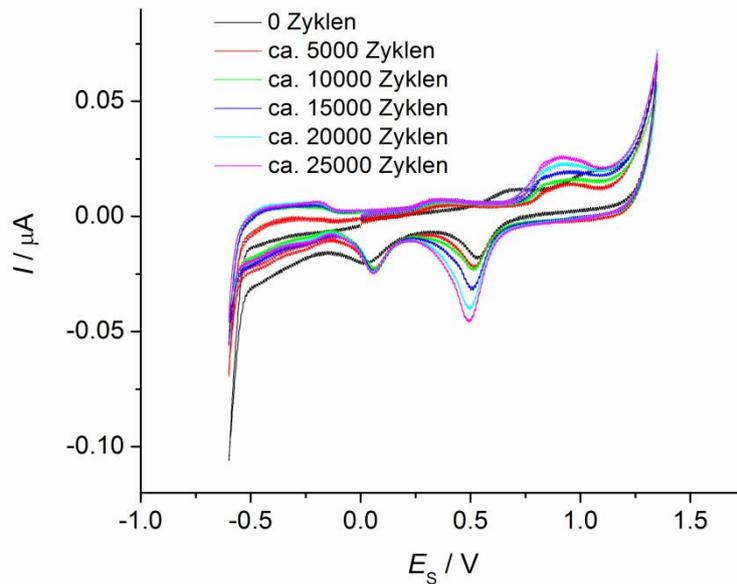


Abbildung 4.29: CVs an einer gekoppelten Au/Pt-ME (Elektrodenradius jeweils ca. 25 μm) in 1 mM H_2SO_4 vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4/1$ mM H_2SO_4 bei $\nu = 2 \text{ V s}^{-1}$. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Ein Erklärungsansatz für die in Abbildung 4.29 dargestellte Veränderung des Au-O-Reduktionspeaks liegt in der Bildung einer oberflächlichen Au(III)hydroxid-Schicht, wie sie in der Literatur^{171, 172} beschrieben wird. Auch Joudkazis et al.^{171, 172} beobachteten einen Potentialshift und die Zunahme des Reduktionssignals im Zuge von Langzeit-Polarisierungen bei unterschiedlichen Potentialen in 1 mM H_2SO_4 -Lösungen. Ein weiterer möglicher Grund für die Veränderung des Au-O-Reduktionssignals liegt in der Zunahme der Oberflächen-Rauigkeit an den Goldelektroden im Verlauf der zykelvoltammetrischen Experimente, die sich in einer Vergrößerung der Oberfläche der Goldelektroden relativ zur Fläche der Platin-Elektroden äußert. Da bereits die Aufnahme eines $400 \times 400 \mu\text{m}$ großen SOM-Images mit einer Schrittweite von 5 μm in x- und y-Richtung die Durchführung von 6400 einzelnen CVs erfordert, ist ein Einfluss durch zumindest einen der genannten Prozesse durchaus wahrscheinlich. Zudem ist zu beachten, dass bereits vor Beginn des eigentlichen Experiments für die exakte Festlegung des späteren Startpunktes der Messung eine größere Anzahl an CVs an der Probe aufgenommen werden muss.

Analog zur Abbildung des in der Spannungskurve repräsentierten Au-O-Reduktionspeaks wurden auch die zur Pt-O-Reduktion gehörigen Daten in ein SOM-Image überführt (Abbildung 4.30b). Die oberhalb einer Pt-Elektrode aufgezeichnete und nach Formel 9 korrigierte Spannungskurve (1, grün) ist in Abbildung 4.30a, ebenso wie der integrierte Datenbereich, dargestellt. Die blau gefärbte Kurve (2) stellt den bereits in Abbildung 4.28a gezeigten,

oberhalb einer Au-Elektrode detektierten Spannungsverlauf dar und wurde für einen Vergleich der Daten in die Abbildung aufgenommen.

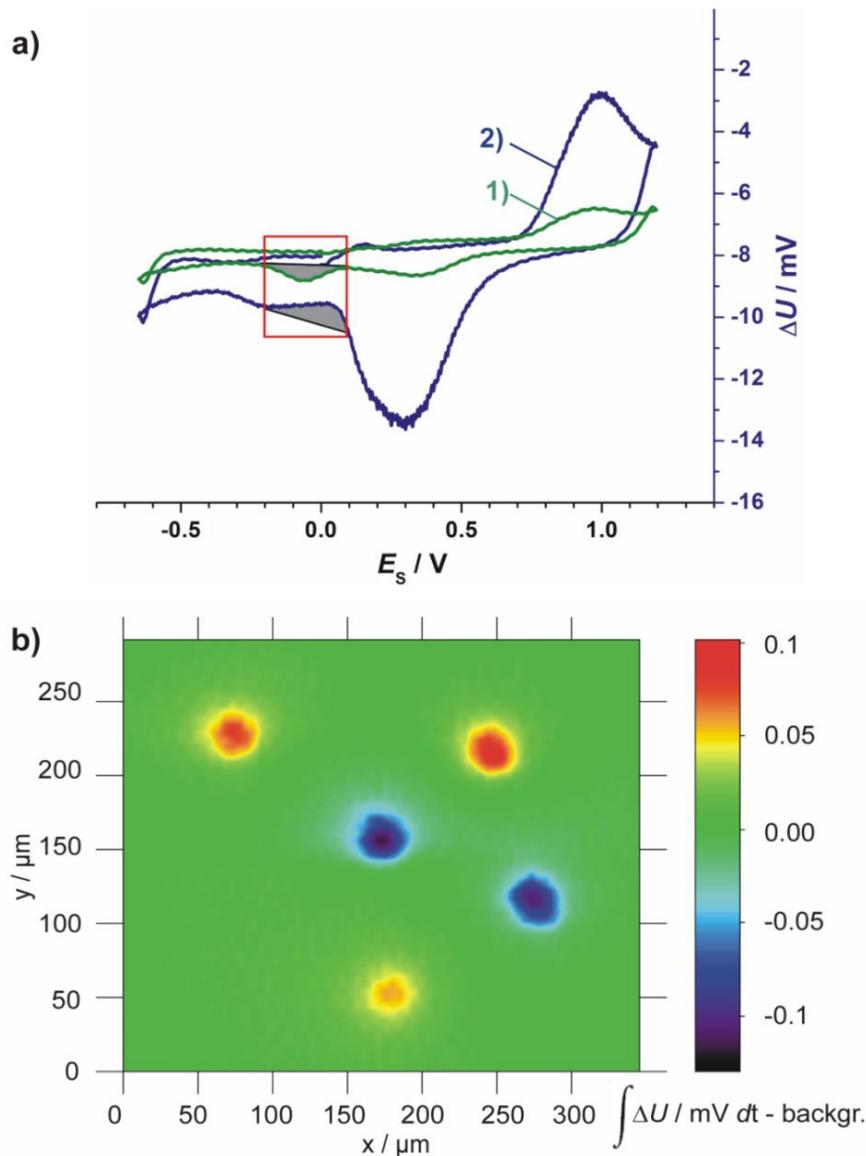


Abbildung 4.30: SOM-Messung an der in Abbildung 4.27 gezeigten gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25 \mu\text{m}$) als Substrat in $1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung von zwei Ag-Q-MREs mit einem Interelektrodenabstand l von 1 cm ; a) Darstellung der zwischen den Ag-Q-MREs detektierten Spannungskurve (1, grün) bei Positionierung der Sondenspitze oberhalb von einer Pt-Elektrode im Vergleich zur Spannungskurve oberhalb einer Gold-Elektrode (2, blau). b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin zwischen $E_s(t_1) = 0.12 \text{ V}$ und $E_s(t_2) = -0.21 \text{ V}$; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.65 \text{ V} - 1.2 \text{ V}$; $\nu = 2 \text{ V s}^{-1}$; LIA: $f = 160 \text{ Hz}$, Amplitude = 0.2 V , Sensitivität = 200 mV ; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5 \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $4 \text{ h } 15 \text{ min}$. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Das SOM-Image in Abbildung 4.30b spiegelt die elektrochemische Aktivität an den Platin-Elektroden als lateral gut aufgelöste, kreisrunde Areale mit Integralwerten von bis zu 0.1 mVs wider, die in der Abbildung als rot-orange Spots hervortreten. Ebenfalls deutlich zeichnen sich jedoch auch zwei blau gefärbte, in negativer Richtung aus der Ebene heraustretende

Spots ab, die exakt an der Position der Goldelektroden lokalisiert sind. Die formale Entstehung dieser negativen Integralwerte wird im Vergleich der an den zwei verschiedenen Elektrodentypen aufgenommenen Spannungskurven (Abbildung 4.30a) sowie dem Abgleich mit der Form des CVs (Abbildung 4.28a) offensichtlich. Sowohl der Au-O- als auch der Pt-O-Reduktionspeak sind negativ gegenüber den übrigen Daten verschoben, wenn die MREs oberhalb der Goldelektrode positioniert sind. Diese Verschiebung führt bei einer Verwendung fester Integrationsgrenzen für den Pt-O-Reduktionspeak dazu, dass die Ausprägung des Au-O-Reduktionspeaks den Integralbereich schneidet und die Berechnung des Integralwertes beeinflusst. Dies verdeutlicht der Datenverlauf innerhalb des rot eingezeichneten, die Integrationsgrenzen repräsentierenden Kästchens. Die Ursache dieser Verschiebung konnte im Rahmen der Arbeit zwar nicht geklärt, ein technischer Fehler jedoch mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, zumal die Geschwindigkeit der Datenübertragung durch die an den übrigen Imagepositionen aufgenommenen Signale hinreichend demonstriert wurde.

Trotz des Fehlens einer umfassenden Erklärung der Signalverschiebungen, die zu negativen Integralwerten oberhalb der Goldelektroden führen, konnte die Auswirkung dieser Verschiebung durch den Einsatz variabler Integrationsgrenzen für das Pt-O-Reduktionssignal behoben werden. Die Integrationsgrenzen wurden hierbei im Bereich um die Position der Goldelektroden nach sorgfältiger Begutachtung der einzelnen CVs individuell verschoben, die Länge des Integrals jedoch konstant gehalten. Die Variation der unteren und oberen Integrationsgrenzen für die Pt-O-Reduktion ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Für die Interpretation der Abbildung ist zu beachten, dass den innerhalb eines Einzelexperiments detektierten Datenpunkten anstelle des Substratpotentials durch die verwendete Software ein zeitabhängiger Index zugeordnet wird, wobei der Wert des Indexes mit jedem aufgenommenen Datenpunkt innerhalb eines Zyklus steigt. Die Standard-Integrationsgrenzen lagen bei $E_S(t_1) = +0.12 \text{ V}$ (Index 455) und $E_S(t_2) = -0.21 \text{ V}$ (Index 520).

Abbildung 4.32 zeigt die zu Abbildung 4.30 analoge, orts aufgelöste Darstellung der Pt-O-Reduktion unter Verwendung variabler Integrationsgrenzen. Die elektrochemische Aktivität an den drei Pt-Elektroden hebt sich in Abbildung 4.32 in Form rot-orange gefärbter Spots deutlich von den übrigen Werten ab. An der Position der Au-Elektroden sind mittig geringe, im rechten Bildbereich deutlicher ausgeprägte Artefakte zu erkennen. Die Lokalisation der Pt-O-Reduktion kann dennoch zweifelsfrei den Positionen der drei Pt-Elektroden zugeordnet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass im dargestellten Image eine größere Anzahl an Spikes im Bereich der rechten Au-Elektrode mathematisch eliminiert wurde. Dieser Korrek-

turschritt könnte vermutlich durch eine noch präzisere Anpassung der in Abbildung 4.31 dargestellten Integrationsgrenzen vermieden werden.

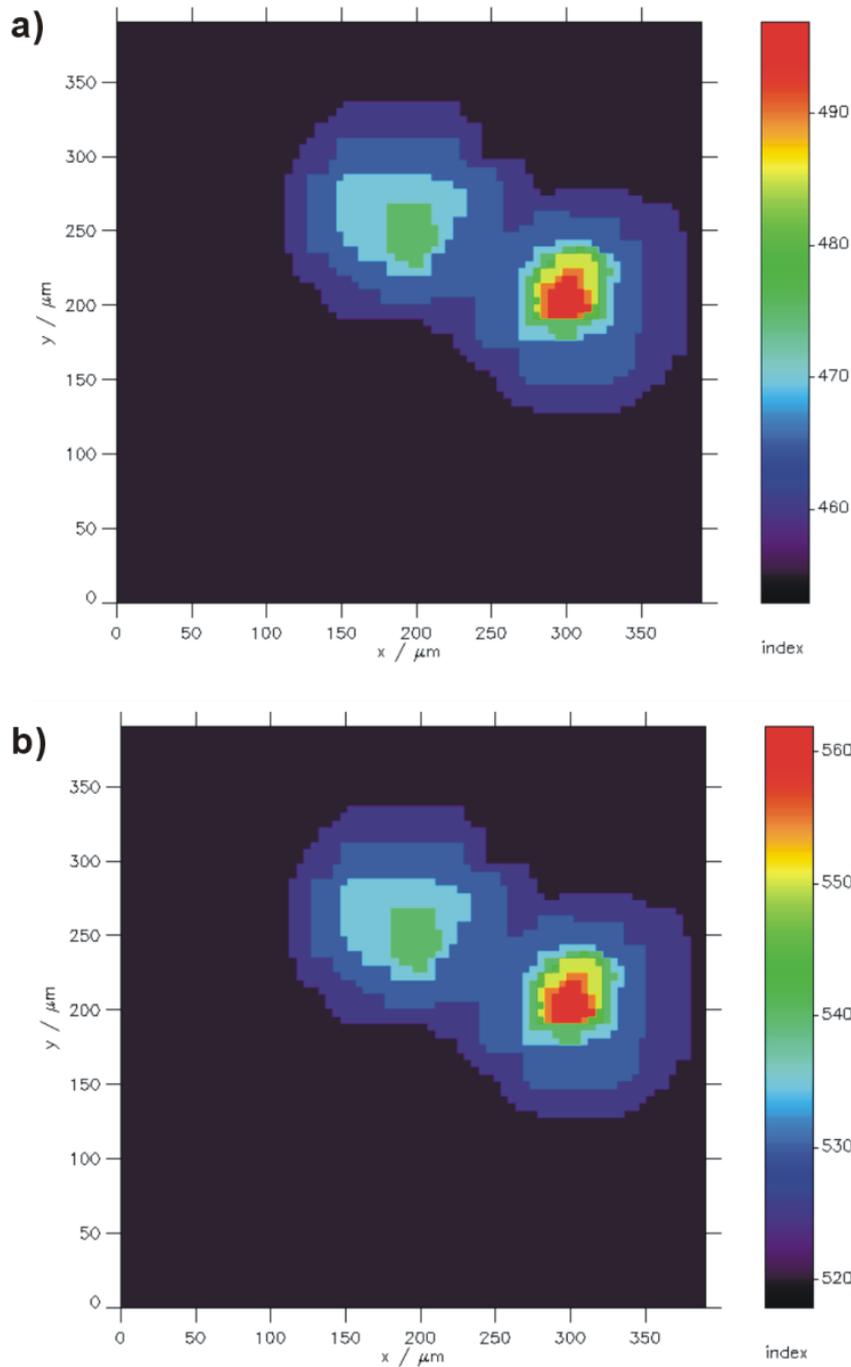


Abbildung 4.31: Variation der Integrationsgrenzen des Pt-Oxid-Reduktionspeaks der in Abbildung 4.30 gezeigten SOM-Messung. a) Index der unteren Integrationsgrenze b) Index der oberen Integrationsgrenze. Die Standard-Integrationsgrenzen lagen zwischen $E_S(t_1) = +0.12$ V (Messpunktindex 455) und $E_S(t_2) = -0.21$ V (Messpunktindex 520). Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

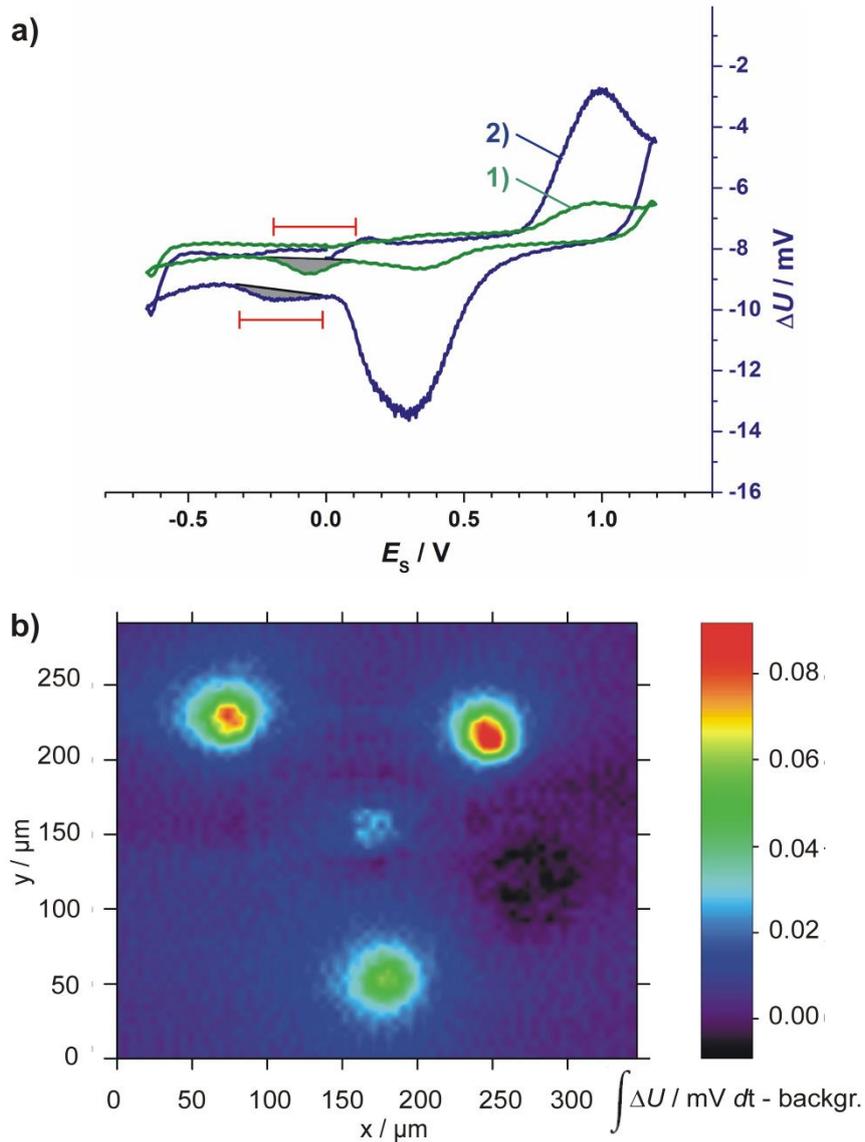


Abbildung 4.32: SOM-Messung an der in Abbildung 4.27 gezeigten gemischten Au-Pt-Heptode (Durchmesser der einzelnen Elektroden jeweils $25\ \mu\text{m}$) als Substrat in $1\ \text{mM}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ unter Verwendung von zwei Ag-Q-MREs mit einem Interelektrodenabstand l von $1\ \text{cm}$; a) Darstellung der zwischen den Ag-Q-MREs detektierten Spannungskurve (1, grün) bei Positionierung der Sondenspitze oberhalb von einer Pt-Elektrode im Vergleich zur Spannungskurve oberhalb einer Gold-Elektrode (2, blau). b) Darstellung der elektrochemischen Aktivität an Platin: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der Sauerstoffreduktion an Platin mit variablen Integrationsgrenzen gemäß Abbildung 4.31; Ag-QRE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $-0.65\ \text{V} - 1.2\ \text{V}$; $\nu = 2\ \text{V}\ \text{s}^{-1}$; LIA: $f = 160\ \text{Hz}$, Amplitude = $0.2\ \text{V}$, Sensitivität = $200\ \text{mV}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5\ \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $4\ \text{h}\ 15\ \text{min}$. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Abbildung 4.33 zeigt das im Anschluss an die SOM-Messung aufgenommene topographische Image der Substratregion. Hierbei wurde die Position der Sonden gegenüber der SOM-Aufnahme in keiner Weise verändert. Modifiziert wurde lediglich die Quelle des Input-Signals für den z-Piezo-Motor. Dieses Verfahren stellt somit den Zwischenschritt zur langfristig angestrebten simultanen Detektion der SOM- und SF-Signale dar. Während der topographischen Messung wurde die Bewegung der Sonden detektiert, d.h. hohe z-Werte zeigen an,

dass die Sonden in Richtung des Substrats bewegt wurden, geringere z -Werte das Zurückziehen der Sonden. Die äußeren Grenzen der Glasummantelung der Heptode zum umgebenden Epoxidharz sind deutlich abgezeichnet und spiegeln die in der Mikroskopaufnahme zu erkennende Form der Heptode klar wider. In der topographischen Darstellung zeigt sich die Grenze zwischen der Glasummantelung und dem Epoxidharz als angedeutete grabenartige Vertiefung, die sich als farbliche Aufhellung um die Heptode herum darstellt. Dieser Effekt ist im unteren linken Bildbereich besonders stark ausgeprägt. Im unteren rechten Bildbereich lässt sich der mikroskopisch hell erscheinende Defekt als eine ca. $40\ \mu\text{m}$ tiefe Aussparung im Epoxidharz charakterisieren. Im oberen rechten Bildbereich weist die Glasummantelung eine in beiden Abbildungen gut wiederzuerkennende Form auf.

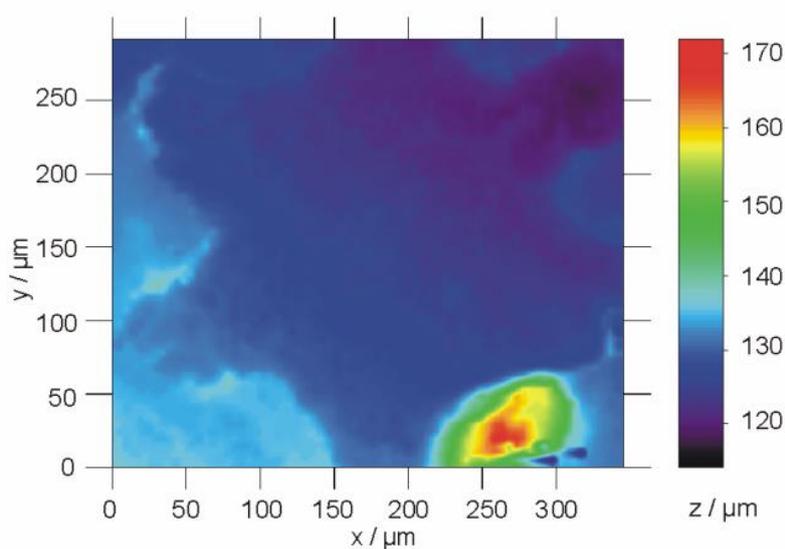


Abbildung 4.33: Mittels der SF-Regulation aufgenommenes topographisches Image der in Abbildung 4.27 dargestellten Heptode in Falschfarben, aufgenommen mittels einer in einem Winkel von ca. 45° relativ zur Oberflächen-Normalen gewinkelt positionierten Kapillare. Die Orientierung der piezoelektrischen Scheiben ist analog zu Abbildung 4.23. Anregungsfrequenz: $345\,044\ \text{Hz}$, Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5\ \mu\text{m}$; Translationsgeschwindigkeit = $20\ \mu\text{m s}^{-1}$; totale Aufnahmedauer = $1\ \text{h}\ 37\ \text{min}$. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Beachtlich ist, dass die topographische Messung mit einer Translationsgeschwindigkeit von $20\ \mu\text{m s}^{-1}$ durchgeführt werden konnte. Da die Durchführungsgeschwindigkeit SF-gekoppelter Experimente in der Literatur zumeist aufgrund elektrochemischer Aspekte limitiert ist, sind die Geschwindigkeitsgrenzen der SF-Regulation weitgehend unbekannt. Es ist dementsprechend erwähnenswert, dass hier topographische Daten mittels der SF-Regulation, zudem an einer nicht-vertikal zur Substratoberfläche positionierten Sonde, mit einer solch hohen Translationsgeschwindigkeit aufgezeichnet werden konnten.

Um die Qualität und Aussagekraft der SOM-Experimente gegenüber einer SECM-Aufnahme beurteilen zu können, wurde ein SECM-Feedback-Image von der Au-Pt-Heptode erstellt. Da die Entstehung eines lokalen Feedback-Stroms das Abfließen der entsprechenden Gegenreaktion in der Peripherie des Substrats erfordert und die elektrochemisch aktive Fläche der Heptode vergleichsweise gering ist, wurde die Heptode mit einem in den Elektrolyten eintauchenden Platinnetz verbunden. Die in Abbildung 4.34 dargestellte SECM-Aufnahme zeigt ein, den theoretischen Grundlagen entsprechendes, positives Feedback an den Positionen aller fünf elektrisch kontaktierten Elektroden der Heptode. Die Positionen der zwei nicht kontaktierten Gold-Elektroden (als schwarz gestrichelte Kreise eingezeichnet) sind aufgrund der verminderten Triebkraft des Feedback-Stromes nur zu erraten. Da es sich bei Gold und Platin um Edelmetalle handelt, welche gleichermaßen durch hohe Geschwindigkeiten der Mediatorregeneration charakterisiert sind, können die beiden Metalle innerhalb der dargestellten SECM-Aufnahme nicht voneinander unterschieden werden. Der Bildkontrast scheint im rechten oberen Teil der Abbildung etwas höher zu sein als im linken Bildbereich. Dies ist mit einer hohen Wahrscheinlichkeit auf eine leichte Verkipfung des Substrats gegenüber der ME und einen daraus resultierend veränderten Arbeitsabstand zurückzuführen. Durch einen leicht veränderten Arbeitsabstand ist außerdem zu erklären, dass sich die Form der isolierenden Glasummantelung der Heptode schemenhaft von dem umgebenden Epoxidharz abhebt.

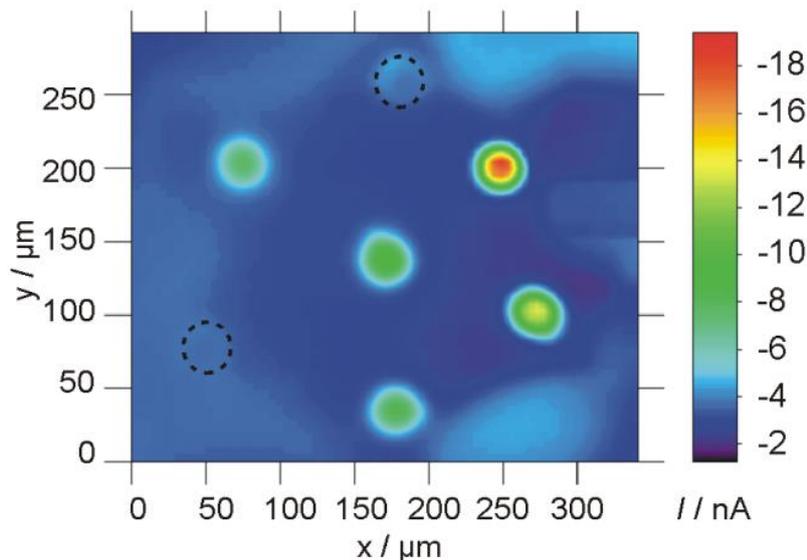


Abbildung 4.34: SECM-Feedback-Image im *constant height*-Modus der in Abbildung 4.27 dargestellten Au/Pt-Heptode in 4 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 0.1 M KCl. $r_T = 4.4 \mu\text{m}$; $E_T = -0.4 \text{ V}$; $d = 5 \mu\text{m}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 5 \mu\text{m}$; Translationsgeschwindigkeit = $20 \mu\text{m s}^{-1}$; totale Aufnahmedauer = 1 h 53 min. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

Für einen Vergleich der lateralen Auflösung von SOM-Daten mit SECM-Daten wurden die Profile der oberhalb der zentralen Goldelektrode aufgenommenen Signale einander gegenüber

gestellt. Abbildung 4.35a zeigt das Profil des SOM-Signals am Maximum des Spots, Abbildung 4.35b das des analogen SECM-Signals. Es ist hierbei zu beachten, dass das SECM-Experiment mit einem Arbeitsabstand d zum Substrat von ungefähr $5 \mu\text{m}$ durchgeführt wurde, während die untere MRE-Sonde bei der SOM vor Versuchsbeginn mittels der SF-Regulation direkt an der Substratoberfläche positioniert worden war. Allerdings ist hierbei wiederum zu berücksichtigen, dass der Arbeitsabstand durch die kontinuierliche vertikale Vibration der Sonde mit einer hohen Frequenz variiert.

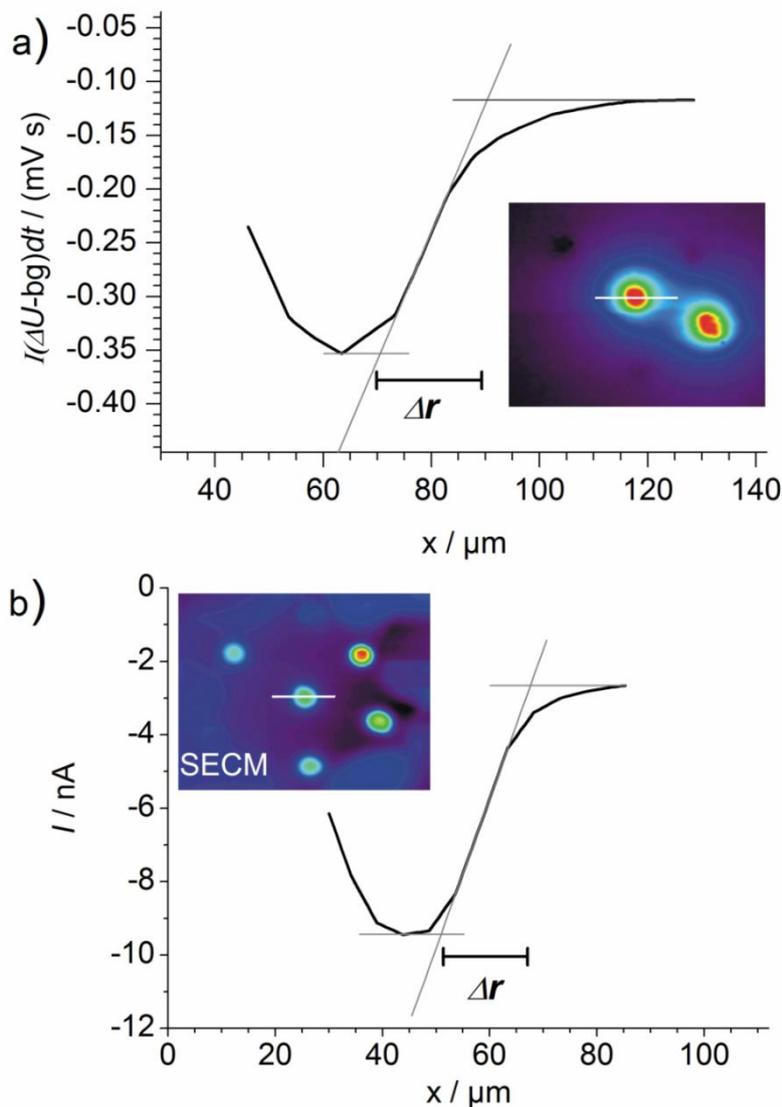


Abbildung 4.35: Vergleich der lateralen Auflösungsgrenze an der zentralen Au-Elektrode. a) SOM-Messung (Abbildung 4.28, $\Delta r = 19.8 \mu\text{m}$) und b) SECM-Feedback-Image (Abbildung 4.34, $\Delta r = 16.6 \mu\text{m}$). Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

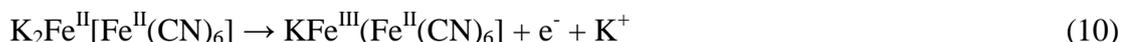
Für die Bestimmung der Auflösungsgrenze wurden für beide Messkurven analog zu Ref.¹⁷³ die Schnittpunkte zwischen den durch Maximum und Minimum des Signals verlaufenden

Waagerechten mit der Scheitelpunkt tangente der jeweiligen Messkurve bestimmt. Die Distanz Δr zwischen beiden Schnittpunkten definiert letztlich die Auflösungsgrenze. Für die SOM-Daten wurde für Δr ein Wert von 19.8 μm ermittelt, für die SECM-Daten betrug Δr 16.6 μm . Die laterale Auflösung der SOM ist somit gegenüber der SECM geringfügig eingeschränkt. Der große Gewinn der SOM liegt allerdings in ihrem Anwendungspotential zur Darstellung sämtlicher Ladungstransfer-Prozesse an Grenzflächen, welche mitunter nicht ohne weiteres durch SECM-Experimente abzubilden sind.

Hinsichtlich der im Rahmen von SOM-Experimenten zu erzielenden lateralen Auflösung ist grundsätzlich davon auszugehen, dass diese stark mit dem Abstand zwischen Sonde und Substrat korreliert. Grund hierfür ist die abstandabhängige Zunahme der Intensität des Messsignals, welche bereits im Rahmen der durch die Scherson-Gruppe^{33, 61} durchgeführten Experimente belegt werden konnte. Die Zunahme der Signalintensität ist ein wichtiger, das S/N-Verhältnis beeinflussender Parameter und letzteres besitzt wiederum eine Schlüsselstellung in der Frage, ob Prozesse überhaupt dargestellt werden können. Auch die räumlichen Dimensionen der MRE-Sonden, insbesondere der Öffnungsdurchmesser, beeinflussen die mögliche laterale Auflösung der Experimente vermutlich stark. Ein weiterer, limitierender Faktor liegt vermutlich in den elektrochemischen Eigenschaften des Substrats selbst. In den bislang gezeigten Beispielen wurden Substrate mit einer lokal wohldefinierten elektrochemischen Aktivität in ansonsten inaktiver Umgebung verwendet. Für Substrate mit dicht beieinander liegenden, heterogen verteilten Aktivitätsmustern ist einzukalkulieren, dass Prozesse in direkter Nachbarschaft zum jeweiligen Messpunkt die Bildung des SOM-Signals beeinflussen und mitunter nicht eindeutig zugeordnet werden können. Wie bereits Scherson und Mitarbeiter³³ zeigten, führen große Interelektrodenabstände l , welche sich positiv auf die Sensitivität auswirken, zu einer erhöhten Empfindlichkeit des Messsignals gegenüber benachbarten Prozessen. Für zukünftige SOM-Experimente sind somit die Parameter Sensitivität und Ortselektivität gegeneinander abzuwägen. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass die Ausprägung der Äquipotentiallinien im Elektrolyten für makroskopisch aktive Elektroden gegenüber der definierten, halbkugelförmigen Verteilung an mikroskopischen Elektroden verändert ist. Im Vergleich mit der lateralen Auflösung der verwandten Methoden SRET und SVET ist jedoch davon auszugehen, dass sich die zur Substratoberfläche gewinkelte Positionierung der Sonden positiv auf die Detektion des Messsignals auswirkt, da die Sonde die Substratoberfläche deutlich weniger abschirmt und sie somit dichter am Substrat positioniert werden kann. Demzu-

folge kann erwartet werden, dass die SOM eine gegenüber SRET und SVET verbesserte laterale Auflösung aufweist, wobei der experimentelle Beweis dieser Hypothese noch aussteht.

Zum Abschluss der im Rahmen dieser Arbeit zum Anwendungspotential der SOM durchgeführten Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, das Detektionsprinzip zur Abbildung von Interkalations- bzw. Deinterkalationsreaktionen zu verwenden. Als Modellreaktion wurde die literaturbekannte¹⁷⁴ Interkalation von K^+ -Ionen in Preussisch Blau (PB) gewählt. Diese stellt hinsichtlich der Umgebungsfaktoren im Gegensatz zu z.B. der Li^+ -Interkalation in Graphit-Elektroden ein verhältnismäßig unkompliziert zu handhabendes System dar. Ungeachtet dessen wurde auch Hexacyanometallaten in den vergangenen Jahren ein hohes Potential für den Einsatz als wässrige Batteriematerialien nachgesagt.^{175, 176} Die Reaktionsgleichung für die Interkalationsreaktion lautet:



Die Bildung des PB-Films erfolgte durch elektrochemische Abscheidung auf einer Pt-Elektrode. Da die kontinuierliche Durchführung elektrochemischer Experimente den Kern von SOM-Experimenten nach dem erarbeiteten Wissensstand darstellt, wurde zunächst die Stabilität des Films und Reversibilität der Reaktion in einem Elektrolytgemisch aus 0.1 M KCl und 0.1 M HCl getestet. Der Zusatz von HCl zur kaliumhaltigen Lösung begründet sich in der Tatsache, dass die Stabilität des Systems in sauren Medien bekanntermaßen erhöht ist.¹⁷⁷ Wie in Abbildung 4.36a dargestellt, zeigt die Interkalationsreaktion ein hervorragend stabiles Verhalten über 5500 Zyklen.

Für die Durchführung des SOM-Experiments wurde ein PB-Film auf einer makroskopischen Pt-Elektrode mit einem Durchmesser von 2 mm abgeschieden. Aufgrund der natürlicherweise im Modellsystem vorhandenen Chlorid-Ionen wurden anstelle der bislang eingesetzten Q-MREs mit 0.1 M HCl/0.1 M KCl gefüllte Ag/AgCl-MREs eingesetzt, da Referenzelektroden 2. Art grundsätzlich gegenüber Quasireferenzen zu bevorzugen sind. Abbildung 4.36b zeigt das SOM-Image des Übergangs zwischen isolierender Ummantelung und elektrochemisch aktiver Fläche an der PB-beschichteten Substratelektrode. Das Image wurde durch Integration und ortsabhängige Auftragung der mit der Deinterkalation von K^+ assoziierten Daten im Hin-scan erzeugt. Wie in den vorangegangenen Experimenten wurden die SOM-Daten gemäß Formel 9 korrigiert. Die Deinterkalationsreaktion ist im rechten Bildbereich eindeutig zu lokalisieren.

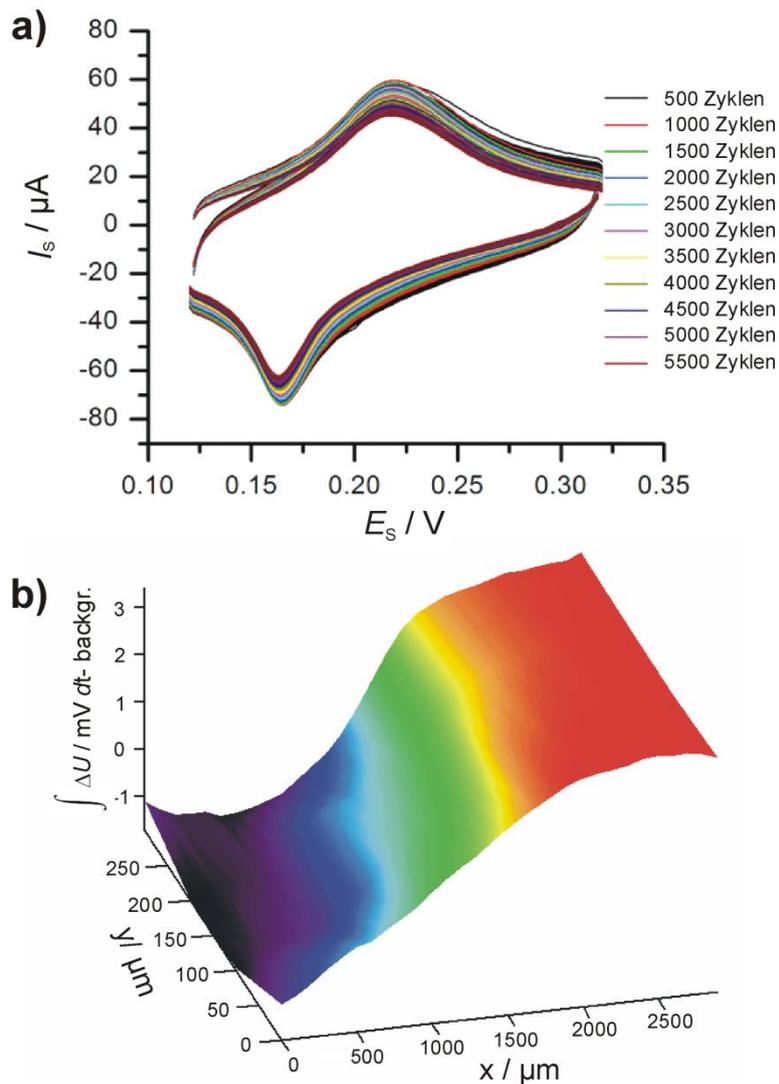


Abbildung 4.36: SOM-Messung der Ionen-Deinterkalation an einer PB-beschichteten Pt-Elektrode (Durchmesser 2 mm) als Substrat während der Zyklierung in 0.1 M KCl/0.1 M HCl. a) Darstellung der Zyklenstabilität der Interkalations-/Deinterkalationsreaktion von K^+ -Ionen zwischen $E_S = 0.117 \text{ V}$ und 0.317 V (vs. Ag/AgCl) bei einer Scanrate ν von 0.2 V s^{-1} . Die Anzahl an durchlaufenen Zyklen ist in der Legende der Abbildung angegeben. b) SOM-Image der elektrochemischen Aktivität an der PB-beschichteten Pt-Elektrode unter Verwendung von zwei Ag/AgCl/0.1 M KCl+0.1 M HCl-MREs, Abbildung der Grenze zwischen isolierendem und elektrochemisch aktivem Material: Falschfarbenbild des nach Gleichung 8 integrierten Peaks der K^+ -Deinterkalation aus dem PB-Film zwischen $E_S(t_1) = 0.16 \text{ V}$ und $E_S(t_2) = 0.3 \text{ V}$ im Hinscan; Ag/AgCl-RE, Pt-CE; Potentialbereich CV: $0.117 - 0.317 \text{ V}$; $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$; Interelektrodenabstand $l = 8 \text{ mm}$; LIA: $f = 160 \text{ Hz}$, Amplitude = 0.2 V , Sensitivität = 1 V ; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 100 \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = 28 min. Reproduziert aus eigener Publikation.¹⁶³

4.6 Allgemeine Betrachtungen zum Messprinzip der Ohm'schen Rastermikroskopie

Die bisherigen Forschungsergebnisse zum Anwendungspotential der SOM zeigen, dass die Methode zur passiven Detektion unterschiedlicher elektrochemischer Prozesse, unabhängig von ihrer Natur, geeignet ist. Dies ist insbesondere für die Systeme attraktiv, in denen die Reaktionen am Substrat nicht ohne weiteres von einer lokalen Sonde erfasst werden können. So würde beispielsweise die direkte Detektion interkalierender Li^+ -Ionen mittels einer ME mit einem konstantem Li-Reduktionspotential zu einer kontinuierlichen Abscheidung von metallischem Lithium an der aktiven Elektrodenfläche der ME führen. Anders herum würde die Bereitstellung von Lithium-Ionen an der Sonde, z.B. über einen in eine Kapillarsonde eingeführten Lithiumdraht, den kontinuierlichen Abbau des Sondenmaterials bedingen. In beiden Fällen wäre die Durchführung zeitlich begrenzter Experimente sicherlich möglich, die Anwendungsdauer jedoch deutlich limitiert und die Sonde anschließend nur nach aufwendigen Regenerationsprozessen zu verwenden. Die Einstellung der Potentialdifferenzen an den SOM-Sonden ist im Gegensatz dazu unabhängig von der elektrochemischen Reaktion am Substrat und interagiert mit dieser, zumindest unter elektrochemischen Gesichtspunkten, in keiner Weise. Konsequenz dieses unspezifischen Messprinzips ist allerdings auch, dass der detektierte Stromfluss tatsächlich nur unter Durchführung zykl voltammetrischer Experimente am Substrat eindeutig einem bestimmten Reaktionstyp zugeordnet werden kann. Dies erfordert zwingend eine hohe Zyklenstabilität am Substrat und macht lange Messzeiten erforderlich. Theoretisch und grundsätzlich kann die Versuchsdauer von SOM-Experimenten unter bestimmten Bedingungen erheblich verkürzt werden, indem anstelle von zykl voltammetrischen Experimenten Chronoamperogramme oder ein Pulsprogramm ausgeführt werden. Eine Unterscheidung verschiedener Prozesse wird hierbei zumeist jedoch nicht möglich sein.

Im Vergleich zur SVET ist neben der zu erwartenden erhöhten lateralen Auflösung (wie in Kapitel 4.5 erläutert) davon auszugehen, dass die gewonnenen Daten durch den relativ großen Abstand l der Messpunkte bei gleichzeitig verminderter Vibrationsamplitude weniger Artefakte enthalten. Zudem wirkt sich die Verwendung kapillarbasierter Sonden gegenüber den standardisierten SVET-Systemen mit hoher Wahrscheinlichkeit positiv auf die Sensitivität der SOM-Messungen gegenüber der SVET aus, wobei der experimentelle Vergleich beider Methoden bislang aussteht. Nachteil der Verwendung von kapillarbasierten Systemen ist jedoch die Anfälligkeit der Sonden gegenüber der Bildung von Gasblasen. Hierbei können bereits

geringe Gasvolumina in der Spitze der Kapillarsonden zu einer kompletten Unterbrechung des elektrischen Kontakts führen. Zudem ist die Miniaturisierung kapillarbasierter Sonden unter laborpraktischen Gesichtspunkten begrenzt bzw. bei sehr kleinen Öffnungsdurchmessern deutlich erschwert. Durch die Verfeinerung der Sondenspitze kann es außerdem zu einer Hinderung der Diffusion elektrochemisch aktiver Spezies innerhalb der Sonde kommen, wodurch Prozesse möglicherweise verzögert detektiert werden bzw. eine Verfälschung des Signals auftritt.

Wie die SVET und SRET ist die SOM potentiell sensibel gegenüber jeglicher Veränderung des Elektrolytwiderstandes, wie aus dem Zusammenhang nach Gleichung 2 abzulesen ist. Ursachen für solche Veränderungen können insbesondere die lokale Freisetzung von Ionen oder Temperaturschwankungen im Medium sein. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der resultierende Effekt durch die Integration von spezifischen Signalen, wie im Rahmen dieser Arbeit geschehen, relativiert wird.

Im Sinne einer quantitativen Auswertbarkeit der SOM-Daten wäre es zwingend erforderlich, den Abstand d zwischen Sonden und Substrat an jedem Messpunkt zu kontrollieren, da die Potentialverteilung, wie in Kapitel 2 ausgeführt, eine abstandsabhängige Funktion ist. Zumindest für topographisch heterogene Proben ist die zur SOM-Messung simultan aktivierte Abstandsregulation somit ein zwingend erforderliches Kriterium. Entsprechend der Erkenntnisse von Scherson und Mitarbeitern^{33, 61} sind SOM-Daten unter definierten Versuchsbedingungen theoretisch quantitativ auswertbar.

5 Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation zur Charakterisierung von technischen Elektroden und Untersuchungen zur Funktionsweise der Abstandskontrolle

Seit Einführung der SF-SECM wurde eine größere Anzahl an Daten zur Anwendung der Methode für unterschiedliche Anwendungsbereiche publiziert. Im Verhältnis zur Menge an dokumentierten SF-SECM-Experimenten sind in der Literatur jedoch nur wenige Beispiele für Imaging-Experimente bekannt, die entsprechenden topographischen Daten sind noch seltener veröffentlicht. Obwohl die SF-SECM zumindest bei den einschlägig spezialisierten Forschergruppen bereits als etabliertes Verfahren gilt, ist relativ wenig über die tatsächliche Zuverlässigkeit der SF-Regulation und Qualität der topographischen Daten in der Literatur belegt. Da die Perspektive, SECM-Experimente mit einer gekoppelten Abstandsregulation durchzuführen, in vielerlei Hinsicht attraktiv erscheint, drängt sich zudem die Frage auf, warum nicht insgesamt wesentlich häufiger über SF-SECM-Imaging-Experimente berichtet wird. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, dass die experimentelle Handhabung der SF-Regulation tatsächlich anspruchsvoller und störanfälliger ist, als gemeinhin suggeriert wird. Diese Vermutung deckt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen eigenen laborpraktischen Erfahrungen mit der SF-Regulation. Eine besondere Herausforderung ist dabei die Langzeitstabilität des festgesetzten SF-Referenzsignals. Trotz anfänglich stabil erscheinender Signale ist der Verlust der SF-Wechselwirkungen im Verlauf einer Messung ein häufig auftretendes Phänomen.

Ziel der in diesem Kapitel besprochenen Untersuchungen war es zu evaluieren, inwiefern erfolgreich verwendete experimentelle Parameter der SF-Regulation mit Variablen wie dem Substratmaterial und der Art der verwendeten Sonde korrelieren (siehe Kapitel 5.2). Weiterhin war die Anwendbarkeit der SF-SECM an technischen Elektroden zu überprüfen und ggf. zu demonstrieren (Kapitel 5.3). Die Details zur SF-Einheit sind, sofern nicht anders spezifiziert, analog zur Literatur.³⁵

5.1 Parameter für die Scherkraftabstandsregulation

Das für eine Messung definierte SF-Referenzsignal ist im Wesentlichen durch die beiden Parameter Frequenz und Sollwert der Amplitude, im Folgenden als SF-Referenzfrequenz und SF-Referenzamplitude bezeichnet, definiert. Ihre Auswahl erfolgte in allen SF-gekoppelten

Versuchen nach demselben Verfahren. Hierbei wird die Sonde in Schritten von 5-10 μm an die Substratoberfläche angenähert und nach jedem Schritt ein SF-Schwingungsspektrum aufgenommen, welches sich während der Annäherung bezüglich Lage und Amplitude der Peaks nicht verändern sollte. Änderungen im SF-Spektrum bei Nicht-Kontakt (in Lösung) sind in der Regel mit folgenden Effekten assoziiert:

1. Annäherung über sehr große Distanzen. Hierbei verändert sich die Eintauchtiefe der Sonde auf makroskopischer Ebene signifikant, dies spiegelt sich häufig in einer Veränderung des Spektrums wider.
2. Berührung einzelner Detektions- bzw. Anregungselemente (kontaktierende Drähte, Piezoelemente) mit Gegenständen der Umgebung (Messzelle etc.) oder dem flüssigen Medium in der Messzelle.
3. Fehlerhafter/defekter elektrischer Kontakt der Anregungs- bzw. Detektionseinheit.
4. Fehlerhafter mechanischer Kontakt zwischen der Sonde und der Anregungs- und/oder Detektionseinheit

Wurde die Sondenspitze letztlich so dicht an die Substratoberfläche angenähert, dass ein leichter mechanischer Kontakt besteht, ist dies an einer Änderung der Lage und/oder Amplitude mindestens eines Peaks zu erkennen. Die Auswahl der SF-Referenzfrequenz erfordert eine vergleichende Betrachtung der Spektren bei Substratkontakt (Kontakt) und in Lösung. Hierbei ist entscheidend, dass die Signalamplitude der entsprechenden Frequenz in Lösung größer ist als bei Kontakt. Im nächsten Schritt wird die Sonde wieder eine definierte Strecke (5-10 μm) zurückgezogen und nochmals ein Spektrum aufgezeichnet. Die Veränderung des SF-Schwingungsspektrums zwischen den beiden Positionen ist in Abbildung 5.1 am Beispiel einer realen Messung verdeutlicht. Das schwarz eingezeichnete Spektrum zeigt das Messsignal in Lösung, das rote Spektrum die Veränderung der Signale bei leichtem mechanischem Kontakt. Das SF-Referenzsignal muss im Folgenden unter allen Frequenzen gefunden werden, bei denen das Signal des schwarz eingezeichneten Spektrums (in Lösung) eine größere Amplitude besitzt als die des roten (Kontakt). Dieses Kriterium trifft im gezeigten Beispiel u.a. auf die Frequenz 327261 Hz zu. Diese Frequenz wird als SF-Referenzfrequenz ausgewählt und auf eine Amplitude $< 100\%$ des Messsignals bei Nicht-Kontakt eingestellt, die SF-Referenzamplitude. Hierbei ist zu beachten, dass die Amplitude des SF Referenzsignals höher ist als die des Spektrums bei mechanischem Kontakt. Das in Abbildung 5.1 grün eingezeichnete Kreuz markiert die Lage und Amplitude eines möglichen SF-Referenzsignals (SF-

Referenzfrequenz = 327261 Hz, SF-Referenzamplitude = 79 %). Die Wahl der SF-Referenzamplitude erfolgte in dieser Arbeit unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Signalamplituden beider Schwingungsspektren bei der entsprechenden Frequenz (im Folgenden *Peak-Verhältnis* genannt) und wurde jeweils auf einen Wert mittig der Amplitudendifferenz beider Spektren festgelegt, wobei der Wert nach rein optischer Beurteilung abgeschätzt wurde. Betrug die Amplitude des Schwingungssignals bei mechanischem Kontakt also beispielsweise 60 % des Signals in Lösung (100%), wurde die Sollamplitude des Referenzsignals auf ca. 80 % festgesetzt. Die Amplituden des Schwingungsspektrums werden durch die verwendete Software als dimensionslose Größen angegeben.

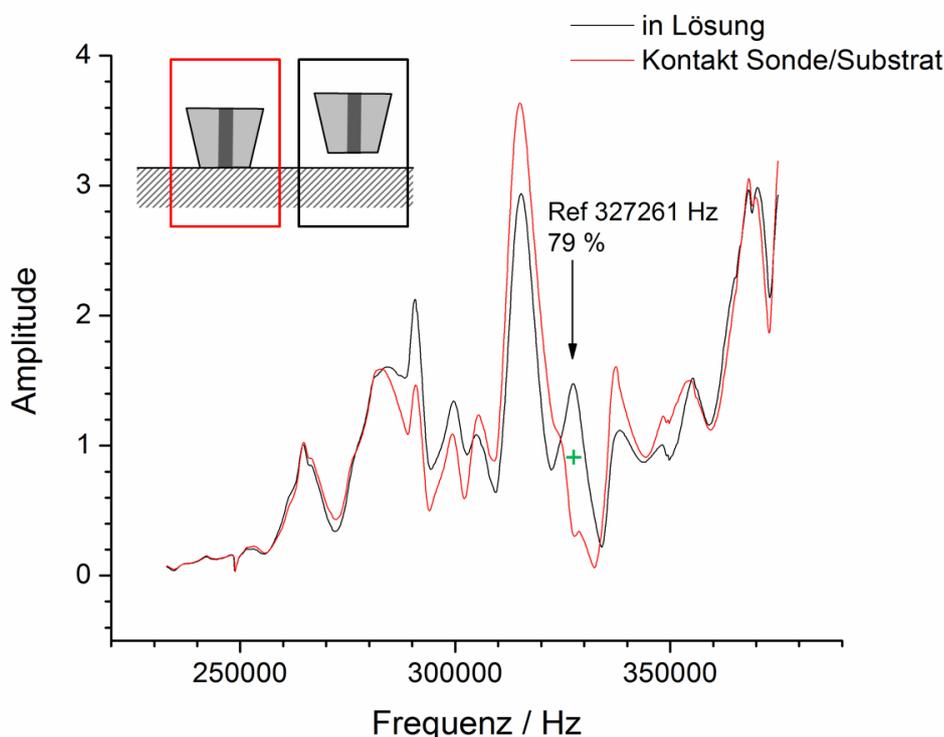


Abbildung 5.1: Graphische Darstellung eines SF-Schwingungsspektrums ohne mechanischen Kontakt zwischen Sonde und Substratoberfläche (schwarz) und bei Kontakt zwischen Sondenspitze und Substratoberfläche (rot).

Das mit der SF-Referenzfrequenz assoziierte Peak-Verhältnis wird als Quotient der Amplituden des Schwingungsspektrums bei Kontakt und in Lösung, multipliziert mit dem Faktor 100, definiert.

$$\text{Peakverhältnis [\%]} = \frac{\text{Amplitude Schwingungsspektrum bei Kontakt}}{\text{Amplitude Schwingungsspektrum in Lösung}} \times 100 \quad (11)$$

Das Peak-Verhältnis gibt den frequenzabhängigen prozentualen Anteil des Grundrauschens gegenüber der Amplitude des Messsignals an, dessen Größe definitionsgemäß 100 % ist, und

beschreibt somit die Ausprägung des SF-Referenzsignals gegenüber dem Grundrauschen. Es ist folglich eine dem S/N-Verhältnis analoge, jedoch zu diesem umgekehrt proportionale Definition, da der Wert für das S/N-Verhältnis im Fall von deutlich gegenüber dem Rauschen abgehobenen Signalen gegen Unendlich strebt, im Fall des Peak-Verhältnisses gegen 0. Die Angabe in Prozent wurde gewählt, da die SF-Referenzamplitude durch die verwendete Software ebenfalls als Prozentwert angegeben wird und demzufolge die Lage des SF-Referenzsignals relativ zur Ausprägung der Peakdifferenzen zwischen beiden Schwingungsspektren besser dargestellt werden kann. Da die mit der SF-Referenzfrequenz assoziierte Amplitude des SF-Schwingungsspektrums in Lösung definitionsgemäß immer höher ist als die des Schwingungsspektrums bei Kontakt, werden für das Peak-Verhältnis Werte $\leq 100\%$ ermittelt.

Für den Fall, dass ein ungeeignetes Signal als SF-Referenzsignal gewählt wurde, äußert sich dies durch eine Fehlregulation der Sondenposition, die sich jedoch nicht immer sofort zeigt. Die Stabilität und Güte des gewählten SF-Referenzsignals kann letztlich erst im Verlauf der anschließenden Messung beurteilt werden.

5.2 Auswertung der Versuchsparameter der Scherkraftabstandsregulation

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit die für die SF-Regulation ausgewählte SF-Referenzfrequenz sowie die SF-Referenzamplitude stabiler SF-Signale von der Art des Substratmaterials und den Charakteristika der verwendeten Sonden abhängen. Es wurde davon ausgegangen, dass sich die Eigenschaften des Referenzsignals in Abhängigkeit dieser Parameter kategorisieren lassen. Abbildung 5.2 zeigt die drei untersuchten Variationen bzgl. Sondenart, -positionierung und der Orientierung der Piezoelemente für Anregung und Detektion des Messsignals relativ zueinander. In Abbildung 5.2a ist der Versuchsaufbau für schräg zur Probenoberfläche positionierte Kapillarsonden dargestellt, im Folgenden als ‚Sondenvariante A‘ bezeichnet, wie er zumeist im Rahmen der Versuche zur SOM verwendet wurde. Die Kapillarsonde ist hierbei in einem Winkel α von 40 bzw. meist 45° relativ zur Probenoberfläche positioniert. Das Piezoelement für die Anregung des SF-Signals wurde so fixiert, dass die Schwingung theoretisch parallel zur Probenoberfläche induziert wird (vgl. Abbildung 4.11b), das Piezoelement für die Detektion des resultierenden Antwortsignals im 90°-Winkel dazu. Abbildung 5.2b entspricht dem Standard-Versuchsaufbau einer SF-SECM-Messung mit einer Quarzglas-Pt-ME als Sonde, die in einem 90°-Winkel relativ zur Oberfläche positioniert ist. Sie wird im Folgenden als ‚Sondenvariante B‘ bezeichnet. Die Messspitze besitzt die Geomet-

rie einer runden Scheibenelektrode und ist parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet. Die Piezoelemente der SF-Regulation sind in einem Winkel von 45° relativ zueinander fixiert. In einer Variante dieses Versuchsaufbaus, im Folgenden als ‚Sondenvariante C‘ bezeichnet, wurde die Messspitze in einem Winkel von 30° relativ zur Probenoberfläche angeschliffen, sodass diese eine ovale Form besitzt und zwischen der aktiven Elektrodenfläche und dem Substrat ein künstlicher Abstand erzeugt wurde (Abbildung 5.2c). Somit ist die Fläche der Scherkraft-Wechselwirkungen zwischen Sonde und Substrat gegenüber der in Abbildung 5.2b beschriebenen Standardsituation stark reduziert.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Charakteristika des verwendeten stabilen SF-Referenzsignals von der Art des Substratmaterials sowie der Sondenvariante wurde ein Datensatz von 98 eigenen Messungen ausgewertet. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die Aufteilung der ausgewerteten SF-Messungen. Bezüglich der Substrate wurden folgende vier Kategorien unterschieden: 1.) Epoxidharz (Harz), 2.) Titandioxid mit adsorbiertem Farbstoff D35¹⁷⁸ (TiO₂), 3.) Fluor-Zinn-Oxid (FTO), Kunststoff oder Glas (Sonstige) und 4.) Gasdiffusionselektrode (GDE). Die in Klammern aufgeführten Begriffe für die Art der Substrate werden innerhalb dieses Kapitels fortwährend anstelle der ausgeschriebenen Varianten verwendet. Inwieweit die Werte für die SF-Referenzfrequenz und –amplitude mit experimentellen Parametern korrelieren bzw. für einen bestimmten Versuchsaufbau vorhergesagt werden können, wird im Rahmen der nachfolgenden zwei Unterkapitel behandelt, in denen die Diskussion für beide Variablen weitestgehend getrennt geführt wird.

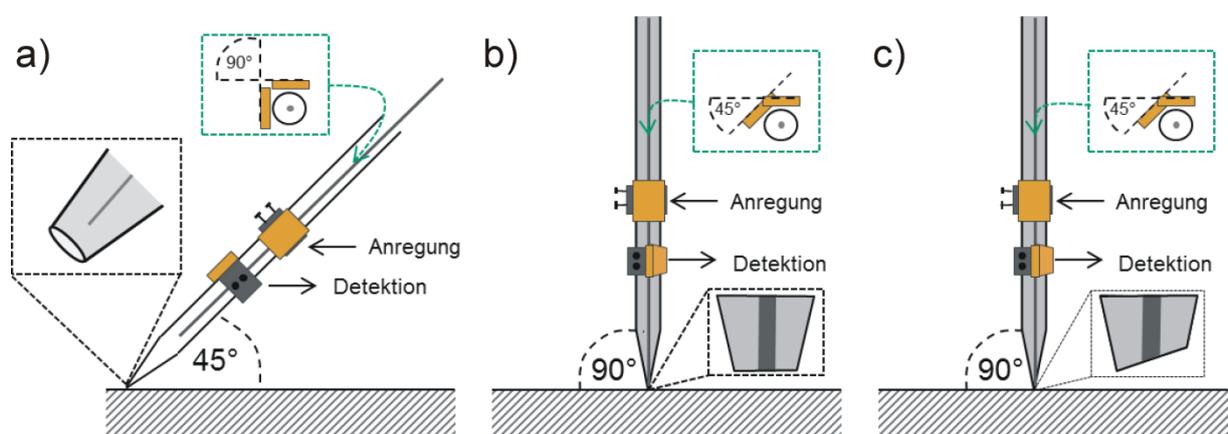


Abbildung 5.2: Variationen der Sondenart und -positionierung sowie der Orientierung der Piezoelemente für Anregung und Detektion bei der SF-Regulation. a) Winkel Sonde-Oberfläche: 45° , Winkel zwischen den Piezoelementen für Anregung und Detektion: 90° , Kapillarsonde; Sondenvariante A; b) Winkel Sonde-Oberfläche: 90° , Winkel zwischen den Piezoelementen für Anregung und Detektion: 45° , Quarzglas-ME (Pt); Sondenvariante B; c) Winkel Sonde-Oberfläche: 90° , Winkel zwischen den Piezoelementen für Anregung und Detektion: $40/45^\circ$, Quarzglas-ME (Pt), schräg angeschliffen (Winkel zur Horizontalen: 30°); Sondenvariante C.

Tabelle 5.1: Übersicht über die Art der ausgewerteten SF-Messungen, Einteilung nach Probenmaterial und Positionierung der Sonde. Unter dem Probenotyp ‚Sonstige‘ sind ein FTO-, ein Kunststoff- und zwei Glassubstrate zusammengefasst.

Probenotyp	Winkel Sonde/ Oberfläche	Winkel Piezo- Elemente	Sondenart/-positionierung (laut Abbildung 5.2)	Anzahl <i>n</i>
Harz	40/45 °	90°	a), Sondenvariante A	14
Harz	90°	45°	b), Sondenvariante B	13
TiO ₂	90°	45°	b), Sondenvariante B	30
Sonstige	90°	45°	b), Sondenvariante B	4
GDE	90°	45°	b), Sondenvariante B	9
GDE	90°	45°	c), Sondenvariante C	28

5.2.1 Korrelationen zwischen der Lage der Referenzfrequenz und den Parametern Sondenvariante und Substratmaterial

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Lage der SF-Referenzfrequenz und den experimentellen Bedingungen aufzudecken, wurde in Abbildung 5.3 die Gesamtheit aller erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und –amplituden aus den in Tabelle 5.1 zusammengefassten SF-gekoppelten Experimenten graphisch dargestellt. Die Daten wurden, unterteilt nach den in Abbildung 5.2 definierten Sondenvarianten A, B und C, farblich unterschiedlich markiert. Die Unterscheidung der Daten nach Verwendung von Kapillarsonden und Scheibenelektroden (Quarzglas-MEs) wurde im Rahmen dieser Untersuchungen vernachlässigt. Es zeigt sich, dass die SF-Referenzsignale insgesamt im Frequenzbereich zwischen 249 000 Hz und 570 000 Hz streuen, mit einer Konzentrierung der Werte zwischen 290 000 Hz und 420 000 Hz. Da die Anzahl *n* durchgeführter Experimente limitiert ist, kann aus der Kumulation der SF-Referenzfrequenzen in diesem Frequenzbereich jedoch nicht geschlossen werden, dass dieser grundsätzlich zur Durchführung von SF-gekoppelten Experimenten besonders geeignet sei. Die SF-Referenzamplituden liegen im überwiegenden Teil der Messungen bei Werten >70% des Schwingungssignals in Lösung, was sich, wie in den Erläuterungen zu Abbildung 5.1 ausgeführt, vorrangig in der relativen Ausprägung des entsprechenden Schwingungssignals bei mechanischem Kontakt begründet. Weitere Analysen zur Lage der SF-Referenzamplituden sind Inhalt von Kapitel 5.2.2.

In der Unterscheidung der SF-Referenzfrequenzen nach der Sondenvariante wurde für Sondenvariante A und die erfolgreich verwendeten SF-Referenzsignale eine Verteilung zwischen 344 253 Hz und 568 250 Hz verzeichnet. Für Experimente mit Sondenvariante B wurde ein Frequenzbereich von 294 037 Hz und 506 216 Hz verzeichnet und für Sondenvariante C 249 624 Hz bis 527 495 Hz. Die Werte für erfolgreich verwendete SF-Referenzfrequenzen weisen somit für alle drei Varianten große Überschneidungsbereiche auf. Bei Betrachtung der Werte kann angenommen werden, dass sich folgender Trend der Werte der SF-Referenzfrequenzen abzeichnet: Sondenvariante A > Sondenvariante B > Sondenvariante C. Um diesen angenommenen Trend zu quantifizieren, wurde für alle drei Sondenvarianten der Median der jeweiligen SF-Referenzfrequenzen gebildet, welcher Tabelle 5.2 entnommen werden kann.

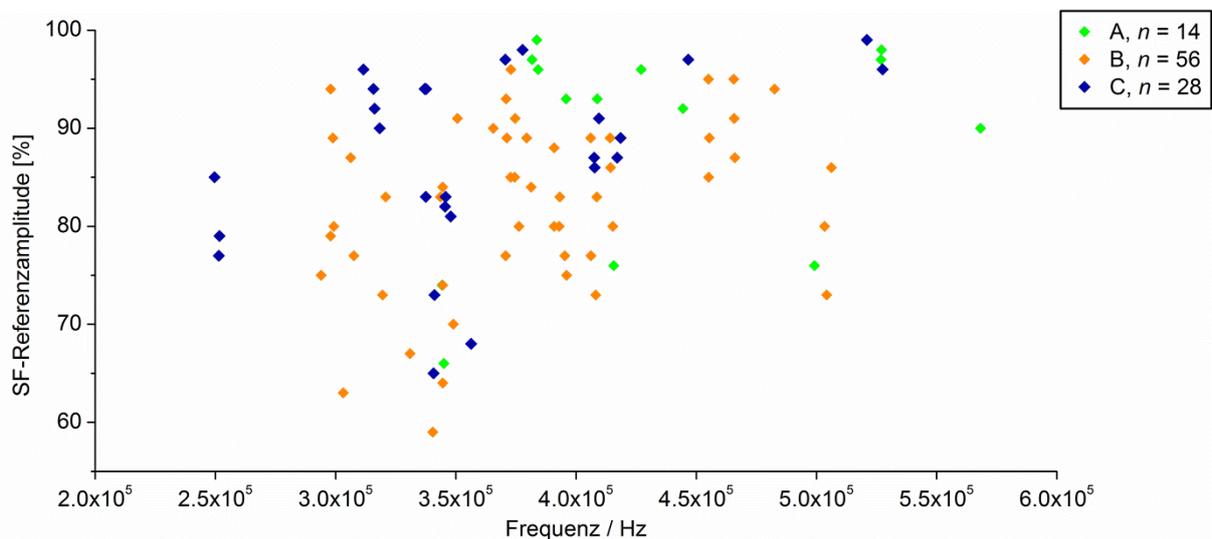


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und –amplituden a) bei einem Oberflächen-Sondenwinkel von 40-45°, Sondenvariante A; b) bei einem Oberflächen-Sondenwinkel von 90° und parallel zur Oberfläche angeschliffener Sonde, Sondenvariante B; c) einem Oberflächen-Sondenwinkel von 90° und schräg zur Oberfläche angeschliffener Sonde, Sondenvariante C.

Tabelle 5.2: Median erfolgreich verwendeter SF-Referenzfrequenzen in Abhängigkeit von der Sondenvariante.

Sondenvariante	Median SF-Referenzfrequenz [Hz]
Sondenvariante A	412 237
Sondenvariante B	373 687
Sondenvariante C	343 313

Wie die Ergebnisse der Bestimmung der Mediane zeigen, ist dieser für Sondenvariante A mit 412 237 Hz gegenüber Sondenvariante B mit 373 687 Hz um knapp 40 000 Hz zu höheren

Frequenzen verschoben. Der Median von Sondenvariante C liegt mit 343 313 Hz wiederum um ca. 30 000 Hz niedriger als der Median von Sondenvariante B. Unter der Annahme, dass dieser Trend für Experimente mit den unterschiedlichen Sondenvarianten annähernd repräsentativ ist, scheint z.B. die räumliche Dimension der Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat bei Betrachtung aller drei Sondenvarianten zunächst keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage geeigneter SF-Referenzfrequenzen zu besitzen, da der Median der SF-Referenzfrequenzen für Sondenvariante B zwischen dem der beiden anderen Sondenvarianten liegt, welche eine ähnliche Wechselwirkungsfläche zwischen Sonde und Substrat aufweisen. Es ist jedoch zu beachten, dass sich alle drei Sondenvarianten in mindestens einer Eigenschaft von den anderen unterscheiden. Sondenvariante A und C weisen, wie bereits erwähnt, ähnlich große Kontaktflächen zwischen Sonde und Substrat auf, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Parameter Sonden-Substratwinkel und Winkel zwischen den Piezoelementen für Anregung und Detektion des SF-Referenzsignals. Sondenvariante B und C sind bezüglich der beiden letztgenannten Eigenschaften analog zueinander, unterscheiden sich jedoch erheblich hinsichtlich der Dimension der Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat. Die Eigenschaften der Sondenvarianten sind in Tabelle 5.3 zur Übersicht zusammengefasst, Gemeinsamkeiten bzw. Analogien wurden mit einem x gekennzeichnet.

Tabelle 5.3: Übersicht der Unterschiede und Analogien (gekennzeichnet mit x) der unterschiedlichen Sondenvarianten.

	Sondenvariante A (412 237 Hz)	Sondenvariante B (373 687 Hz)	Sondenvariante C (343 313 Hz)
Dimension Kontaktfläche	x		x
Winkel Sonde-Substrat		x	x
Winkel Piezoelemente		x	x

Die Auswertung des Vergleichs der Dimension der Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat für Sondenvariante B und C ergibt somit, dass die Verringerung der Kontaktfläche eine Verschiebung geeigneter SF-Referenzfrequenzen hin zu niedrigeren Werten bewirkt. Werden anschließend die Mediane der SF-Referenzfrequenzen von Sondenvariante A und C, welche eine ähnlich große Kontaktfläche mit dem Substrat aufweisen, miteinander verglichen, zeigt sich, dass die in Abbildung 5.2 beschriebene Veränderung des Winkels zwischen Sonde und Substrat sowie des Winkels zwischen den Piezoelementen für Anregung und Detektion selbst eine Verschiebung geeigneter SF-Referenzfrequenzen hin zu höheren Frequenzen verursacht.

Aufgrund der starken Streuung der Messwerte ist jedoch sehr fraglich, inwieweit eine Korrelation der SF-Referenzfrequenzen und der verwendeten Sondenvariante überhaupt postuliert werden kann. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die Ergebnisse aufgrund der verhältnismäßig geringen Datenmenge vermutlich nur eingeschränkt repräsentativ für größere Datensätze sind.

Ungeachtet der Zuverlässigkeit der Daten und der darauf basierenden Interpretation dürfte es angesichts des großen Überschneidungsbereiches der SF-Referenzfrequenzen für die drei Sondentypen aus experimenteller Sicht unmöglich sein, die Lage einer potentiell verwendbaren SF-Referenzfrequenz vor Versuchsbeginn allein anhand der eingesetzten Sondenvariante abzuschätzen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde anschließend überprüft, inwieweit die Werte erfolgreich verwendeter SF-Referenzfrequenzen durch die Art des Substratmaterials beeinflusst werden. Da die Experimente unter Verwendung von Sondenvariante A und C jeweils nur an einem Substrattyp (Epoxidharz bzw. Gasdiffusionselektrode) durchgeführt wurden, wurden zur Beantwortung dieser Fragestellung lediglich die zur Sondenvariante B erhobenen Daten ausgewertet. Abbildung 5.4 zeigt die Lage der verwendeten SF-Referenzfrequenzen in Abhängigkeit vom untersuchten Substrattyp. Hierzu wurden die bereits in Tabelle 5.1 definierten 4 Substrattypen unterschieden: a) Harz ($n = 13$); b) TiO_2 ($n = 30$); c) Sonstige (Sonst., $n = 4$); d) GDE ($n = 9$).

Wie in der graphischen Darstellung in Abbildung 5.4 veranschaulicht, streuen die innerhalb der SF-gekoppelten Experimente erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen für Messungen an Harzsubstraten und TiO_2 stark. Für Harz liegen die Signale zwischen 343 612 Hz und 506 216 Hz, für TiO_2 wurde der Frequenzbereich zwischen 294 037 Hz und 504 258 Hz verzeichnet. Innerhalb der Kategorien Sonstige und GDE scheint die Verteilung der SF-Referenzfrequenzen mit 306 287 Hz bis 340 479 Hz für Sonstige und 297 927 Hz bis 320 844 Hz für GDE-Substrate verhältnismäßig begrenzt zu sein, jedoch ist die Anzahl durchgeführter Experimente für diese Substrate mit weniger als 10 Messungen gering. Es kann demzufolge angenommen werden, dass für eine größere Anzahl an Experimenten möglicherweise auch eine größere Streuung zu beobachten wäre.

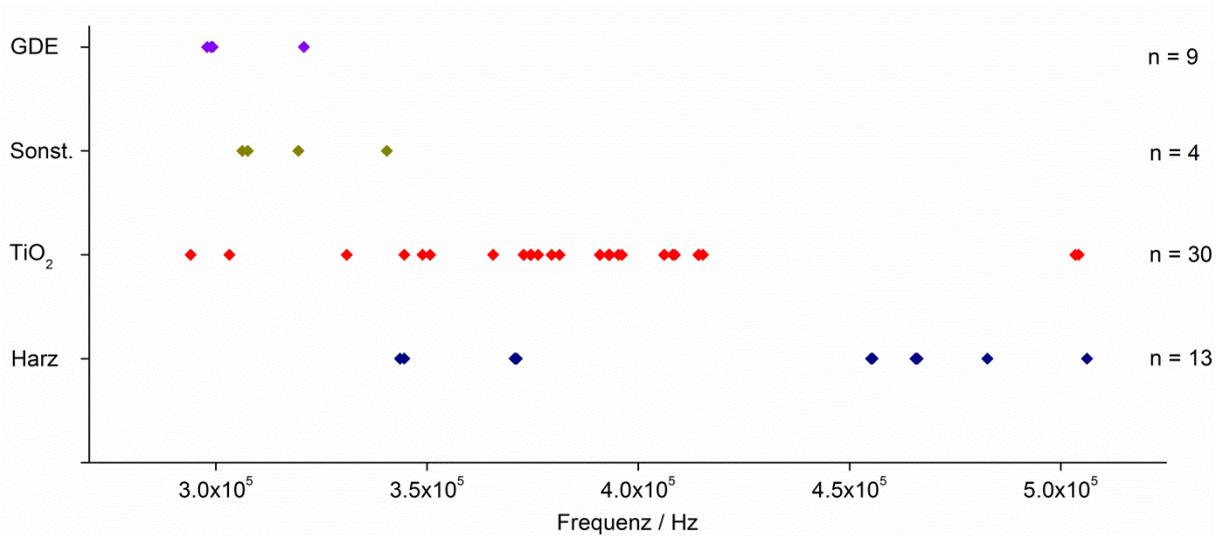


Abbildung 5.4: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten unter Verwendung von Sondenvariante B erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen, unterschieden nach Art des Substratmaterials.

Für alle vier Probentypen wurden die Mediane der verzeichneten SF-Referenzfrequenzen ermittelt und in Tabelle 5.4 zusammengefasst, wobei davon auszugehen ist, dass der Median für den Substrattyp Sonstige mit n=4 Messungen keine Aussagekraft besitzt, weshalb dieser nur zu Übersichtszwecken als eingeklammerter Wert aufgeführt ist.

Tabelle 5.4: Median erfolgreich verwendeter SF-Referenzfrequenzen in Abhängigkeit des Substrattyps für Messungen mit Sondenvariante B.

Probentyp	Median SF-Referenzfrequenz [Hz]
Harz	455 166
TiO ₂	386 123
Sonstige	(313 548)
GDE	298 866

Die Mediane der SF-Referenzfrequenzen unterscheiden sich mit 455 166 Hz für Harzsubstrate, 386 123 Hz für TiO₂ und 298 866 Hz für GDE-Substrate deutlich voneinander. Aufgrund der starken Streuung der Werte, insbesondere im Fall der Substrate Harz und TiO₂, ist jedoch analog zur untersuchten Korrelation von SF-Referenzfrequenz und Sondenvariante auch hier fraglich, inwieweit die Lage der SF-Referenzfrequenz und der experimentelle Parameter Substratmaterial aufeinander bezogen werden können.

Im Unterschied zu der Schwierigkeit, der Sondenvariante oder dem Substrattyp einen spezifischen Frequenzbereich zuzuordnen zu können, wurde im Verlauf der Messungen beobachtet,

dass die Lage der erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen vergleichsweise wenig variierte, wenn am Versuchsaufbau keinerlei Veränderungen in Form von Korrekturen der mechanischen und elektrischen Kontakte an der Sonde durchgeführt wurden. Naturgemäß ist die Durchführung SF-gekoppelter Experimente sehr störanfällig. Dies betrifft insbesondere die Stabilität der elektrischen Kontakte zwischen den an der Sonde fixierten Piezoelementen und der Anregungs-/Detektionseinheit, sodass diese des Öfteren erneuert werden müssen. Des Weiteren werden auch die mechanischen Kontakte zwischen den Piezoelementen und den Sonden regelmäßig erneuert, wenn die Sonde z.B. frisch poliert und hierfür dem Versuchsaufbau entnommen werden muss. Im Zuge der Experimente wurde es für einen Großteil an Messungen verzeichnet, wenn elektrische oder mechanische Kontakte korrigiert wurden. Um diesen zunächst subjektiv wahrgenommenen Zusammenhang zwischen der Lage erfolgreich verwendeter SF-Referenzfrequenzen und der Erneuerung der mechanischen und elektrischen Kontakte zu überprüfen, wurde die Korrektur der Kontakte, im Folgenden auch als ‚minimale Veränderungen des Versuchsaufbaus‘ bezeichnet, als zusätzlicher Parameter in die Auswertung der Daten aufgenommen. Die auf diese Weise einander zuzuordnenden Experimente wurden in den folgenden graphischen Darstellungen durch gleiche Symbole und gleiche Buchstaben gekennzeichnet. Zur Übersicht wurden die Daten unterhalb der entsprechenden Abbildungen zusätzlich tabellarisch aufgeführt. Die Diskussion und Interpretation der Ergebnisse erfolgt anschließend gesammelt für alle Datensätze.

Abbildung 5.5 zeigt die graphische Auftragung für Sondenvariante A und das Substrat Harz, Tabelle 5.5 die tabellarische Auflistung der Daten. Analog hierzu sind die Ergebnisse für Sondenvariante B und die verschiedenen Substrate in Abbildung 5.6, Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8 sowie Tabelle 5.6, Tabelle 5.7 und Tabelle 5.8 gezeigt. Die Ergebnisse für Sondenvariante C und das GDE-Substrat sind in Abbildung 5.9 und Tabelle 5.9 dargestellt. Die Daten für Sondenvariante B und die Substrate der Kategorie Sonstige sind aufgrund der geringen Datenmenge nicht in entsprechender Weise ausgewertet worden.

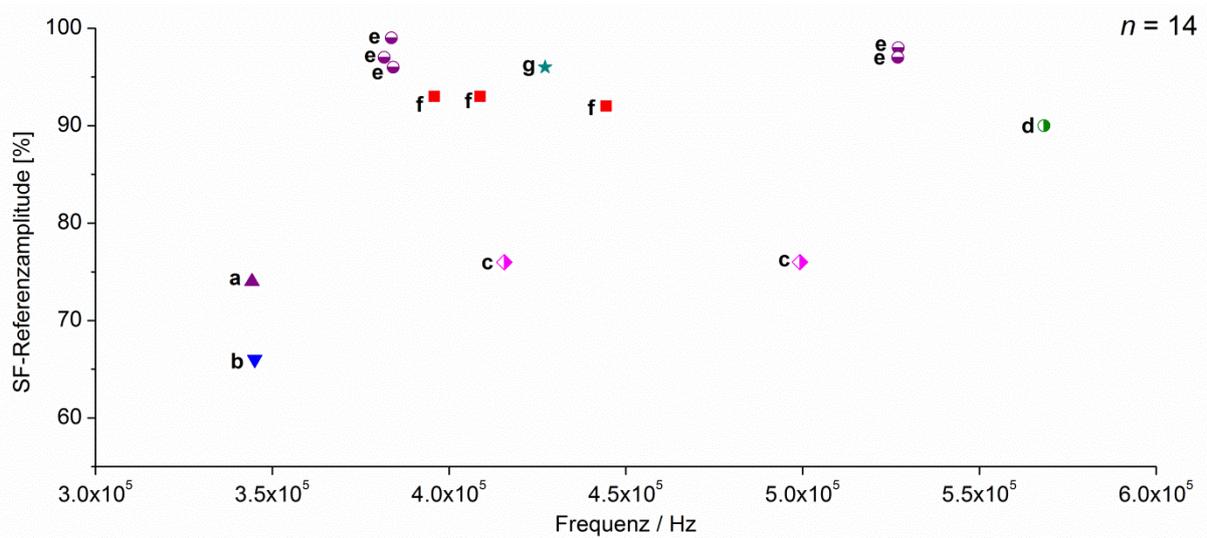


Abbildung 5.5: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante A am Substrat Harz. Messungen, zwischen denen die Kontaktierungen nicht erneuert wurden, sind mit dem gleichen Symbol und Buchstaben markiert.

Tabelle 5.5: Tabellarische Auflistung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante A am Substrat Harz gemäß Abbildung 5.5.

SF-Referenzfrequenz [Hz]	SF-Referenzamplitude [%]	Buchstabe
444 462	92	f
408 821	93	f
395 875	93	f
344 253	74	a
345 044	66	b
499 247	76	c
415 653	76	c
427 152	96	g
384 219	96	e
383 706	99	e
381 682	97	e
527 055	98	e
526 911	97	e
568 250	90	d

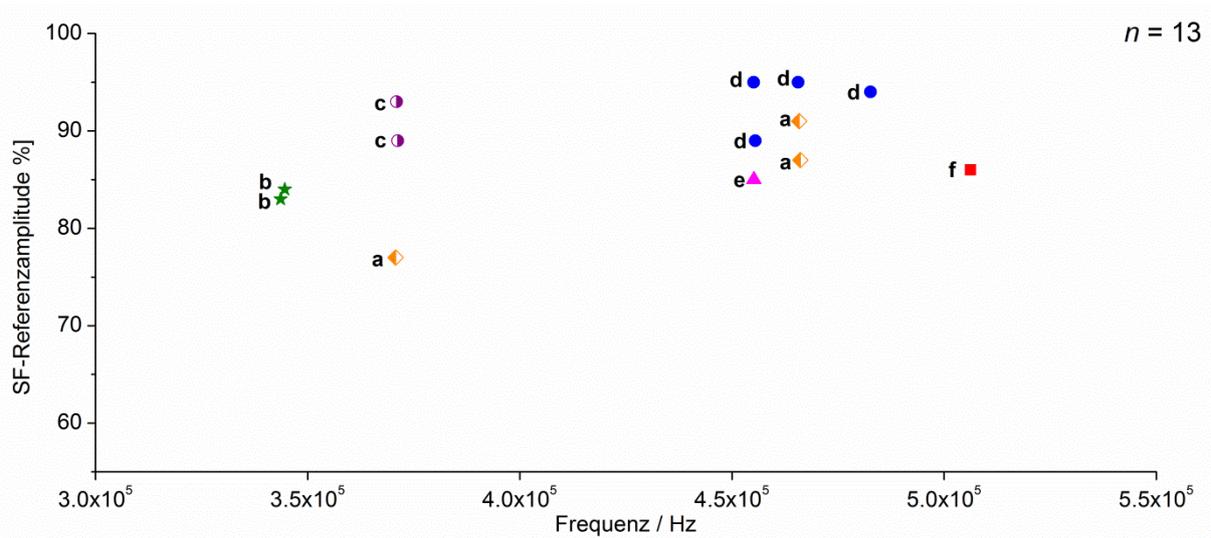


Abbildung 5.6: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat Epoxidharz. Messungen, zwischen denen die Kontaktierungen nicht erneuert wurden, sind mit dem gleichen Symbol und Buchstaben markiert.

Tabelle 5.6: Tabellarische Auflistung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat Harz gemäß Abbildung 5.6.

SF-Referenzfrequenz [Hz]	SF-Referenzamplitude [%]	Buchstabe
506 216	86	f
465 610	95	d
455 118	95	d
455 463	89	d
482 639	94	d
455 166	85	e
343 612	83	b
344 592	84	b
371 225	89	c
370 971	93	c
370 722	77	a
465 845	91	a
466 109	87	a

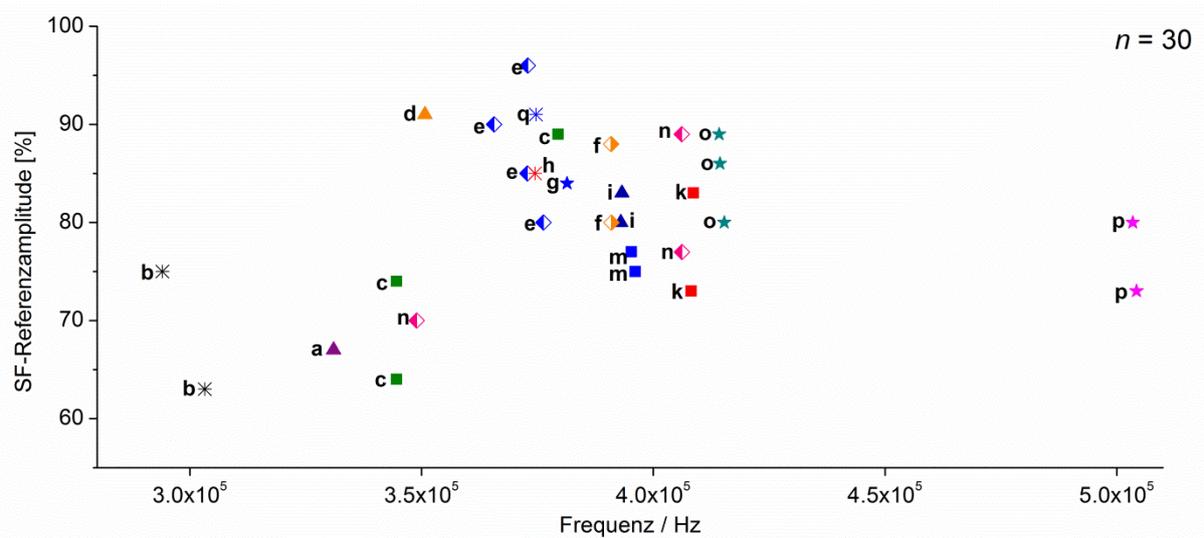


Abbildung 5.7: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat TiO₂. Messungen, zwischen denen die Kontaktierungen nicht erneuert wurden, sind mit dem gleichen Symbol und Buchstaben markiert.

Tabelle 5.7: Tabellarische Auflistung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat TiO₂ gemäß Abbildung 5.7.

SF-Referenzfrequenz [Hz]	SF-Referenzamplitude [%]	Buchstabe
408 164	73	k
408 662	83	k
395 294	77	m
396 126	75	m
379 470	89	c
344 606	64	c
344 606	74	c
330 978	67	a
393 234	83	i
392 985	80	i
350 710	91	d
390 885	88	f
390 953	80	f
372 827	85	e
372 906	96	e
376 279	80	e
365 632	90	e
406 171	77	n
406 114	89	n
348 936	70	n
381 360	84	g
415 309	80	o
414 382	86	o
414 210	89	o
503 461	80	p
504 258	73	p
303 205	63	b
294 037	75	b
374 468	85	h
374 658	91	q

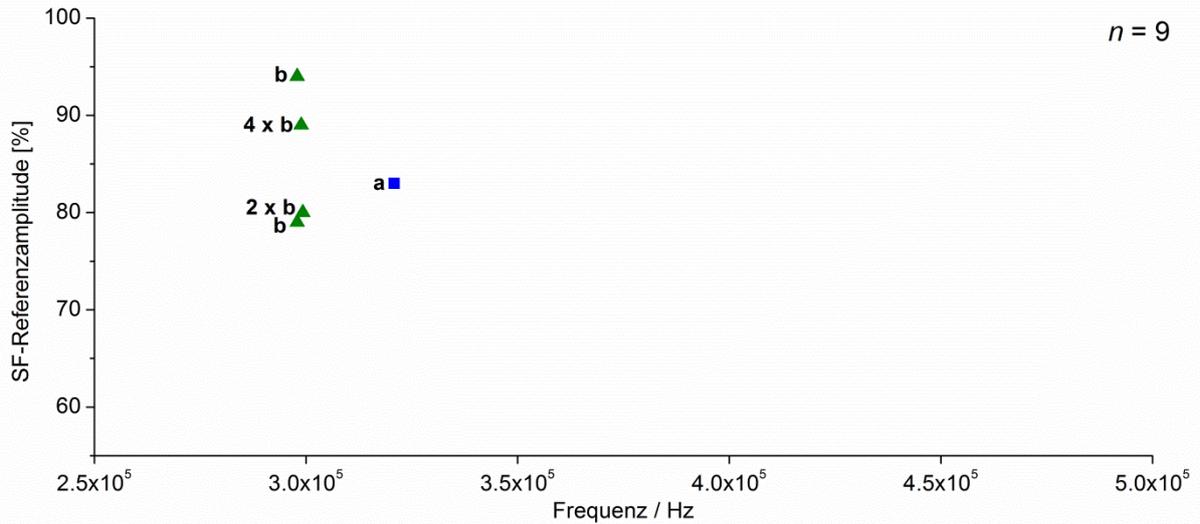


Abbildung 5.8: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat GDE. Messungen, zwischen denen die Kontaktierungen nicht erneuert wurden, sind mit dem gleichen Symbol und Buchstaben markiert.

Tabelle 5.8: Tabellarische Auflistung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante B am Substrat GDE gemäß Abbildung 5.8.

SF-Referenzfrequenz [Hz]	SF-Referenzamplitude [%]	Buchstabe
320 844	83	a
297 927	94	b
297 927	79	b
298 866	89	b
299 245	80	b
299 245	80	b

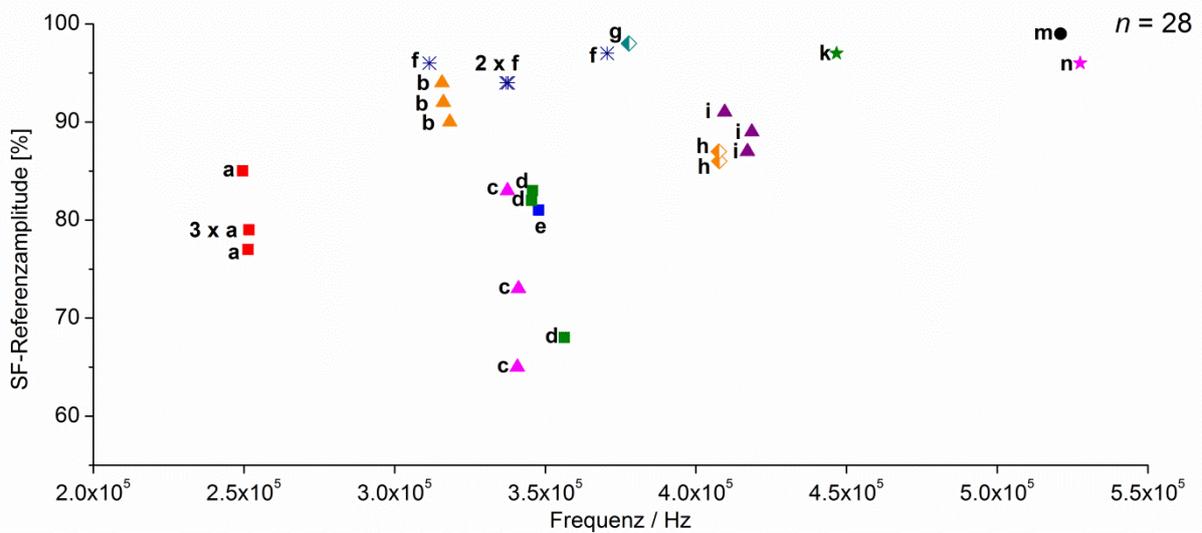


Abbildung 5.9: Graphische Darstellung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante C am Substrat GDE. Messungen, zwischen denen die Kontaktierungen nicht erneuert wurden, sind mit dem gleichen Symbol und Buchstaben markiert.

Tabelle 5.9: Tabellarische Auflistung aller innerhalb von SF-gekoppelten Experimenten erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenzen und -amplituden unter Verwendung von Sondenvariante C am Substrat GDE gemäß Abbildung 5.9.

SF-Referenzfrequenz [Hz]	SF-Referenzamplitude [%]	Buchstabe
249 624	85	a
251 719	79	a
251 719	79	a
251 719	79	a
251 419	77	a
347 862	81	e
345 777	83	d
345 512	82	d
356 380	68	d
337 492	83	c
341 114	73	c
340 746	65	c
417 101	87	i
409 511	91	i
418 534	89	i
315 731	94	b
316 188	92	b
318 325	90	b
407 720	86	h
407 566	87	h
377 739	98	g
521 009	99	m
446 675	97	k
527 495	96	n
337 063	94	f
337 671	94	f
370 581	97	f
311 561	96	f

Die Begutachtung der Verteilung SF-Referenzfrequenzen zeigt über alle Kombinationen aus Sondenvariante und Substrattyp hinweg deutlich, dass die Lage der erfolgreich verwendeten

SF-Referenzfrequenzen häufig wenig variiert, wenn die mechanischen und elektrischen Kontakte zwischen der Sonde und den Piezoelementen bzw. der Anregungs- und Detektionseinheit nicht verändert werden. Dies zeigt sich besonders an den mit *o* bezeichneten Datenpunkten in Abbildung 5.7 (Sondenvariante B, TiO₂), *b* in Abbildung 5.8 (Sondenvariante B, GDE) sowie *a*, *b*, *c*, *d* und *i* in Abbildung 5.9 (Sondenvariante C, GDE). Die SF-Referenzfrequenz wäre somit spezifisch für den individuellen Versuchsaufbau des entsprechenden Experiments, in welchem vermutlich der exakt identischen Verschraubung und Orientierung der Piezoelemente aus Anregung und Detektion der SF-Referenzfrequenz eine besondere Bedeutung zukommt. Gestützt wird diese Annahme durch den subjektiven Eindruck, dass sich die Lage und Ausprägung des SF-Referenzsignals im Verlauf solcher Experimente mitunter über Tage kaum ändert.

Dieser Theorie gegenüber stehen Beispiele wie u.a. die mit *f* gekennzeichneten Datenpunkte in Abbildung 5.5, Datenpunkte *d* in Abbildung 5.6 und Datenpunkte *f* in Abbildung 5.9, die eine deutliche Verschiebung der SF-Referenzfrequenz trotz scheinbar identischer Versuchsanordnung zeigen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die zahlreichen möglichen Umgebungsvariablen des Versuchsaufbaus die Lage der SF-Referenzfrequenz ebenfalls beeinflussen und zu einer Veränderung des Schwingungsverhaltens der SF-Einheit führen. Zu diesen Umgebungsvariablen zählen Temperatur, Luftdruck, das Frequenzspektrum der Umwelt inkl. weiterer Messgeräte in der Nähe des Versuchsaufbaus, und viele weitere. Darüber hinaus ist auch die Festigkeit der Verschraubung der Piezoelemente an der Sonde eine mögliche Variable, hier wäre eine Lockerung der mechanischen sowie evtl. auch elektrischen Kontakte durch Korrosion über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis Tagen durchaus zu erwägen. Es ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Füllhöhe des Elektrolyten in der Messzelle geringen Schwankungen durch Verdunstung unterliegt. Als Indiz dafür, dass einzelne Umgebungsfaktoren die Lage der SF-Referenzfrequenzen bei ansonsten identischer Versuchsanordnung beeinflussen, können die mit *e* bezeichneten Datenpunkte in Abbildung 5.5 interpretiert werden. Die Lage der SF-Referenzfrequenzen verteilt sich hier nahezu exakt auf zwei verschiedene Wertebereiche um 383 000 Hz und 527 000 Hz. Dies legt die Annahme nahe, dass sich innerhalb der Versuchsreihe eine äußere Variable geändert und die Frequenzverschiebung verursacht hat, bei ansonsten gleich bleibenden und stabilitätssichernden weiteren Parametern.

Es kann somit festgehalten werden, dass auf Basis der bislang diskutierten Ergebnisse kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Lage und Qualität erfolgreich verwendeter SF-Referenzfrequenzen und den Parametern Sondenvariante bzw. Substratmaterial hergestellt

werden kann. Minimale Modifizierungen an den mechanischen und elektrischen Kontakten sowie Umgebungsvariablen scheinen die Lage und Qualität der SF-Referenzsignale hingegen stark zu beeinflussen.

Um zu evaluieren, ob dennoch ein Zusammenhang zwischen dem Substratmaterial und der Verteilung der SF-Referenzfrequenzen besteht, wurden Versuche unter Verwendung von Sondenvariante B durchgeführt, bei denen zwei unterschiedliche Materialien in derselben Messzelle eingespannt wurden und zunächst ein stabiles SF-Referenzsignal auf Material 1 ermittelt wurde, anschließend ein SF-Referenzsignal an Material 2, ohne dass der Versuchsaufbau in irgendeiner Weise modifiziert wurde. Abbildung 5.10 zeigt zwei Beispiele solcher Experimente für die Übergänge von FTO zu Glas sowie von Kunststoff zu einer GDE.

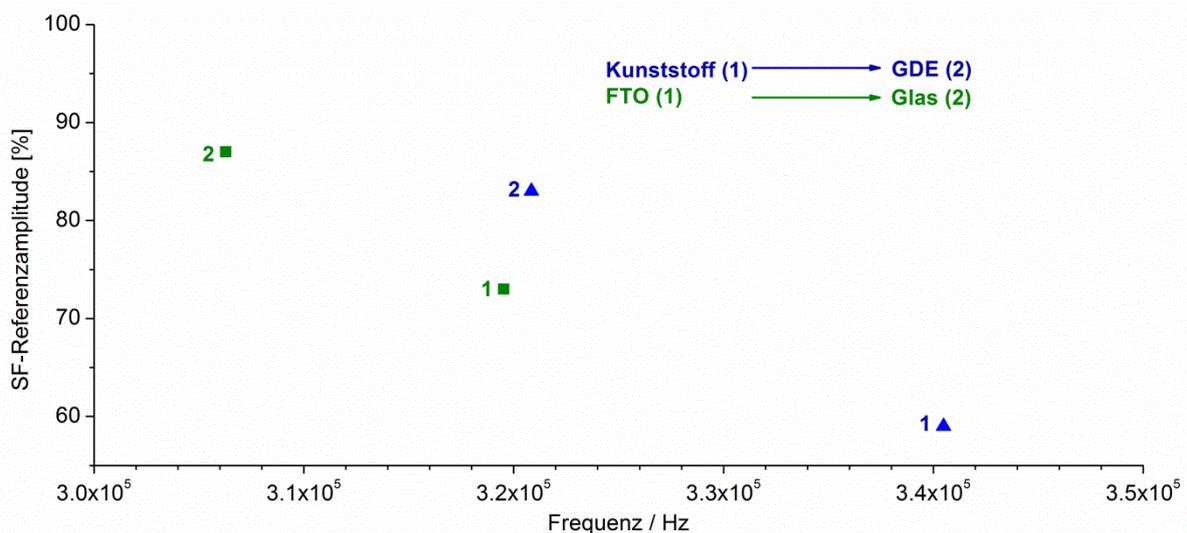


Abbildung 5.10: Graphische Darstellung der Verschiebung der verwendeten SF-Referenzfrequenz unter Verwendung von Sondenvariante B bei Materialwechsel. Substratwechsel von FTO zu Glas grün markiert, von Kunststoff zur GDE blau.

Wie anhand der in Abbildung 5.10 dargestellten Ergebnisse zu erkennen, ist die SF-Referenzfrequenz am Substrat FTO mit 319532 Hz um ca. 13000 Hz gegenüber der SF-Referenzfrequenz am Substrat Glas mit 306287 Hz verschoben. Für den Übergang von Kunststoff (340479 Hz) zur GDE (320844 Hz) beträgt der Wert der Frequenzverschiebung ca. 20000 Hz. Die Art des Substratmaterials scheint die Lage des SF-Referenzsignals demzufolge zu beeinflussen, wobei der resultierende Effekt im Vergleich zu den weiteren bereits diskutierten Einflussgrößen als vergleichsweise gering einzuschätzen ist. Für eine Sicherung dieses Ergebnisses müsste eine größere Menge an Daten bzgl. heterogener Substrate erhoben werden, dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch leider nicht durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu der mitunter weitestgehend stabilen Lage der SF-Referenzfrequenz unterliegt die gewählte SF-Referenzamplitude mitunter deutlich höheren Schwankungen, wie anhand der Datenpunkte *b* in Abbildung 5.8 oder *c* in Abbildung 5.9 abzulesen ist. Trotz nahezu identischer Werte für die SF-Referenzfrequenz unterscheiden sich die Werte für die SF-Referenzamplitude hier um 15 bzw. 18 %. Da die SF-Referenzamplitude auf Basis der Peak-Verhältnisse der SF-Schwingungsspektren ohne und mit mechanischem Kontakt zwischen Sondenspitze und Substratoberfläche gewählt wird, kann eine Bewertung der Verteilung der SF-Referenzamplituden nur gekoppelt mit der Ausprägung der Peak-Verhältnisse erfolgen und wird im folgenden Unterkapitel vorgenommen.

5.2.2 Korrelationen zwischen der Referenzamplitude, dem Peak-Verhältnis, der Lage der Referenzfrequenz und den experimentellen Parametern Sondenvariante und Substratmaterial

Wie bereits in den Erläuterungen zu Abbildung 5.1 ausgeführt, wird der Wert der SF-Referenzamplitude auf Basis des mit der SF-Referenzfrequenz assoziierten Peak-Verhältnisses auf einen Wert mittig zu den Amplitudendifferenzen der SF-Schwingungsspektren ohne Kontakt (*I*) und bei leichtem mechanischem Kontakt zwischen Sonde und Substrat (*I_K*) festgelegt. Die Korrelation der Werte für die SF-Referenzamplitude und das Peak-Verhältnis ist somit über den Zusammenhang

$$SF - \text{Referenzamplitude} [\%] = 100 - \frac{I - I_K}{2} = \text{Peakverhältnis} + \frac{I - I_K}{2} \quad (12)$$

gegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Zusammenhang aufgrund der nach optischer Beurteilung festgelegten SF-Referenzamplitude nur näherungsweise gilt.

Da die Ausprägung des SF-Referenzsignals gegenüber dem Grundrauschen durch das Peak-Verhältnis wiedergegeben wird und der Wert der SF-Referenzamplitude unmittelbar mit diesem zusammenhängt, wird das Peak-Verhältnis für die folgenden Auswertungen zu Korrelationen beider Variablen mit weiteren experimentellen Parametern verwendet. Gemäß der Definition des Peak-Verhältnisses (Gleichung 11) entsprechen geringe Werte einer hohen Ausprägung des Signals gegenüber dem Rauschen, also einem guten S/N-Verhältnis. Da die Aufzeichnung der SF-Schwingungsspektren erst zu einem weiter fortgeschrittenen Stadium dieser Arbeit systematisch verfolgt wurde, liegt für die Auswertung der Peakverhältnisse nur ein gegenüber den vorangegangenen Untersuchungen reduzierter Datensatz von $n = 60$ Messun-

gen vor. Tabelle 5.10 zeigt eine Übersicht über die Aufteilung der ausgewerteten SF-Messungen.

Tabelle 5.10: Übersicht über die Aufteilung der im Rahmen von Kapitel 4.7.2 ausgewerteten SF-Messungen.

Probentyp	Winkel Sonde/ Oberfläche	Winkel Piezo- Elemente	Sondenart/-positionierung (laut Abbildung 5.2)	Anzahl <i>n</i>
Harz	40/45 °	90°	a), Sondenvariante A	9
TiO ₂	90°	45°	b), Sondenvariante B	13
Sonstige	90°	45°	b), Sondenvariante B	1
GDE	90°	45°	b), Sondenvariante B	9
GDE	90°	45°	c), Sondenvariante C	28

Analog zum Vorgehen in Kapitel 5.2.1 wurden in Abbildung 5.11 die Peak-Verhältnisse aller Messungen in Abhängigkeit von der SF-Referenzfrequenz aufgetragen.

Wie der graphischen Darstellung in Abbildung 5.11 zu entnehmen, variieren die für die Peak-Verhältnisse ermittelten Werte über den gesamten Wertebereich. Auch die Randbereiche > 90% und < 10% sind durch einige Datenpunkte repräsentiert, wobei die Anzahl an Werten > 90% im Vergleich deutlich größer ist. Dieses Ergebnis bedeutet, dass auch im Fall von gegenüber dem Rauschen mäßig ausgeprägten SF-Referenzsignalen zahlreiche erfolgreiche SF-gekoppelte Experimente durchgeführt werden konnten, ein geringes S/N-Verhältnis somit kein Ausschlusskriterium darstellt. Bei Betrachtung der Werteverteilung über den Frequenzbereich fällt auf, dass die ermittelten Peak-Verhältnisse im Bereich höherer Frequenzen höhere Werte aufweisen, während Datenpaare mit einem niedrigen Peak-Verhältnis, also einem deutlicher gegenüber dem Grundrauschen ausgeprägten SF-Referenzsignal, vorwiegend im niederfrequenten Bereich zu finden sind. Unterteilt man das Frequenzspektrum in die zwei Bereiche < 400 000 Hz und > 400 000 Hz, so liegt für Frequenzen > 400 000 Hz kein einziger Wert unterhalb von 30 %, für den Frequenzbereich < 400 000 Hz liegen 12 Datenpunkte vor.

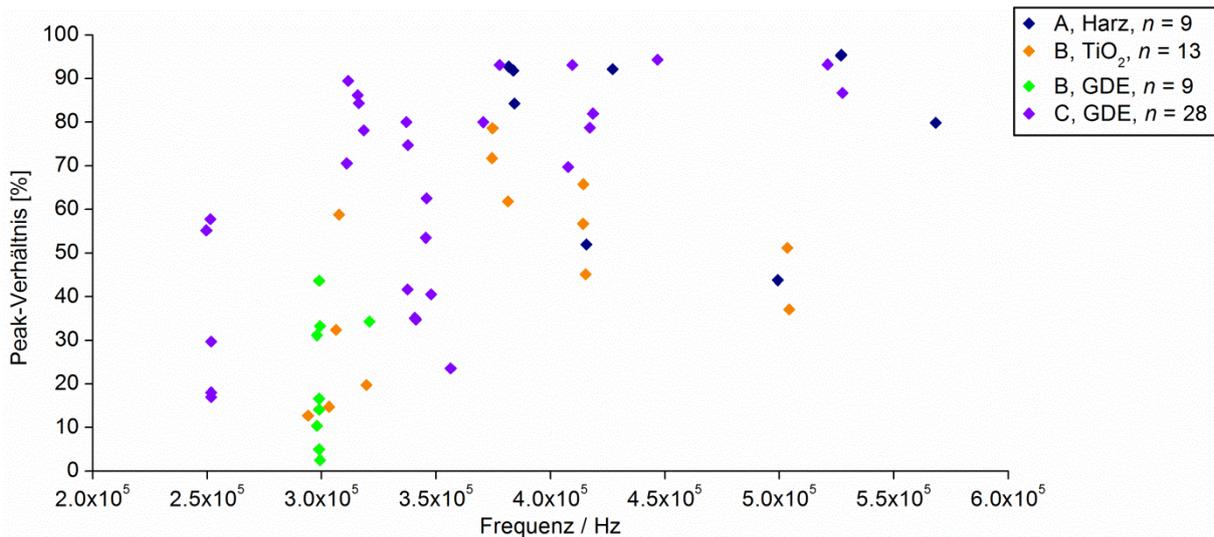


Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der für die Gesamtheit aller in Tabelle 5.10 aufgeführten Messungen ermittelten Peak-Verhältnisse, unterteilt in vier Kategorien, in Abhängigkeit von der SF-Referenzfrequenz. Kategorie 1: Sondenvariante A und das Substrat Harz (dunkelblau), Kategorie 2: Sondenvariante B und Substrat TiO₂ (orange), Kategorie 3: Sondenvariante B und GDE-Substrat (grün), Kategorie 4: Sondenvariante C und GDE-Substrat (violett).

Um zu untersuchen, inwieweit die Werte der Peak-Verhältnisse in Zusammenhang mit den Parametern Sondenvariante und Substratmaterial stehen, wurden vier verschiedene Kategorien definiert und die entsprechenden Daten in Abbildung 5.11 farblich unterschiedlich markiert. Sondenvariante A und das Harz-Substrat bilden hierbei eine Kategorie, Sondenvariante B und das Substrat TiO₂ die zweite. Außerdem wurde nach Sondenvariante B und dem GDE-Substrat sowie selbigem Substrat und Sondenvariante C unterschieden. Aufgrund der Tatsache, dass für die mit Sondenvariante B durchgeführten Experimente im Gegensatz zu den Auswertungen in Kapitel 5.2.1 nur Datensätze für zwei unterschiedliche Substrate vorliegen, wurde auf eine gesonderte Auftragung der Werte in Abhängigkeit der Sondenvariante verzichtet. Die Kategorie Sondenvariante B und Substrat Sonstige wurde als Einzelmessung nicht in die Auswertung aufgenommen.

Die erhobenen Daten zeigen, dass die für Sondenvariante A und das Harzsubstrat ermittelten Peak-Verhältnisse (dunkelblau) durchgängig oberhalb von 40 % liegen und sich bis in den Bereich > 90% verteilen. Im Gegensatz dazu liegen die Peak-Verhältnisse für Sondenvariante B und das Substrat TiO₂ (orange) gleichmäßig verteilt zwischen 12 und 79 %. Die Daten für Sondenvariante B und das Substrat GDE (grün) weisen mit Werten zwischen 2 und 44 % eine besonders auffällige Verteilung der Peakverhältnisse auf. Die Werteverteilung für Sondenvariante C und das GDE-Substrat (violett) wiederum zeigt mit 16-94 % eine beachtlich große Variabilität.

Im Vergleich der den vier Messtypen zugeordneten Datenpunkten scheint, mit Ausnahme der Werte für Sondenvariante C und das GDE-Substrat, eine klare Korrelation zwischen den experimentellen Parametern Sondenvariante, Art des Substrats und den Werten der Peak-Verhältnisse vorzuliegen. Um die Unterschiede in der Datenverteilung zu quantifizieren, wurden die Mediane der unterschiedenen vier Datensätze gebildet und in Tabelle 5.11 aufgelistet. Die ermittelten Werte wurden auf ganze Zahlen gerundet.

Tabelle 5.11: Mediane der Peak-Verhältnisse in Abhängigkeit von Sondenvariante und Substrattyp.

Kombination Sondenvariante/Substrattyp	Median Peak-Verhältnis [%]
Sondenvariante A + Harz	92
Sondenvariante B + TiO ₂	51
Sondenvariante B + GDE	17
Sondenvariante C + GDE	73

Wie bereits anhand der optischen Beurteilung der Verteilung der Daten für die einzelnen Messtypen vermutet, weisen die ermittelten Mediane mit 92 % für die Kombination Sondenvariante A und Harz, 51 % für Sondenvariante B und TiO₂, 17 % für Sondenvariante B und das GDE-Substrat sowie 73 % für Sondenvariante C und die GDE deutlich unterschiedliche Werte auf. Bevor daraus jedoch geschlossen werden kann, dass sich die Peak-Verhältnisse im Gegensatz zur Verteilung der SF-Referenzfrequenzen absolut spezifisch für einzelne Kombinationen aus Substrat und Sondenvariante verhalten, muss beachtet werden, dass in Zusammenhang mit der Diskussion zu Abbildung 5.11 eine Korrelation zwischen den Parametern SF-Referenzfrequenz und Peak-Verhältnis vermutet wurde und die Lage der SF-Referenzfrequenz nach den Erkenntnissen aus Kapitel 5.2.1 vorrangig als spezifisch für den individuellen Versuchsaufbau des entsprechenden Experiments und nicht der Kombination aus Sondenvariante und Substratmaterial gesehen wird. Letztgenannter Effekt beeinflusst insbesondere die Ergebnisse zur Kombination aus Sondenvariante B und dem Substrat GDE stark. Die Charakteristika der SF-Referenzsignale werden hier, wie bereits in Abbildung 5.8 gezeigt, im Fall von acht der insgesamt neun Messungen durch diesen Effekt beeinflusst, da am Versuchsaufbau zwischen den Experimenten keinerlei Modifikationen vorgenommen wurden. Es ist demzufolge nicht zu klären, ob beispielsweise die für diese Kombination aus Sondenvariante und Substratmaterial ermittelten niedrigen Peak-Verhältnisse durch die experimentellen Parameter bestimmt werden, oder diese Werte einer allgemeinen Korrelation niedriger Peak-Verhältnisse und niedriger SF-Referenzfrequenzen unterliegen. Der abfallende

Trend der Mediane für die Kombination aus Sondenvariante A + Harz, Sondenvariante B + TiO₂, Sondenvariante B + GDE kann somit nicht hinreichend aufgeklärt werden.

Bei Betrachtung aller Werte hinsichtlich des Kriteriums Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat fällt im Gegensatz zur Kategorisierung der Werte nach Sondenvariante und Substratmaterial auf, dass die Peak-Verhältnisse aus den Datensätzen für Sondenvariante A und C im Allgemeinen größere Werte aufweisen als die für Sondenvariante B, obwohl sich die Daten für Sondenvariante C ebenfalls bis in den Bereich niedriger Frequenzen verteilen. Da höhere Peak-Verhältnisse gleichbedeutend mit einem geringeren Kontrast zwischen SF-Referenzsignal und dem Grundrauschen sind, entspricht diese Beobachtung der intuitiven Erwartung einer geringeren Ausprägung des SF-Referenzsignals bei reduzierter Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat, wie sie für Sondenvariante A und C vorliegt, und wird im Sinne einer Korrelation der Dimension der Kontaktfläche mit dem S/N-Verhältnis interpretiert.

Neben den Datensätzen für erfolgreich durchgeführte SF-gekoppelte Experimente wurden im Rahmen der Untersuchungen zusätzlich 50 SF-Schwingungsspektren für Experimente gespeichert, in denen das SF-Referenzsignal nach erfahrungsbasiertem Ermessen zunächst stabil erschien, sich im Verlauf der Messung jedoch als nur eingeschränkt stabil bzw. instabil erwies. Die Bewertung ‚eingeschränkt stabil‘ bezieht sich hierbei auf SF-Referenzsignale, die für einen eingegrenzten, manchmal auch längeren Zeitraum während eines Experiments zunächst als stabil einzustufen waren, dann aber dennoch zu einer Fehlregulation der Sonde führten. Als instabil wurden SF-Referenzsignale eingestuft, die sich bereits zu Beginn des Experiments als ungeeignet erwiesen, die vertikale Position der Sonde zuverlässig zu regulieren. Da der Übergang zwischen beiden Fällen graduell und somit nicht abzugrenzen ist, werden die eingeschränkt stabilen und instabilen SF-Referenzsignale im Folgenden beide mit dem Attribut ‚instabil‘ bezeichnet. Die aus diesen Datensätzen ermittelten Peak-Verhältnisse wurden zu Vergleichszwecken in Abbildung 5.12 gemeinsam mit den 60 Peak-Verhältnissen der als stabil gewerteten SF-Referenzsignale aufgetragen.

Wie aus der graphischen Darstellung der Peak-Verhältnisse in Abbildung 5.12 zu entnehmen, sind die SF-Referenzsignale unabhängig von ihrer Stabilität über den gesamten Frequenzbereich zwischen 240 000 Hz und 580 000 Hz verteilt, wobei die Anzahl an Daten sowohl für die stabilen als auch die instabilen SF-Referenzsignale im Bereich < 450 000 Hz deutlich erhöht ist. Eine Abhängigkeit der Güte des SF-Referenzsignals vom Wert der SF-Referenzfrequenz

kann demzufolge nicht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu scheinen die Peak-Verhältnisse instabiler SF-Referenzsignale gegenüber den Peak-Verhältnissen stabiler Signale im Durchschnitt höhere Werte aufzuweisen. Um diesen Eindruck zu bestätigen, wurde der Median für beide Datensätze ermittelt. Dieser beträgt für die Peak-Verhältnisse der stabilen Signale gerundet 57 % und für die instabilen Signale 70 %. Dieses Ergebnis besagt, dass das SF-Referenzsignal gegenüber dem Grundrauschen im Fall stabiler SF-Referenzsignale im Durchschnitt deutlicher ausgeprägt ist als bei instabilen SF-Referenzsignalen, stabile Signale also im Allgemeinen ein besseres S/N-Verhältnis aufweisen. Da die Peak-Verhältnisse jedoch sowohl für stabile als auch instabile SF-Referenzsignale nahezu jeden Wert annehmen können, wie aus Abbildung 5.12 ersichtlich, kann keinerlei Aussage darüber getroffen werden, welches Peak-Verhältnis ein stabiles SF-Referenzsignal charakterisiert.

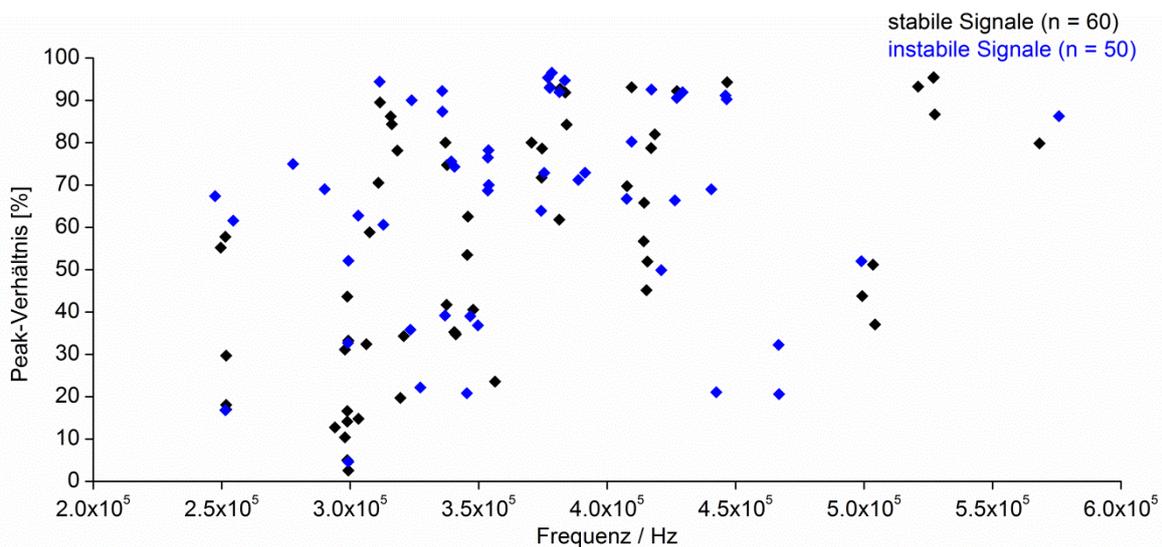


Abbildung 5.12: Graphische Darstellung der Peakverhältnisse für stabile und instabile SF-Referenzsignale.

Als zusammenfassendes Ergebnis der Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 wird somit festgehalten, dass sich zwar geringe Korrelationen zwischen einzelnen experimentellen Parametern und den Charakteristika erfolgreich verwendeter SF-Referenzsignale feststellen lassen, die Parameter SF-Referenzfrequenz, SF-Referenzamplitude und Peak-Verhältnis den experimentellen Bedingungen jedoch in keiner Weise eindeutig zugeordnet werden können. Vielmehr ist bei Betrachtung der Werteverteilung zu erwarten, dass die Datenpunkte mit zunehmender Anzahl an Messzyklen eine gleichmäßigere Verteilung über den gesamten Wertebereich aufweisen.

Da es im Rahmen dieser Untersuchungen dennoch vereinzelt Hinweise auf Korrelationen zwischen der Sondenvariante bzw. dem Substratmaterial und den Eigenschaften des SF-Referenzsignals gab, wäre für zukünftige Experimente zu testen, inwieweit die einzelnen Be-

standteile der SF-Einheit weiter standardisiert werden können, vor allem hinsichtlich der mechanischen Befestigung der Piezoelemente für Anregung und Detektion an der Sonde sowie der elektrischen Kontakte, die bislang gelötet werden. Insbesondere die Qualität und Haltbarkeit dieser Lötkontakte variiert mitunter stark, sodass in diesem Punkt möglicherweise erhebliches Verbesserungspotential liegt. Weiterhin wäre zu prüfen, ob der Versuchsaufbau noch effizienter gegenüber Umwelteinflüssen und Störfaktoren geschützt werden kann.

5.3 Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation zur Charakterisierung von technischen Elektroden

Die Anwendungsperspektive der SF-SECM wurde im Rahmen dieser Arbeit an farbstoffsensibilisierten Solarzellen (*dye sensitized solar cell*, DSSC) und Gasdiffusionselektroden (*gas diffusion electrode*, GDE), wie sie in Brennstoffzellen verbaut werden, überprüft. Es sei darauf hingewiesen, dass die in diesem Unterkapitel präsentierten Daten bereits im Rahmen von Kooperationsprojekten publiziert^{178, 179} wurden und die elektrochemischen Daten der Messung hier nicht detailliert besprochen werden. Diese können der Literatur entnommen werden (DSSC: Ref.¹⁷⁸; GDE: Ref.¹⁷⁹).

5.3.1 Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation an farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Im Vergleich zu ‚konventionellen‘ SF-SECM-Messungen ist die Charakterisierung von DSSCs durch die zusätzliche Integration einer Lichtquelle in den Versuchsaufbau eine besondere Herausforderung, denn diese besitzt ein erhebliches Störpotential für die ohnehin gegenüber Umgebungsfaktoren sensible SF-Einheit. Abbildung 5.13 zeigt ein Schema des für SF-SECM-Experimente an DSSCs verwendeten Versuchsaufbaus. Wie der Darstellung zu entnehmen, wird die DSSC während der Messung von unten beleuchtet und die horizontale Position der ME sowie der Lichtquelle hierbei konstant gehalten, während die Probe in x - und y -Richtung bewegt wird. Details des Versuchsaufbaus sind Ref.¹⁷⁸ zu entnehmen.

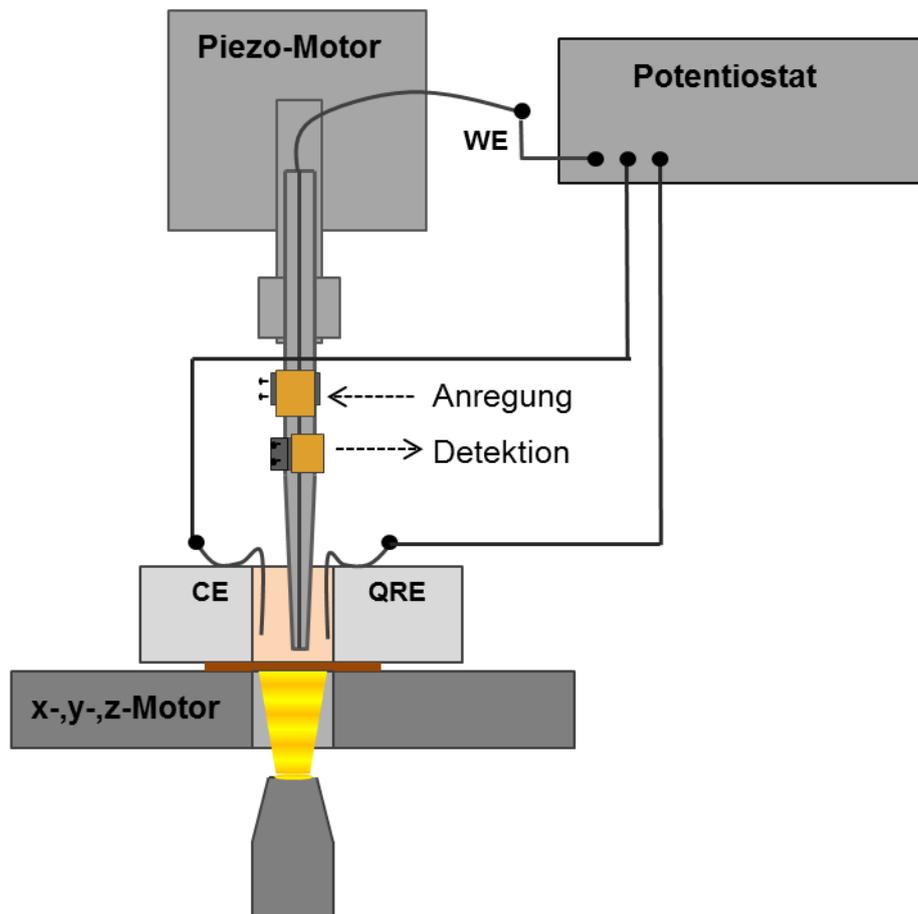


Abbildung 5.13: Schema des Versuchsaufbaus eines SF-SECM-Experiments an einer DSSC.

Bei den untersuchten DSSCs handelt es sich um TiO_2 -Substrate, welche mit dem Triphenylamin-Farbstoff D35 sensibilisiert wurden. Die Messungen wurden unter Einsatz von Gold-MEs (Au-MEs) in 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF_6) in Acetonitril und Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen des Mediators Cobalt-(III)-trisbipyridinhexafluorophosphat $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ durchgeführt.

Abbildung 5.14 zeigt die topographischen und elektrochemischen Daten einer verhältnismäßig großflächigen SF-SECM-Aufnahme an einer solchen TiO_2 -D35-DSSC mit einer Abmessung von $600 \times 700 \mu\text{m}$, welches unter Beleuchtung mittels einer blauen Leuchtdiode (*light emitting diode*, LED) bei $\lambda = 455 \text{ nm}$ aufgezeichnet wurde.

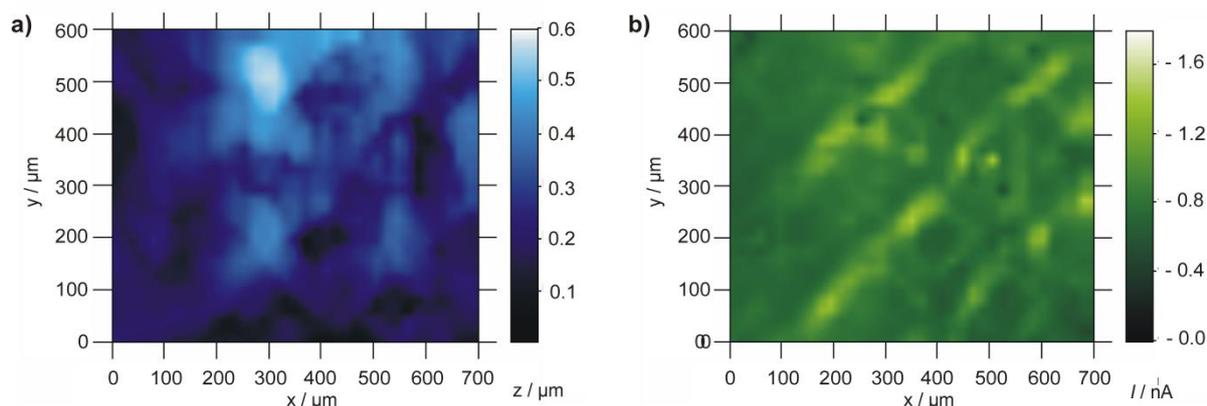


Abbildung 5.14: SF-SECM-Feedback-Image einer D35-sensibilisierten TiO_2 -DSSC. a) Darstellung der Topographie (Hintergrundbearbeitung durchgeführt, um Verkippung des Substrats zu korrigieren), b) Darstellung des Feedback-Stroms. Dicke der Probe = $13 \mu\text{m}$; $E_T = -0.3 \text{ V}$ (Pt-QRE); Material ME = Au; $r_T = 5.2 \mu\text{m}$; Redoxmediator: $1 \text{ mM } [\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ in 0.1 M TBAPF_6 in Acetonitril; SF-Referenzfrequenz und -amplitude: 330987 Hz , 67% ; Translationsgeschwindigkeit: $20 \mu\text{m s}^{-1}$; Schrittweite $\Delta x = \Delta y = 20 \mu\text{m}$; totale Aufnahmedauer = $1 \text{ h}45 \text{ min}$. Reproduziert aus gemeinsamer Publikation mit Kooperationspartnern.¹⁷⁸

Das an der DSSC aufgenommene und in Abbildung 5.14b dargestellte Stromsignal lässt eine Gitterstruktur mit einer Maschengröße von ca. $200 \mu\text{m}$ erkennen. Diese Struktur konnte nach einer Hintergrundkorrektur der topographischen Daten ebenfalls aus diesen extrahiert werden (Abbildung 5.14a) und entstammt mit größter Wahrscheinlichkeit dem Produktionsprozess der DSSC durch Siebdruck. Nähere Informationen hierzu sowie eine detaillierte Diskussion der elektrochemischen Daten können der Literatur¹⁷⁸ entnommen werden.

Durch die sich abzeichnende Struktur wurde mittels der Software MIRA¹⁶⁶ das Höhenprofil an unterschiedlichen Lokalisationen der in Abbildung 5.14a dargestellten topographischen Daten bestimmt (Abbildung 5.15). Wie aus den Höhenprofilen in Abbildung 5.15a-d hervorgeht, hebt sich die detektierte Gitterstruktur gemäß der SF-Daten um ca. $0.10\text{-}0.12 \mu\text{m}$ gegenüber dem Basislevel der DSSC ab. Das Höhenprofil der Gitterstruktur wurde zum Vergleich der Daten zusätzlich mittels AFM vermessen, wobei Werte zwischen 0.10 und $0.20 \mu\text{m}$ ermittelt wurden.¹⁷⁸ Es zeigt sich somit, dass die durch die SF-Regulation bestimmte Höhendifferenz quantitativ grob mit der über AFM aufgezeichneten übereinstimmt. Damit lässt sich festhalten, dass die SF-Regulation unter Idealbedingungen mindestens im Wertebereich $> 100 \text{ nm}$ zuverlässig eingesetzt werden kann. Bislang war nicht bekannt, wie die Qualität von mittels der SF-Regulation gewonnen topographischen Daten zu beurteilen ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Zusammenhang mit Messungen an anderen Substratmaterialien gelegentlich der Verdacht aufkam, dass die topographischen Daten zwar qualitativ, aber nicht unbedingt quantitativ auswertbar sind. Folglich ist es trotz der beeindruckenden Ergebnisse die-

ses Experiments an einer DSSC ratsam, für eine exakte Charakterisierung der topographischen Eigenschaften einer Probe immer auch andere Methoden wie die AFM vergleichsweise einzusetzen.

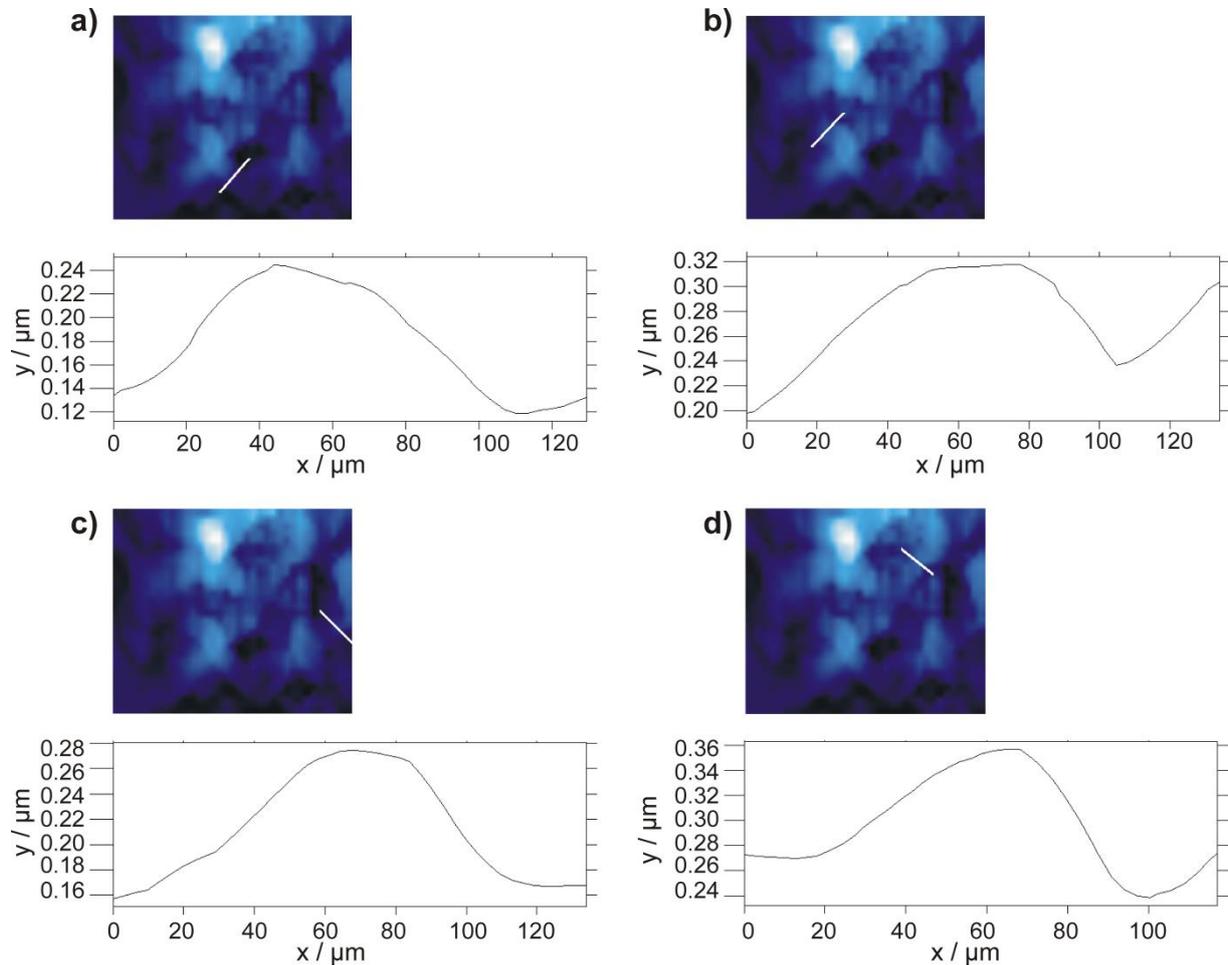


Abbildung 5.15: Mittels der Software MIRA¹⁶⁶ gewonnene Daten des Höhenprofils in den in Abbildung 5.14a dargestellten topographischen Daten an unterschiedlichen Lokalisationen.

Im Rahmen der an DSSCs durchgeführten Untersuchungen fiel nach einigen Messungen auf, dass die Substrate augenscheinlich einen Defekt bzw. lokale leichte Entfärbungen an den Stellen auf der Probe aufwiesen, an denen zuvor ein SF-SECM-Experiment durchgeführt worden war. Da Effekte dieser Art zuvor nicht bei konventionellen SECM-Experimenten beobachtet werden konnten, wurde vermutet, dass die Defektbildung nicht elektrochemisch, sondern mechanisch durch die SF-Regulation verursacht wird. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde in einem Experiment versucht, mittels SF-SECM gezielt ein quadratisches Muster auf einer der DSSCs zu erzeugen. Es wurde hierbei vereinfachend davon ausgegangen, dass eine elektrochemisch bedingte Veränderung an der Zelle nur unter Lichteinfall, also Anregung des photochemisch aktiven Farbstoffes, erfolgt. Auf Basis dieser Annahme wurden im Experiment einige Linienscans unter Beleuchtung durchgeführt und einige Linienscans ohne photochemi-

sche Anregung. An der ME wurde hierbei konstant ein Potential von -0.25 V angelegt. Die DSSC wurde anschließend mikroskopisch im Auflicht-Modus untersucht.

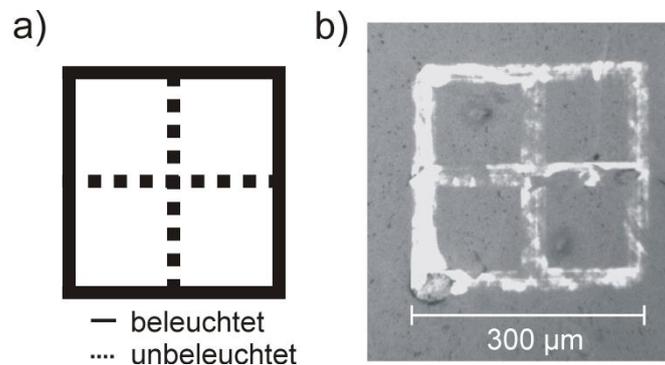


Abbildung 5.16: a) Schema der durchgeführten Linienscans und b) mikroskopische Aufnahme des Musters im Auflichtmodus.

Wie der Darstellung in Abbildung 5.16 zu entnehmen, wurden die Linienscans unter Beleuchtung in Form eines Quadrates mit der Abmessung $300 \times 300\ \mu\text{m}$ durchgeführt, die Linienscans ohne Beleuchtung wurden als Kreuz mittig in dem Quadrat positioniert. Bei einer photoelektrochemisch induzierten Defektbildung wäre zu erwarten gewesen, dass nur der äußere Rand des Quadrates unter dem Lichtmikroskop hell erscheint, die klare Abzeichnung des innenliegenden Kreuzes spricht jedoch für eine mechanisch erzeugte Defektbildung. Mit Ausnahme des linken Quadratrandes weist die mikroskopisch sichtbare Aufhellung für alle Linienscans eine vergleichbare Intensität auf.

Um den Verdacht der mechanisch verursachten Defektbildung zu erhärten, wurde eine AFM-Topographie-Aufnahme im Kontakt-Modus eines mittels SF-SECM erzeugten Liniendefekts durchgeführt (Abbildung 5.17).^V Die AFM-Aufnahme zeigt eine grabenartige Vertiefung, welche sich je nach Referenzniveau 166 bzw. $247\ \text{nm}$ gegenüber der Substratoberfläche abzeichnet. Es ist somit davon auszugehen, dass es sich bei den mikroskopisch hell dargestellten Defekten auf den TiO_2 -D35-DSSCs um mechanisch erzeugte Vertiefungen handelt, die sehr wahrscheinlich dadurch erzeugt wurden, dass die ME durch die SF-Regulation während des Scans auf die Probe ‚gedrückt‘ wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass Effekte dieser Art nur an einigen DSSC-Proben und an anderen Materialien bislang überhaupt nicht beobachtet bzw. berichtet wurden. Da die SF-Regulation bislang als sehr sensibles sowie störanfälliges System bekannt war, ist es in diesem Zusammenhang durchaus überraschend, dass die vertikale Position der ME unter diesen Bedingungen über lange Zeiträume von der SF-Regulation reguliert wurde und es nicht zu einem Kontaktverlust zwischen Sonde und Substrat kam.

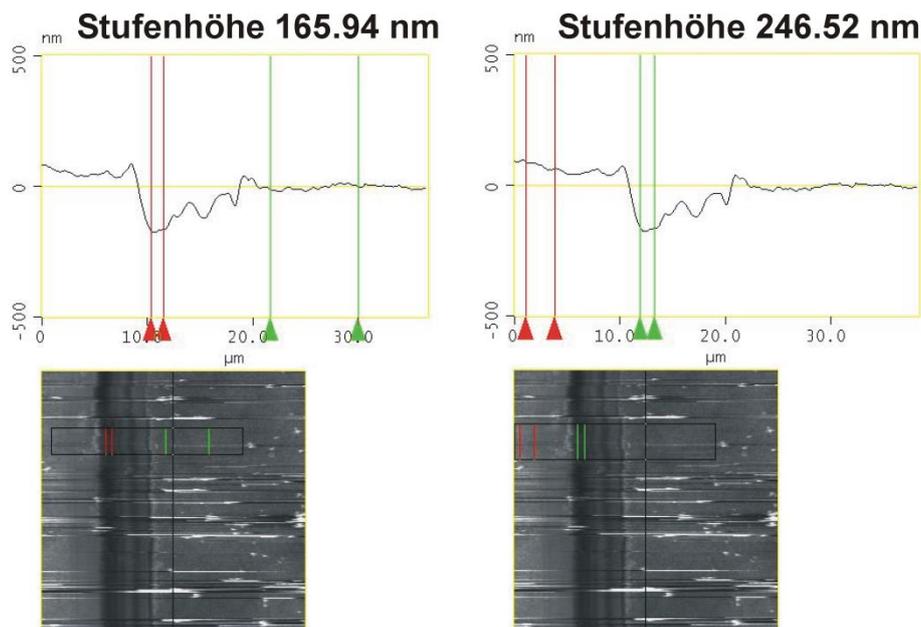


Abbildung 5.17: AFM-Topographie-Aufnahme im Kontakt-Modus eines im Auflichtmodus des Mikroskops hell erscheinenden Linienscans.^v

Die experimentellen Details der in Abbildung 5.17 gezeigten AFM-Aufnahmen entsprechen den Angaben der bereits publizierten Daten.¹⁷⁸

5.3.2 Elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation an Gasdiffusionselektroden

Wie die Charakterisierung von DSSCs mittels SF-SECM stellt auch die Charakterisierung von GDE-Substraten einige besondere Herausforderungen an das Versuchsdesign und den technischen Ablauf der Messungen. Die experimentellen Details und elektrochemischen Daten können der Literatur¹⁷⁹ entnommen werden und werden hier nur besprochen, sofern sie im Zusammenhang mit der Funktionalität der SF-Regulation oder für das Gesamtverständnis der Untersuchungen eine Relevanz besitzen.

Aus früheren Untersuchungen^{19, 100} ist bekannt, dass der RC-Modus der SECM zur Charakterisierung der lokalen Aktivität einer Probe zur Katalyse der Sauerstoff-Reduktion besonders geeignet ist. Um die Daten der Messpunkte miteinander vergleichen zu können, muss vor jeder Punktmessung gewährleistet sein, dass eine ausreichende Menge Sauerstoff in direkter Umgebung der detektierenden ME vorhanden ist. Dies wird durch den kontinuierlichen Ablauf eines Potentialprogrammes erreicht, im hier besprochenen Beispiel durch Aufnahme ei-

^v Die AFM-Aufnahmen wurde im März 2015 von Frau Dr. Julia Witt, zum Zeitpunkt der Aufnahme Mitarbeiterin der AG Wittstock an der Universität Oldenburg, durchgeführt.

nes CVs der Probe in schwefelsaurer Lösung an jedem Messpunkt bei konstant gehaltenem ME-Potential. Dieses Verfahren ist sehr zeitintensiv und erfordert eine besonders hohe Stabilität des SF-Referenzsignals, vergleichbar mit SOM-Experimenten.

Neben der zeitlichen Dimension von SF-SECM-Messungen im RC-Modus ergibt sich eine weitere experimentelle Schwierigkeit aus der Tatsache, dass die kontinuierliche Diffusion von reaktiver Spezies in den Spalt zwischen ME und Substrat gewährleistet sein muss, die SF-gekoppelte Messung jedoch wegen der auftretenden Scherkräfte einen naturgemäß geringen Abstand d zwischen Sonden und Substrat erfordert. Um d künstlich zu erhöhen, wurde die ME für die durchzuführenden Experimente in einem Winkel von 30° relativ zur Substratoberfläche angeschliffen. Abbildung 5.18 zeigt ein Mikroskop-Foto sowie ein Schema mit den Abmessungen der ME. Neben einer verringerten Wechselwirkungsfläche ergibt sich aus diesem Sondendesign zusätzlich die Möglichkeit, dass die ME beim Passieren von topographischen Effekten an zwei unterschiedlichen Punkten in Kontakt mit der Probe tritt, woraus mitunter die simultane Wechselwirkung mit zwei unterschiedlichen Materialtypen resultieren kann, wie in Abbildung 5.19 dargestellt.

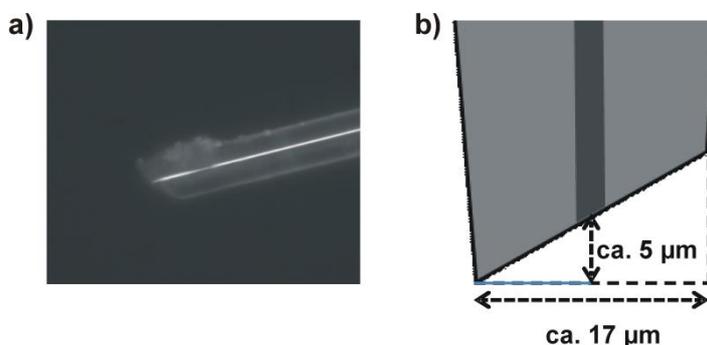


Abbildung 5.18: a) Mikroskop-Foto und b) schematische Darstellung der Dimensionen der schräg angeschliffenen ME. Reproduziert aus gemeinsamer Publikation mit Kooperationspartnern.¹⁷⁹

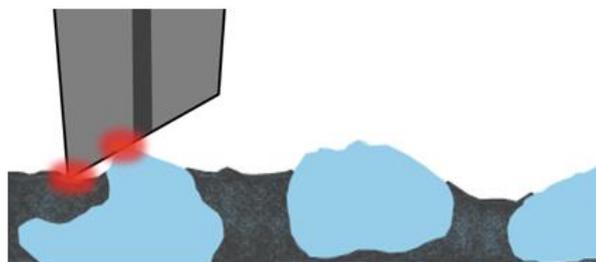


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der möglichen Wechselwirkung einer schräg angeschliffenen ME in zwei Punkten an einer Probe mit Materialinhomogenitäten und topographischen Effekten. Die Positionen möglicher Wechselwirkungen sind rot markiert.

Die untersuchten GDE-Proben werden durch Mischung von einem Pt/C-Puder mit Polytetrafluorethylen-Partikeln (PTFE) hergestellt, welche als Paste auf ein kommerzielles Gasdiffusionsmaterial aufgetragen wird. Durch den Trocknungsprozess entstehen auf der Probe makroskopisch sichtbare Risse und bereits geringster mechanischer Kontakt oder Biegen des Substrats können zur Beschädigung oder vollständigen Ablösung von Katalysatormaterial führen. In Abhängigkeit der experimentellen Parameter bei der Herstellung der GDEs weisen die Proben Heterogenitäten unterschiedlicher Dimensionen auf. Im Rahmen der hier besprochenen SF-SECM-Experimente wurden zwei GDE-Proben unterschiedlicher Qualität bezüglich ihres elektrochemischen Verhaltens in der fertigen Brennstoffzelle miteinander verglichen. Die in der technischen Anwendung ‚schlechtere‘ GDE wies hierbei im Vergleich mit der anderen GDE Materialheterogenitäten größerer Dimensionen auf und wird im Folgenden als GDE 1 bezeichnet, die ‚bessere‘ GDE als GDE 2. Hinsichtlich der Durchführung von SF-SECM-Experimenten stellen sowohl die mechanische Instabilität der Proben als auch der Materialkontrast eine Gefahr für die Stabilität des SF-Referenzsignals während des Imaging-Prozesses dar.

In ihrer Gesamtheit zeichnen sich die SF-SECM-Experimente an den GDEs somit durch folgende Kriterien aus:

1. sehr lange Versuchsdauer
2. schräg angeschliffene ME
3. mechanische Instabilität des Substratmaterials
4. Materialinhomogenitäten unterschiedlicher Dimensionen.

Zwar wurde die Durchführbarkeit von SF-gekoppelten Imaging-Experimenten mit schräg angeschliffenen Sonden bereits demonstriert,^{112, 121} und auch SF-SECM-Experimente im RC-Modus wurden durch Nebel et al.²⁰ publiziert, die hier besprochenen Versuche zeichnen sich jedoch durch die Kombination der unterschiedlichen Versuchsbedingungen und die sich daraus ergebende Komplexität aus. Darüber hinaus wurde die SF-Regulation bei den Untersuchungen von Nebel et al. zwischen den einzelnen Datenpunkten deaktiviert und die elektrochemischen Daten in unterschiedlichen Abständen zum Substrat auf Basis der zuvor ermittelten Sondenposition erhoben. Eine durchgängige Stabilität des SF-Referenzsignals war somit nicht zwingend erforderlich.

Abbildung 5.20 zeigt die topographischen und elektrochemischen Daten der SF-SECM-Aufnahmen an GDE 1 (Abbildung 5.20a und c) und GDE 2 (Abbildung 5.20b und d) mit einer Abmessung von ca. $100 \times 200 \mu\text{m}$. Die Abbildungsteile a und b zeigen die elektrochemischen Daten, welche durch Bildung des Quotienten des ME-Stroms beim Durchlaufen des Sauerstoffreduktionspotentials und des Diffusionsgrenzstroms erzeugt wurden ($I = i_{T,0.4} \text{ v} / i_{T,\infty}$). Die Abbildungsteile b und d zeigen die topographischen Daten der Messungen. Wie Abbildung 5.20a zu entnehmen, wurden für GDE 1 topographische Inhomogenitäten von bis zu $10 \mu\text{m}$ verzeichnet, welche im Vergleich zur Dimension der Sonde durchaus bedeutsam sein können. Das Höhenprofil weist jedoch fließende Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen des Images auf und deutet, trotz der diskutierten Herausforderungen der Experimente, auf eine hohe Stabilität des SF-Referenzsignals hin. Abbildung 5.20d zeigt die topographischen Daten von GDE 2, welche die GDE als topographisch sehr homogenes Substrat charakterisieren, da die gemessenen Höhenunterschiede etwa $0.4 \mu\text{m}$ betragen. Die topographischen und elektrochemischen Daten weisen insgesamt eine hohe Übereinstimmung auf. Für weitere Einzelheiten wird, wie bereits erwähnt, auf die Literatur¹⁷⁹ verwiesen.

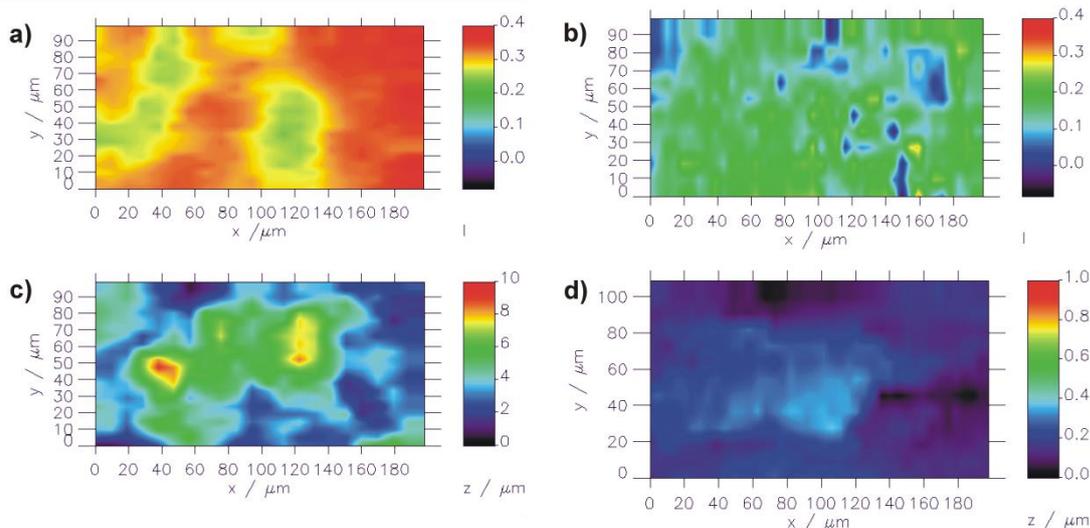


Abbildung 5.20: SF-SECM-Daten von GDE 1 und GDE 2 im RC-Modus. Darstellung der a) elektrochemischen Daten ($I = i_{T,0.4} \text{ v} / i_{T,\infty}$) von GDE 1, b) elektrochemischen Daten ($I = i_{T,0.4} \text{ v} / i_{T,\infty}$) von GDE 2, c) topographischen Daten von GDE 1 (SF-Referenzfrequenz und -amplitude: 377 739 Hz, 98 %) und d) topographischen Daten von GDE 2 (SF-Referenzfrequenz und -amplitude: 370 581 Hz, 97 %). Experimentelle Parameter der CVs an jedem Messpunkt: $E_1 = 0.8 \text{ V}$, $E_2 = 0.1 \text{ V}$, $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, $E_T = 0.4 \text{ V}$, Messung in $50 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ vs. reversible Wasserstoff-Elektrode; Schrittweite $\Delta x = 5 \mu\text{m}$, $\Delta y = 10 \mu\text{m}$. Reproduziert aus gemeinsamer Publikation mit Kooperationspartnern.¹⁷⁹

Wie bereits im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur OM demonstriert, zeigt sich auch anhand der hier dargestellten SF-SECM-Daten, dass die SF-Regulation zur Durchführung zeitintensiver Experimente eingesetzt werden kann und qualitativ hochwertige topographische

Daten liefert. Ebenfalls analog zu den im Rahmen der OM-Experimente gewonnenen Erkenntnissen war die Leistungsfähigkeit der SF-Regulation durch die verminderte Kontaktfläche zwischen Sonde und Substrat, bedingt durch die äußere Form der eingesetzten ME, nicht gemindert. Darüber hinaus waren auch keine die Stabilität der SF-Regulation beeinträchtigenden Effekte durch das Vorhandensein von Materialinhomogenitäten und topographischen Eigenschaften der Probe (vgl. Abbildung 5.19) zu beobachten. Ein besonderes experimentelles Risiko der SF-SECM-Experimente an GDEs ergab sich zudem aus der mechanischen Instabilität des Substratmaterials, da die Ablösung feinsten Partikel und Anlagerung dieser an der ME-Spitze mit einer hohen Wahrscheinlichkeit zu veränderten Schwingungseigenschaften der ME führt, mit Auswirkungen auf die Stabilität der SF-Regulation. Dennoch konnten die Experimente erfolgreich durchgeführt werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieses und des vorangegangenen Abschnitts (Kapitel 5.3.1) kann somit als Fazit festgehalten werden, dass die SF-SECM ein hohes Potential zur Charakterisierung technischer Elektroden auch unter experimentell anspruchsvollen Bedingungen besitzt. Die Untersuchungen erfordern jedoch einen hohen Zeitaufwand und entsprechende Vorerfahrung im Einsatz der Methode.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die anstoßgebende Motivation dieser Arbeit lag in der Entwicklung einer neuartigen Rastersondenmethode zur Visualisierung elektrochemischer Prozesse an technischen Elektroden, wie z.B. Interkalationsreaktionen an Kompositelektroden, welche mit den etablierten Verfahren nur schwer darstellbar sind. Ein zusätzlicher Aspekt war hierbei, dass das natürliche elektrochemische System im Rahmen der *in situ*-Experimente möglichst nicht durch die Messbedingungen verändert wird, um Wechselwirkungen zu vermeiden. Als Ausgangspunkt der geplanten Untersuchungen diente das durch Scherson und Mitarbeiter eingeführte Detektionsprinzip der OM, welches bislang nur an makroskopischen Proben demonstriert worden war und im Rahmen der Arbeit zur Rastersondenmethode SOM weiterentwickelt wurde. Da die Korrelation elektrochemischer Daten mit topographischen Eigenschaften eines Materials wichtige Rückschlüsse hinsichtlich der Interpretation von Messdaten ermöglicht und zudem meist eine bedeutende Signal-Abstandsbeziehung des elektrochemischen Signals besteht, war die Integration einer Abstandsregulation ein wichtiges Teilziel. Die diesbezüglich durchgeführten Experimente konzentrierten sich auf den Einsatz der SF-Regulation, deren Einsatz in SECM-Aufbauten durch spezialisierte Forschergruppen zuvor erfolgreich demonstriert worden war. Aufgrund ähnlicher Sondengeometrien wurde erwartet, dass auch die Kopplung der SOM mit einer SF-Regulation zu realisieren ist. Da das Potential, die Limitierungen und die Einflussfaktoren der SF-Regulation selbst allerdings zu Beginn dieser Arbeit noch relativ unerforscht waren, stellten die Untersuchung dieser Systemparameter und Demonstration der Einsatzperspektiven der SF-SECM an technischen Elektroden weitere Forschungsziele dar.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Entwicklung der SOM konnte nachgewiesen werden, dass das Detektionsprinzip zur hochaufgelösten Bildgebung von elektrochemischen Prozessen an Substraten geeignet ist. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Form von sogenannten 4D-Experimenten, wobei an jedem Messpunkt ein CV aufgenommen wurde. Aus den zwischen den zwei MREs aufgezeichneten Spannungsverläufen konnten mittels Integration material- bzw. reaktionsspezifische Daten extrahiert werden. Diese wurden anschließend als Funktion des Messpunktes aufgetragen. Die Sensitivität der SOM konnte durch den Einsatz eines Lock-In-Verstärkers zur Detektion der Signale gegenüber der Messung mit einem Nanovoltmeter entscheidend verbessert werden. Die hierfür notwendige Modulation des Signals wurde über die vertikale Vibration der MREs induziert. Die Integration der Daten wirkt sich zusätzlich positiv auf das S/N-Verhältnis der Methode aus.

Die SOM wurde erfolgreich mit einer SF-basierten Abstandsregulation gekoppelt, sodass topographische Daten zugänglich und der Abstand zum Substrat minimiert wurde. Der Einsatz der SF-Regulation im Rahmen von SOM-Experimenten ist aufgrund des Sonden-Oberflächen-Winkels von $< 90^\circ$ und der Dauer eines einzelnen Abbildungsexperimentes eine besondere Herausforderung. Zu Beginn der Arbeit war nicht bekannt, inwiefern diese Bedingungen die Detektion stabiler SF-Signale beeinflussen und ob die Signalstabilität zur Durchführung der zeitintensiven 4D-Experimente ausreichend ist. Im Zuge der Versuche zeigte sich jedoch, dass die SF-Regulation, unter Berücksichtigung der bekannten Störanfälligkeit des Systems, über Zeiträume von mehreren Stunden einsetzbar ist. In einem isolierten Experiment zur Nutzung der SF-Regulation konnte zudem nachgewiesen werden, dass mittels gewinkelt zum Substrat positionierten Sonden qualitativ hochwertige topographische Daten zugänglich sind.

Die Funktionalität der SOM wurde für die Visualisierung der Adsorptions- und Desorptionsreaktionen an Platin und Gold in schwefelsaurer Lösung demonstriert. So gelang es, die Ausbildung von Oxidlagen an benachbarten, in eine heterogene Substrat-Heptode eingebetteten Gold- und Platinscheibenelektroden mit einem Durchmesser von jeweils $25\ \mu\text{m}$ ortsektiv und klar voneinander getrennt abzubilden. Die Darstellung der elektrochemischen Aktivität konnte mit topographischen Eigenschaften der Probe korreliert werden. Ein Vergleich der SOM-Daten der Gold-Platin-Modellprobe mit dem Ergebnis eines SECM-Experiments am selben Substrat im Feedback-Modus zeigte, dass die laterale Auflösung der SOM zwar leicht gegenüber dem Auflösungsvermögen der SECM zurücksteht, dafür jedoch Probeneigenschaften zugänglich macht, die für die SECM ‚unsichtbar‘ sind. Die Gold-Platin-Modellprobe wurde zudem genutzt, um zu untersuchen, inwieweit die Position der Gegenelektrode relativ zu den MRE-Sonden die Bildung des Messsignals beeinflusst. Hierbei wurden signifikante Unterschiede einer randständigen Positionierung gegenüber einer um die obere MRE herumgewickelten CE verzeichnet. Über die selektive Darstellung der materialspezifischen Oxidbildung hinaus, konnte im Rahmen der SOM-Experimente die Interkalation von K^+ -Ionen in Preussisch-Blau-Filme ortsabhängig dargestellt werden.

Der im Verlauf der Arbeit als ‚endgültig‘ deklarierte SOM-Versuchsaufbau wurde mit dem vorrangigen Ziel einer Optimierung der Signalqualität entwickelt. Die Durchführung von LIA-verstärkten SOM-Experimenten mit simultan aktiver SF-Regulation ist aufgrund der unterschiedlichen Vibrationsfrequenzen beider Systemkomponenten derzeit noch nicht möglich,

jedoch wurde unter Einsatz eines Nanovoltmeters zur Detektion des Messsignals gezeigt, dass beide Probeneigenschaften grundsätzlich zeitgleich charakterisiert werden können. Hauptursache für die bislang nicht mögliche Durchführung von LIA-verstärkten SOM-Experimenten mit simultan aktiver SF-Regulation sind die derzeit unterschiedlichen Referenzfrequenzen, die für die Filterung und Verstärkung der SF- und SOM-Signale verwendet werden. SF-gekoppelte Experimente werden (in unserem Labor) üblicherweise bei Referenzfrequenzen zwischen ca. 300 000 und 600 000 Hz durchgeführt, die bislang im Rahmen von OM-Experimenten verwendeten Referenzfrequenzen für die Signalverarbeitung durch den LIA liegen im Bereich < 200 Hz.

Auch wenn die SOM hinsichtlich einiger Aspekte gegenüber anderen Methoden noch Optimierungsbedarf aufweist, stellt sie aufgrund ihres Potentials als ‚passives‘ Detektionsverfahren und ihrer Fähigkeit zur Darstellung von elektrochemischen Prozessen, die über andere Methoden nicht aufgezeichnet werden können, eine sinnvolle Ergänzung des Spektrums an Rastersondentechniken dar. Zudem lassen sich einige Optimierungsansätze und mögliche Erweiterung des Einsatzfeldes formulieren.

Insbesondere in Bezug auf einen Einsatz der SOM zur Charakterisierung von technischen Elektroden wäre es wünschenswert, als MREs Referenzelektroden einzusetzen, deren Ruhepotential sich weitestgehend unabhängig vom umgebenden Elektrolyten einstellt. Weiterhin sollten die MREs unkompliziert in den Versuchsaufbau zu integrieren bzw. unter den gegebenen Bedingungen einfach herzustellen und zu regenerieren sein. Eine mögliche Variante wäre hierbei die Verwendung von Palladium-Wasserstoff-Elektroden, die in wässrigen Systemen ein ausreichend stabiles Ruhepotential aufweisen,¹⁸⁰ einfach zu regenerieren sind, das Reaktionsmedium nicht kontaminieren und deren Einsetzbarkeit bereits für unterschiedliche organische Lösungsmittel sowie ionische Flüssigkeiten demonstriert wurde.^{181, 182} Neben der Wahl eines geeigneten Referenzsystems ist auch die Art des Sondendesigns zu überdenken. Alternativ zum Einsatz zweier separierter MREs im derzeitigen Versuchsaufbau könnten beide Elektroden in eine senkrecht positionierte Doppelsonde integriert werden, welche zwei übereinander liegende Messpunkte mit präzisiertem Öffnungsdurchmesser und definiertem Abstand zueinander besitzt. Um den Herstellungsprozess zu standardisieren und möglichst zeiteffizient zu gestalten, könnte moderne Lasertechnik eingesetzt werden. Gewinkelt zur Oberfläche positionierte MREs nehmen verhältnismäßig viel Platz relativ zur zu charakterisierenden Probenregion ein und erfordern dementsprechend groß dimensionierte Messzellen, sodass vertikale Sonden flexibler eingesetzt werden können. Darüber hinaus würde die SF-Regulation im Fall

einer äußerlichen Zusammenführung beider MREs simultan beide Messpunkte modulieren. Das Anregungssignal der SF-Regulation wäre somit potentiell auch als Referenzsignal zur Verarbeitung der elektrochemischen Daten nutzbar. Bedingung hierfür wäre allerdings, dass der in den Versuchsaufbau integrierte LIA den Frequenzbereich von ca. 300 000 bis 600 000 Hz abdeckt, weshalb der LIA des derzeitigen Versuchsaufbaus zu ersetzen wäre. Die Nutzung höherer Modulationsfrequenzen des SOM-Signals wäre folglich mit potentiell höheren Detektionsgeschwindigkeiten verknüpft, da nur noch die Reaktionskinetik des elektrochemischen Systems selbst die Messgeschwindigkeit und damit die Versuchsdauer insgesamt begrenzt.

Ein zentraler und für zukünftige Anwendungen wichtiger Aspekt der aus einer SOM-Messung resultierenden Erkenntnisse ist die quantitative Auswertbarkeit der gewonnenen Daten, welche im Zuge einer Weiterentwicklung der Methode zu überprüfen ist. Bei Kenntnis der Stromdichte an einer homogenen und definierten Substratelektrode kann das durch lineare Integration erhaltene Spannungssignal mittels Gleichung 2 umgerechnet und die Korrelation beider Datensätze überprüft werden. Weiterhin von besonderer Wichtigkeit für die Zukunft der SOM ist ihre Leistungsfähigkeit zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme, die auf der Verwendung von organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten basieren. Zwar ist davon auszugehen, dass die SOM je nach spezifischer Leitfähigkeit des Elektrolyten in nicht-wässrigen Medien ebenso eingesetzt werden kann wie in wässrigen Elektrolyten, der experimentelle Beweis steht jedoch aus. Es liegt nahe, die Qualität der erhaltenen Daten direkt im Rahmen von Versuchsreihen an realen technischen Elektroden zu evaluieren und an eben solchen Systemen anschließend schwerpunktmäßig einzusetzen.

Die Perspektiven zukünftiger Forschungsansätze für die SOM lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

1. weitere Suche nach systemunabhängigen und potentialstabilen MREs
2. weitere Optimierung der Sondengeometrie und Standardisierung von Systemparametern
3. Durchführung von LIA-verstärkten SOM-Experimenten mit simultan aktiver SF-Regulation
4. Erhöhung der Detektionsgeschwindigkeit, Verkürzung der Dauer von Experimenten
5. quantitative Auswertung von SOM-Daten

6. Durchführung von SOM-Messungen in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten
7. Charakterisierung realer technischer Elektroden.

Neben den Arbeiten zur SOM beschäftigte sich die Arbeit im zweiten Schwerpunkt mit der Frage, inwiefern bestimmte Systemparameter die Funktionsweise der SF-Regulation beeinflussen. Weiterhin sollten die Einsatzperspektiven der SF-SECM an technischen Elektroden überprüft werden. Dies erfolgte am Beispiel von DSSC- und GDE-Substraten.

Insgesamt erfordert die Einstellung der SF-Regulation große Erfahrungen auf Seiten des Nutzers, was einen breiten Einsatz behindert. Daher wurde die Suche nach Parametern der SF-Regulation systematisiert. Die Einflussfaktoren verschiedener Systemparameter auf die Funktionsweise der SF-Regulation bzw. Stabilität des SF-Referenzsignals wurden an vier verschiedenen Substratkategorien durchgeführt. Zusätzlich erfolgte eine Unterscheidung nach Art und Positionierung der Sonde sowie der Orientierung der für Anregung und Detektion verwendeten Piezoelemente zueinander. Beurteilt wurden die Lage der erfolgreich verwendeten SF-Referenzfrequenz in Abhängigkeit der unterschiedlichen Einflussfaktoren, die SF-Referenzamplitude der Signale und der Einfluss des S/N-Verhältnisses auf die Stabilität des SF-Referenzsignals. Hierbei konnten keine signifikanten Abhängigkeiten von den genannten äußeren Faktoren identifiziert werden, die eine Voraussage oder zumindest Klassifizierung der Charakteristika des SF-Referenzsignals ermöglichen würden. Belegt wurde jedoch eine Abhängigkeit der Eigenschaften des SF-Referenzsignals von den individuellen Gegebenheiten der einzelnen Messzyklen, welche sich dadurch auszeichnen, dass keinerlei Veränderungen in Form von Neufixierung der Piezoelemente, Erneuerung der elektrischen Kontakte etc. am Versuchsaufbau vorgenommen wurden.

Die Untersuchung von DSSCs und GDEs mittels SF-SECM ist von besonderer Komplexität. Hierbei ist die Charakterisierung von DSSC-Materialien durch den Einsatz einer zusätzlichen Lichtquelle zur Anregung der elektrochemischen Reaktion erheblich erschwert, da diese potentiell mit der empfindlichen SF-Einheit interferieren kann. Dennoch konnten feine strukturelle Heterogenitäten in Form eines Gitters auf einer DSSC mit vertikalen Abmessungen von 0.1 – 0.12 μm dem SF-Positionssignal erhobenen Daten erstmals erfasst werden. Die Heterogenitäten entstehen vermutlich beim Herstellungsprozess durch Siebdruck. Die elektrochemischen und topographischen Daten des Substrats sind in beeindruckender Weise komplementär

zueinander. Die quantitative Auswertung der topographischen Daten zeigte zudem eine hohe Übereinstimmung mit zusätzlich gewonnenen AFM-Daten eines definierten Probenausschnitts. Bislang war nicht bekannt, inwieweit mittels der SF-Regulation erhaltene Topographiedaten quantitativ ausgewertet werden können. Im Zuge der Experimente an DSSCs wurde außerdem aufgedeckt, dass mittels der SF-Regulation akzidentell mechanische Defekte auf der Probe erzeugt werden können.

Die SF-SECM-Experimente an GDEs im RC-Modus wurden durch den Einsatz einer schräg angeschliffenen ME ermöglicht. Die lange Versuchsdauer an den zugleich mechanisch äußerst instabilen Substratmaterialien stellte eine besondere experimentelle Herausforderung dar. Im Rahmen der Untersuchungen gelang die vergleichende Charakterisierung zweier GDEs unterschiedlicher Güte. Die Auswertung der topographischen und elektrochemischen Daten zeigte deutliche Korrelationen dieser Materialeigenschaften miteinander sowie Unterschiede zwischen beiden Substrattypen. Die ‚schlechtere‘ GDE weist hierbei topographische Heterogenitäten von ca. 10 µm Höhendifferenz auf, welche sich in den elektrochemischen Eigenschaften widerspiegeln, während sich die ‚bessere‘ GDE durch ein weitestgehend homogenes Oberflächenprofil auszeichnet. Die experimentellen Ergebnisse beweisen, dass die SF-SECM in beeindruckender Art und Weise herangezogen werden kann, um die Auswirkungen mikroskopischer Materialeigenschaften auf das makroskopische Verhalten eines Systems zu analysieren.

Im Hinblick auf zukünftige SF-SECM-Experimente legen die Erkenntnisse aus den Untersuchungen nahe, dass eine Standardisierung des experimentellen Aufbaus, insbesondere hinsichtlich der Fixierung der Piezoelemente an der ME sowie der elektrischen Kontakte, einen positiven Einfluss auf die Stabilität des Messsignals hätten. Die Lötverbindungen zwischen den an der ME verschraubten Messinghalterungen und den Piezoelementen sind hierbei vermutlich die bedeutendsten Schwachstellen. Weiterhin sind die Lötkontakte der Drähte zur Anregung und Detektion des SF-Referenzsignals besonders störanfällig. Eine Modifikation dieser Systemkomponenten würde nicht nur die Zuverlässigkeit der SF-Regulation verbessern, sondern auch die Einsatzperspektiven der Methode erweitern. Ein mögliches und bislang noch unerschlossenes Anwendungsbeispiel wäre die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien, welche den Einsatz des Systems unter Schutzgasatmosphäre erfordern würde. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Charakterisierung solcher Proben mittels SF-SECM aus Gründen der experimentellen Handhabung nahezu undenkbar. Eine Optimierung der SF-Regulation würde sich somit auch positiv auf die zukünftigen Einsatzperspektiven der SOM auswirken.

7 Experimentelles

7.1 Experimentelle Details zur Ohm'schen Rastermikroskopie

7.1.1 Herstellung der Mikroreferenzelektroden

Als Sonden wurden Ag/AgCl/KCl-MREs, Ag/AgCl/KCl+HCl-MREs und Ag-Q-MREs verwendet. Alle Sondentypen wurden aus Borsilikatglaskapillaren (1.5 mm OD, Wanddicke 0.375 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) mittels eines Mikropipetten-Pullers (Modell PP-830, Narishige, Tokio, Japan, Heater Level 65) so ausgezogen, dass die Kapillaren eine lange und flexible Messspitze aufwiesen. Für die Herstellung der Q-MREs wurden die Kapillaren mit wässriger H₂SO₄ (suprapur[®], Merck, Darmstadt, Deutschland) befüllt, die Konzentration der Lösung entsprach hierbei der Zielkonzentration im Messelektrolyten. Die Silberdrähte (Durchmesser 0.125 mm, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland) wurden mit Ethanol und deionisiertem Wasser gespült und in die Kapillaren eingeführt. Für die MREs wurden die Mikropipetten mit KCl-Lösung bzw. mit einer Mischung aus 0.1 M KCl + 0.1 M HCl befüllt. Die genauen Angaben zum inneren Elektrolyten sind den Abbildungsbeschriftungen zu entnehmen. Die Silberdrähte wurden elektrolytisch in 2 M HCl bei 0.6 V vs. Ag/AgCl für 10 Minuten mit AgCl beschichtet und anschließend in die Kapillaren eingeführt. Alle Sonden wurden am hinteren Ende mit Spezialkleber (Pattex[®] 100% Repair Gel, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Deutschland) verschlossen und die Drähte fixiert. Die Elektroden wurden zur Gleichgewichtseinstellung für mehrere Stunden in einem Behälter gelagert, der die gleiche Lösung enthielt, mit der die jeweilige Elektrode gefüllt war.

Die in Kapitel 4.4 beschriebene Theta-Kapillare (Borsilikatglas, 1.5 mm OD, Wanddicke 0.225 mm, Trennwand 0.165 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) wurde ebenfalls mittels des Mikropipetten-Pullers (Heater Level 80) ausgezogen und die duale Sonde weiterhin analog zur beschriebenen Prozedur hergestellt.

7.1.2 Modellsubstrate

Die Heptoden wurden aus einer 7-kanaligen Borsilikatglas-Kapillare (mit Filament, jeder Kanal 1.0 mm OD, Wanddicke 0.22 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) hergestellt. Nach dem Ausziehen der Kapillare mittels eines Mikropipetten-Pullers (Modell PP-830, Narishige, Tokio, Japan, Heater Level 100, mit händisch aufgeweitetem Heizdraht) wurde die

Pipettenspitze in der Flamme eines Bunsenbrenners zugeschmolzen. Saubere Au- bzw. Pt-Drähte (25 mm bzw. 50 μm Durchmesser, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland) wurden in die einzelnen Kanäle der Multikanal-Pipette eingeführt. An das Ende der Pipette wurde Vakuum angelegt und die Drähte mittels des Mikropipetten-Pullers (Heater Level 100, 6 Minuten, der Heizdraht wurde auf und ab bewegt) eingeschmolzen. Anschließend wurden die einzelnen Kanäle mit Silber-Kleber (EPO-TEK1 H24, Billerica, MA, USA) befüllt und die Drähte in der Pipettenspitze mit Kupferdrähten kontaktiert. Die befüllte Multikanalpipette wurde für 10 Stunden bei 60 °C getrocknet und die Spitze anschließend poliert, sodass eine Heptode entstand. Die Heptode wurde schließlich in Epoxidharz (EP 106, curing agent A-30, Kuroton, Frisothe, Deutschland) eingegossen.

Die makroskopischen Modellsubstrate wurden in analoger Weise durch Eingießen der entsprechenden Elektroden (2 mm Durchmesser, EasyCon Hellas, Ioannina, Griechenland) in das Harz hergestellt. Der PB-Film wurde elektrochemisch auf einer in Epoxidharz eingegossenen Pt-Elektrode (Durchmesser 2 mm) abgeschieden. Hierzu wurde ein Potential von 0.6 V vs. Ag/AgCl für 5 Minuten in einer Lösung aus 25 mM FeCl₃, 25 mM K₃[Fe(CN)₆], 0.2 M K₂SO₄ und 0.1 M H₂SO₄ an die Elektrode angelegt.¹⁷⁷ Die beschichtete Elektrode wurde mit 10 mM H₂SO₄ gespült und für 2 Std. bei 110 °C getrocknet.

7.1.3 Basis-Versuchsaufbau

Der im Rahmen der ersten Versuche zur SOM verwendete und in Abbildung 4.4 dargestellte Versuchsaufbau bestand aus einem frei drehbaren Multielektrodenhalter (hergestellt in den Werkstätten der Universität Oldenburg), welcher an einem Piezomotor (P-625.1CD und Controller E-665.CR, Physikinstrumente, Karlsruhe, Deutschland) für vertikale Bewegungen in z-Richtung befestigt war, einem dreiachsigen Positioniersystem (Digi-Mic 2-Phasen-Schrittmotoren mit PC-SM32 Kontrollboard, Owis GmbH, Staufen, Deutschland), einem digitalen Monopotentiostaten ((PCI4/300, Gamry Instruments, Warminster, PA, USA) und einem Nanovoltmeter (Modell 2182A/E, Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA) zur Detektion der Spannungsdifferenzen zwischen den MREs.

Der Multielektrodenhalter ermöglichte die Fixierung der MREs parallel zueinander, mit variablem Interelektrodenabstand l und variablen Winkeln α zum Substrat. Die Pt-CE wurde ringförmig um die Substrat-WE herumgelegt. Ein PC mit einer erweiterten Version des Programmes SECMx¹⁶⁸ wurde verwendet, um die Systemkomponenten zu steuern, das Experiment zu koordinieren und die Daten aufzuzeichnen. Die Signale des Monopotentiostaten und des Na-

novoltmeters wurden zeitgleich über eine 16-Bit AD/DA-Karte (19, PCI DAS1602/16, Plug-in Electronic GmbH, Eichenau, Deutschland) eingelesen.

7.1.4 Basis-Versuchsaufbau mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation

Der in Kapitel 7.1.3 beschriebene Basis-Versuchsaufbau wurde um die Komponenten der SF-Regulation erweitert. Wie in Abbildung 4.12 dargestellt, wurde ein zweiter PC (PC-II) verwendet, um die DS4L-Distanzkontroll-Einheit (inkl. internem LIA und SXM Software, Version 0.19f, Anfatec Instrument AG, Oelsnitz, Deutschland) zu steuern. Die Anregung und Detektion von Vibrationen für die SF-Regulation wurde durch piezoelektrische Scheiben (Piezomechanik Pickelmann GmbH, München, Deutschland), welche auf Messing-Halterungen gelötet worden waren, realisiert. Die Messing-Halterungen wurden an MRE-I, wie in der Abbildung dargestellt, fixiert. Die Halterungen waren in einem Winkel von 90° relativ zueinander verdrillt. Der z -Positions-Output des DSL4 wurde mit dem Input des Piezo-Controllers E-665.CR verbunden und das Signal parallel über eine 16-Bit AD/DA-Karte (PCI DAS1602/16, Plug-in Electronic GmbH, Eichenau, Deutschland) eingelesen, welche wiederum mit PC-I verbunden war, um die topographischen Daten aufzuzeichnen. Die Koordination der Experimente, Steuerung der Systemkomponenten sowie Datenverarbeitung erfolgte wiederum um eine erweiterte Version des Programmes SECMx.¹⁶⁸ Die Pt-CE wurde schleifenförmig um die obere MRE herumgelegt.

7.1.5 Setup mit Lock-In-Verstärker

Um den in Abbildung 4.23 dargestellten endgültigen Versuchsaufbau vollständig zu beschreiben, werden die in Kapitel 7.1.3 und 7.1.4 bereits beschriebenen und spezifizierten Systemkomponenten im Folgenden nochmals aufgeführt, sodass sich die Angaben dieses Kapitels teilweise mit Informationen der vorangegangenen Passagen überschneiden. Die Nummern hinter den Komponenten entsprechen der Nummerierung in Abbildung 4.23.

Ein Personalcomputer (PC-I) mit einer erweiterten Version des Programmes SECMx¹⁶⁸ diente zur Koordination des dreiachsigen Positioniersystems (Digi-Mic 2-Phasen-Schritt-Motoren mit PC-SM32 Kontrollboard, Owis GmbH, Staufen, Deutschland), des digitalen Monopotentiostaten (PCI4/300, Gamry Instruments, Warminster, PA, USA) und des zusätzlichen Piezomotors (P-625.1CD und Controller E-665.CR, Physik Instrumente, Karlsruhe, Deutschland). Die Sonde bestand aus MRE-1 (10), welche dicht an der Substratoberfläche positioniert wurde, und MRE-2 (9), welche in einem definierten Abstand l (siehe Abbildungsbeschriftun-

gen) zu MRE-1 positioniert wurde. Die MREs wurden in einem Winkel α von 45° relativ zur Substratoberfläche bzw. Normalen des Substrats mittels des frei drehbaren Multielektrodenhalters (hergestellt in den Werkstätten der Universität Oldenburg) positioniert. MRE-1 wurde dann mit dem A-Input (5) des LIAs (LIA-I, Modell SR830, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) verbunden, MRE-2 mit dem B-Input (4). Der Referenzoutput (6) von LIA-I wurde mit dem Input (3) des Piezo-Controllers verbunden. Das Anregungssignal wurde durch LIA-I generiert und induzierte eine vertikale Vibration der Sonden, welche als Referenzsignal für LIA-I diente. Die Einstellungen von LIA-I waren Zeitkonstante: 1 mS, 12 dB; Input: A-B; Couple: DC; Ground: Float. Der analoge Aux-Input des PCI4/300-Potentiostaten (18) wurde verwendet, um die LIA-verstärkte Spannungsdifferenz ($\Delta U = f(E_s, x, y)$) simultan zum CV der WE ($i_s = f(E_s)$) aufzuzeichnen. Das Potential der WE (12) wurde durch den Potentiostaten (18) kontrolliert. Die CE war ein Pt-Draht, welcher um die MRE-2 herumgewickelt worden war, und sich mit der Sonde relativ zum Substrat bewegt.

Der zweite PC (PC-II) diente zur Steuerung der integrierten DS4L-Distanzkontroll-Einheit (inkl. internem LIA-II und SXM Software, Version 0.19f, Anfatec Instrument AG, Oelsnitz, Deutschland). Die zur Anregung (17) und Detektion (16) von Vibrationen für die SF-Regulation eingesetzten und auf Messing-Halterungen gelöteten piezoelektrischen Scheiben (Piezomechanik Pickelmann GmbH, München, Deutschland) wurden, wie in der Abbildung dargestellt, an MRE-I fixiert. Der Verdrillungswinkel der Halterungen relativ zueinander betrug 90° . Der Input des Piezo-Controllers E-665.CR (3) wurde mit dem z-Positions-Output (13) des DSL4 verbunden und die topographischen Daten auf diese Weise parallel über eine 16-Bit AD/DA-Karte (20, PCI DAS1602/16, Plug-in Electronic GmbH, Eichenau, Deutschland), welche wiederum mit PC-I verbunden war, eingelesen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Verbindungen zum Input des Piezokontrollers (3) nur alternierend erfolgen konnten, da die durch das Referenzsignal des LIAs induzierte vertikale Vibration der Sonden die gleichzeitige Aktivierung der SF-Regulation ausschließt. Die Verbindungen zu Input (3) werden somit in (3a) und (3b) unterschieden.

Der in Abbildung 4.16 dargestellte Vorläufer des hier beschriebenen Versuchsaufbaus unterscheidet sich im Wesentlichen nur durch die Verwendung einer Theta-Kapillare als duale Sonde, welche an der Position von MRE-1 im Aufbau fixiert wurde. An der späteren Position von MRE-2 wurde eine leere Glaskapillare eingespannt, welche lediglich als Halterung für die Pt-CE diente.

7.1.6 Durchführung

Für die SOM-Experimente mit in den Versuchsaufbau integrierter SF-Regulation wurde die untere Elektrode MRE-1 unter Zuhilfenahme dieser im Trockenen direkt an der Substratoberfläche positioniert. Die SF-Regulation wurde anschließend deaktiviert. Ohne SF-Regulation erfolgte die Positionierung unter optischer Kontrolle. Anschließend wurde die Zelle mit dem jeweiligen Elektrolyten befüllt, bis beide Messspitzen der MREs in die Lösung eintauchten. Die Angaben zum Elektrolyten sind den Abbildungsbeschriftungen zu entnehmen. An jedem Messpunkt wurde ein CV aufgenommen, die Lage der Umkehrpotentiale, die Scanrate sowie die Schrittweite während der Messungen ist in den Abbildungsbeschriftungen definiert. Während der LIA-gekoppelten Experimente wurden die MREs bzw. Q-MREs fortwährend zur vertikalen Vibration angeregt.

Die in Abbildung 4.33 dargestellte topographische Charakterisierung der Probe erfolgte direkt im Anschluss an das entsprechende SOM Experiment, sodass sichergestellt ist, dass der gleiche Probenausschnitt untersucht wurde.

Die SOM-Daten wurden unter Nutzung einer erweiterten Version der Software MIRA¹⁶⁶ gemäß Gleichung 8 im angegebenen Wertebereich mit linearem Hintergrund integriert und die Integralwerte relativ zur entsprechenden x/y-Position aufgetragen.

7.2 Experimentelle Details zur elektrochemischen Rastermikroskopie und elektrochemischen Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation

7.2.1 Experimente zur elektrochemischen Rastermikroskopie

Das in Abbildung 4.34 dargestellte SECM-Experiment wurde mit einem Standard-Versuchsaufbau³ im *constant height*-Modus durchgeführt. Als Mediator wurde 4 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in 0.1 M KCl-Lösung verwendet, eine Pt-ME mit $r_T = 4.4 \mu\text{m}$ wurde als WE bei einem Potential $E_T = 0.4 \text{ V}$ gegen eine Ag-QRE gehalten. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Draht. Das Substrat wurde im Ruhezellpotential (*open circuit potential*) belassen, die kontaktierten Substratelektroden jedoch mit einem in die Lösung eintauchenden Pt-Netz verbun-

den, um eine hinreichende Antriebskraft der elektrochemischen Reaktion zu gewährleisten. Die Schrittweite betrug 5 μm in x - und y -Richtung.

7.2.2 Herstellung von Gold-Mikroelektroden

Die im Rahmen der in Kapitel 5.3 besprochenen SF-SECM-Experimente an DSSCs eingesetzten Au-MEs wurden wie folgt hergestellt.¹⁷⁸ Die Prozedur orientiert sich an dem durch Mezzour et al.¹⁸³ präsentierten Verfahren zur Herstellung von Pt-Mikroelektroden mit kontrollierter Geometrie. Der mittlere Teil einer Borsilikatglaskapillare (1.5 mm OD, Wanddicke 0.375 mm, Länge 100 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) wurde mit Hilfe eines Mikropipetten-Pullers (Modell PP-830, Narishige, Tokio, Japan; Heater-Level 75, Ausziehprozess händisch unterbrochen) vorverdünnt und ein sauberer Au-Draht (Durchmesser 25 μm , Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland) mittig in die Kapillare eingeführt. Anschließend wurde der Draht mittels des Mikropipetten-Pullers in die Kapillare eingeschmolzen. Hierbei wurde über beide Seiten der Kapillare über eine Drehschieberpumpe (Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland) ein Vakuum angelegt und der Mikropipettenpuller nacheinander für jeweils 1.5 Minuten auf Heater Level 75, Heater Level 80 und Heater Level 90 eingestellt, während der Heizdraht über eine Stellschraube manuell entlang des einzuschmelzenden Teils der Kapillare bewegt wurde. Nach dem Einschmelzen des Au-Drahtes wurde die Kapillare bei Heater Level 90 zu zwei Au-MEs auseinandergezogen. Die MEs wurden anschließend mittels einer Mikro-Schleifmaschine (EG 400, Narishige, Tokio, Japan) poliert. Der Elektrodenradius r_T wurde gemäß Formel 6 über die Größe des Diffusionsgrenzstroms aus einem CV bestimmt. Die zentrierte Position der Au-Elektrode in der umgebenden Glasschicht wurde über ein Konfokalmikroskop (Leica TCS SP2 AOBS, Leica Microsystems GmbH, Heidelberg, Deutschland) mit dazugehöriger Software (Leica Confocal Software, Version 2.62) unter Verwendung eines 633 nm HeNe-Lasers bestätigt.

7.2.3 Herstellung von Platin-Mikroelektroden

Die Herstellung von Pt-MEs erfolgte unter Nutzung eines laserbasierten Mikropipetten-Pullers (P-2000, Sutter Instrument, Novato, Kalifornien, USA) ähnlich zur den in der Literatur¹⁸³⁻¹⁸⁶ angegebenen Prozeduren.

Eine Quarzglaskapillare (OD 0.9 mm, ID 0.3 mm, Länge 100 mm, Hilgenberg GmbH, Malsfeld, Deutschland) wurde auf eine Länge von 9 cm geschnitten und einmal mit 10%iger HNO_3 -Lösung gespült, anschließend mehrfach mit deionisiertem Wasser. Die Kapillare wurde

bei 100 °C über Nacht getrocknet. Anschließend wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen angewendet. In der ersten Variante (Typ 1) wurde ein sauberer Pt-Draht (Durchmesser 25 µm, Goodfellow GmbH, Bad Nauheim, Deutschland) direkt in den mittleren Teil der Kapillare eingeführt. Die Kapillare wurde anschließend in den Mikropipetten-Puller eingespannt und von beiden Seiten über eine Drehschieberpumpe (Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland) Vakuum angelegt. Der Draht wurde in zwölf Zyklen mit je 20 Sekunden heizen und 20 Sekunden abkühlen in die Kapillare eingeschmolzen, die Parameter des Mikropipetten-Pullers betragen hierbei: HEAT 640 FIL 4 VEL 100 DEL 100 PUL 0. Nach dem Einschmelzen wurde die Kapillare mit HEAT 710 FIL 2 VEL 100 DEL 100 PUL 220 auseinandergezogen. In der zweiten Variante (Typ 2) wurde die Glaswand der leeren Kapillare zunächst mit HEAT 600 FIL 8 VEL 40 DEL 140 PUL 0 in der Mitte ausgedünnt und anschließend ein 25 µm Pt-Draht mittig eingeführt. Der Draht wurde anschließend in 12 Zyklen mit je 30 Sekunden heizen und 10 Sekunden abkühlen mit HEAT 590 FIL 4 VEL 100 DEL 100 PUL 0 in die Kapillare eingeschmolzen. Für die Kapillaren des Typs 2 wurden anschließend unterschiedliche Einstellungen verwendet, um diese auseinanderzuziehen. Hierbei kamen sowohl ein- als auch zwei-schrittige Programme zum Einsatz. Die Parameter des Mikropipetten-Pullers sowie die resultierenden Elektrodenparameter nach dem Ausziehen und Polieren sind Tabelle 7.1 zu entnehmen. Alle Pt-Elektroden wurden mit Hilfe einer Mikro-Schleifmaschine (EG-400, Narishige, Tokio, Japan) poliert und die Sondendimensionen mittels eines Konfokalmikroskops (Leica TCS SP2 AOBS, Leica Microsystems GmbH, Heidelberg, Deutschland) mit dazugehöriger Software (Leica Confocal Software, Version 2.62) unter Verwendung eines 633 nm HeNe-Lasers charakterisiert. Für die Herstellung der schräg angeschliffenen MEs (Sondenvariante C) wurden Elektroden, welche als Typ 1 eingeschmolzen und ausgezogen wurden, in einem Winkel von 30° relativ zur Oberflächen-Normalen poliert.

Tabelle 7.1: Am Mikropipetten-Puller eingestellte Parameter beim Ausziehen der eingeschmolzenen Kapillaren des Typ 2.

Name	RG	r_T	Parameter
IPN61	5.6	5.5	Heat 640 Fil 4 Vel 30 Del 125 Pul 100; Verdünnung, dann mittig geschnitten
IPN62	4.5	6.8	Heat 640 Fil 4 Vel 30 Del 125 Pul 100; Verdünnung, dann mittig geschnitten
IPN63	4.4	6.5	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 640 Fil 4 Vel 70 Del 125 Pul 100; weitergezogen, dann mittig gebrochen
IPN64	5.6	5	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 640 Fil 4 Vel 70 Del 125 Pul 100; weitergezogen, dann mittig gebrochen
IPN66	5	2.5	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung

			Heat 640 Fil 2 Vel 100 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN67	6	2.5	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 640 Fil 2 Vel 100 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN68	6.2	4.7	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 4 Vel 100 Del 100 Pul 220; weiter verdünnt, dann mittig geschnitten
IPN69	6	5.3	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 4 Vel 100 Del 100 Pul 220; weiter verdünnt, dann mittig geschnitten
IPN610	5.3	2	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 2 Vel 100 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN611	5.8	2	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 2 Vel 100 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN612	5	3.5	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 660 Fil 2 Vel 80 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN613	5.4	4	Heat 640 Fil 4 Vel 50 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 660 Fil 2 Vel 80 Del 100 Pul 220; Hard Pull
IPN614	4.3	4.5	Heat 640 Fil 4 Vel 10 Del 125 Pul 100; 3-4 Verdünnungszyklen, dann Hard Pull
IPN615	5	3	Heat 640 Fil 4 Vel 10 Del 125 Pul 100; 3-4 Verdünnungszyklen, dann Hard Pull
IPN616	4.8	2.5	Heat 640 Fil 4 Vel 20 Del 125 Pul 200; 1 Verdünnungszyklus, dann Hard Pull
IPN618	5.3	2.3	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 640 Fil 2 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull
IPN619	6.7	2.2	Heat 640 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 640 Fil 2 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull
IPN620	6	5	Heat 660 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung, dann gebrochen
IPN621	4.7	1.5	Heat 700 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 2 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull
IPN622	5.3	3	Heat 700 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Verdünnung Heat 700 Fil 2 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull
IPN623	4.8	6.5	Heat 720 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull
IPN624	5	6.3	Heat 720 Fil 4 Vel 40 Del 125 Pul 100; Hard Pull

7.2.4 Experimente zur elektrochemischen Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation

Die SF-SECM-Experimente wurden mit einem bereits etablierten Versuchsaufbau³⁵ durchgeführt. Im Folgenden nicht weiter beschriebene experimentelle Details der in Kapitel 5.3 besprochenen Versuche an DSSCs und GDEs sind der Literatur^{178, 179} zu entnehmen.

Der Standard-Versuchsaufbau (im Labor der AG Wittstock) zur Durchführung von SF-SECM-Experimenten besteht aus einem dreiaxigen Positioniersystem und einem Potentiostat, welcher über eine AD/DA-Karte (PCI DAS1602/16, Plug-in Electronic GmbH, Eichenau, Deutschland) mit einem PC (PC-I) mit der Software SECMx¹⁶⁸ verbunden ist. SECMx koordiniert das Experiment und zeichnet die Daten auf. Die als WE eingesetzte ME

ist mit zwei Messing-Halterungen mit jeweils einer angelöteten piezoelektrischen Scheibe (Piezomechanik Pickelmann GmbH, München, Deutschland) versehen, welche in einem Verdrehwinkel von 45° relativ zueinander fixiert sind und zur Anregung und Detektion der horizontalen Schwingung verwendet werden. Die SF-Einheit besteht aus einem zweiten PC (PC-II) und der DS4L-Kontrolleinheit (inkl. internem LIA-II und SXM Software, Version 0.19f, Anfatec Instrument AG, Oelsnitz, Deutschland). Die vertikale Position der ME wird schließlich über einen zusätzlichen z -Piezo-Motor reguliert, wobei die SF-Einheit das Eingangssignal für den Piezo-Controller generiert, das Ausgangssignal wird wiederum über die AD/DA-Karte an PC-I übermittelt. Abbildung 7.1 zeigt ein Schema des Standard-Versuchsaufbaus zur Durchführung von SF-SECM-Experimenten.

Im Fall der SF-SECM-Experimente an GDEs wurde ein Positioniersystem der Firma OWIS (Digi-Mic 2-Phasen-Schritt-Motoren mit PC-SM32 Kontrollboard, Owis GmbH, Staufen, Deutschland) eingesetzt, zur Steuerung der elektrochemischen Zelle ein Bipotentiostat (μ Bip2, M. Schramm, Universität Düsseldorf, Deutschland) und ein Piezomotor der Firma Physik Instrumente (P-625.1CD und Controller E-665.CR, Physik Instrumente, Karlsruhe, Deutschland) zur Variation der z -Position der ME.

Für die Experimente an DSSCs wurden neben dem zur SF-Einheit gehörigen z -Piezomotor (P-780.20 und Controller E-665.CR, Physik Instrumente, Karlsruhe, Deutschland) zwei weitere Positioniersysteme eingesetzt. Ein dreiachsiges Positioniersystem (SPI Robot, Oppenheim, Deutschland) diente zur Positionierung der ME selbst, ein zweiachsiges Positioniersystem (N661.21 mit Controller E-861.1A1, Physik Instrumente, Karlsruhe, Deutschland) zur lateralen Bewegung der Probe relativ zur Lichtquelle und der ME.

Die experimentellen Daten wurden über die Software MIRA¹⁶⁶ verarbeitet.

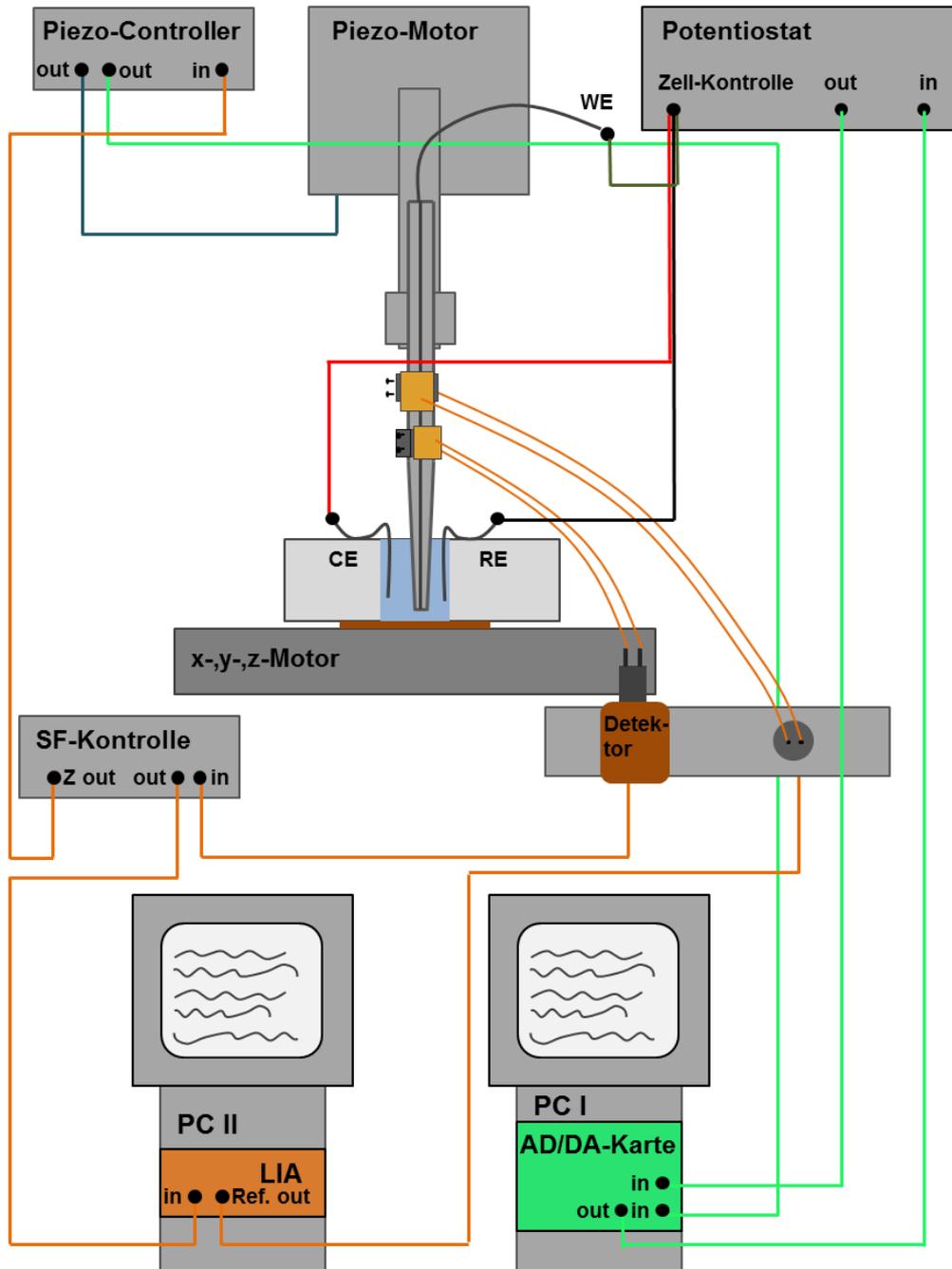


Abbildung 7.1: Schema des Versuchsaufbaus zur Durchführung von SF-SECM-Experimenten.³⁵

8 Symbole und Abkürzungen

Symbole

A	Querschnitt
c	Konzentration
d	Abstand zwischen Sonde und Substrat
D	Diffusionskoeffizient
F	Faraday-Konstante
i	Strom
i_T	Sondenstrom
j	Stromdichte
$j(\omega)$	Wechselstromdichte
κ	spezifische Leitfähigkeit
l	Abstand zwischen zwei Messpunkten, Interelektrodenabstand
L	Leitfähigkeit
n	Anzahl Elektronen
μ_i	chemisches Potential
φ	Galvanipotential
R	Elektrischer Widerstand
ρ	spezifischer Widerstand
r_S	minimale Größe des Substrats für ebene Proben
r_T	radius tip, Radius aktive Elektrodenfläche
U	Spannung
ΔU	Potentialdifferenz
$V(\omega)$	Wechselspannung
z	Ladung
$Z(\omega)$	Impedanz

Abkürzungen

AC	<i>alternating current</i> , Wechselstrom
AD/DA-Karte	Analog-Digital/Digital-Analog-Karte
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
Ag/AgCl-MRE	Silber-Silberchlorid-Mikroreferenzelektrode
Au-ME	Gold-Mikroelektrode
c-AFM	<i>conductive atomic force microscopy</i>
CE	<i>counter electrode</i> , Gegenelektrode
[Co(bpy) ₃](PF ₆) ₃	Cobalt-(III)-trisbipyridinhexafluorophosphat
CV	<i>cyclic voltammogram</i> , Zykelvoltammogramm
DSSC	<i>dye sensitized solar cell</i> , farbstoffsensibilisierte Solarzelle
FTO	<i>fluorine doped tin oxide</i> , Fluor-Zinn-Oxid
GC-Modus	Generator-Kollektor-Modus
GDE	<i>gas diffusion electrode</i> , Gasdiffusionselektrode
HIC-SECM	<i>hopping intermittent contact scanning electrochemical microscopy</i>
HOPG	<i>highly oriented pyrolytic graphite</i>
IC	<i>intermittent contact</i>
LED	<i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
LEIS	<i>local electrochemical impedance spectroscopy</i> , lokale Impedanzspektroskopie
LJP	<i>liquid junction potential</i> , Diffusionspotential
LIA	<i>lock-in-amplifier</i> , Lock-In-Verstärker
ME	Mikroelektrode
MRE	Mikroreferenzelektrode
NVM	Nanovoltmeter
OM	<i>ohmic microscopy</i> , Ohm'sche Mikroskopie
PC	Personalcomputer
PB	Preussisch Blau
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q-MRE	Quasi-Mikroreferenzen
QRCE	<i>quasi reference counter electrode</i> , Quasireferenz-Gegenelektrode
QRE	Quasi-Referenzelektrode

RC-Modus	<i>redox competition mode</i> , Redox-Konkurrenz-Modus
RE	Referenzelektrode
SHE	<i>standard hydrogen electrode</i> , Standard-Wasserstoffelektrode
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
SECCM	<i>scanning electrochemical cell microscopy</i>
SECM	<i>scanning electrochemical microscopy</i> , elektrochemische Rastermikroskopie
SI-Modus	<i>surface interrogation mode</i>
SG/TC-Modus	<i>sample-generation/tip-collection-Modus</i>
SICM	<i>scanning ion conductance microscopy</i> , Rasterionenleitfähigkeitsmikroskopie
SF	<i>shear force</i> , Scherkraft
SF-Regulation	Scherkraftabstandsregulation
SF-SECM	<i>shear force scanning electrochemical microscopy</i> , elektrochemische Rastermikroskopie mit gekoppelter Scherkraftabstandsregulation
SKPFM	<i>scanning Kelvin probe force microscopy</i>
S/N-Verhältnis	<i>signal-to-noise ratio</i> , Signal-Rausch-Verhältnis
SOM	<i>scanning ohmic microscopy</i> , Ohm'sche Rastermikroskopie
SRET	<i>scanning reference electrode technique</i>
SVET	<i>scanning vibrating electrode technique</i>
SWNT	<i>single-walled carbon nanotubes</i>
TG/SC-Modus	<i>tip-generation/sample-collection-Modus</i>
WE	<i>working electrode</i> , Arbeitselektrode

9 Literatur

- (1) Korthauer, R., Ed. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013.
- (2) Haugstadt, G., Ed. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2012.
- (3) Wittstock, G.; Burchardt, M.; Pust, S. E.; Shen, Y.; Zhao, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1584-1617.
- (4) Mirkin, M. V.; Nogala, W.; Velmurugan, J.; Wang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21196-21212.
- (5) Sun, P.; Laforge, F. O.; Mirkin, M. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 802-823.
- (6) Szunerits, S.; Pust, S. E.; Wittstock, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 1103-1120.
- (7) Schmachtel, S.; Pust, S. E.; Toiminen, M.; Wittstock, G.; Kontturi, K.; Forsén, O.; Barker, M. H. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **2008**, *108*, 273-283.
- (8) Lazenby, R. A.; McKelvey, K.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *85*, 2937-2944.
- (9) Kranz, C. *Analyst* **2014**, *139*, 336-352.
- (10) Kranz, C.; Kueng, A.; Lugstein, A.; Bertagnolli, E.; Mizaikoff, B. *Ultramicroscopy* **2004**, *100*, 127-134.
- (11) Smirnov, W.; Kriele, A.; Hoffmann, R.; Sillero, E.; Hees, J.; Williams, O. A.; Yang, N.; Kranz, C.; Nebel, C. E. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *83*, 4936-4941.
- (12) Takahashi, Y.; Shevchuk, A. I.; Novak, P.; Murakami, Y.; Shiku, H.; Korchev, Y. E.; Matsue, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10118-10126.
- (13) Takahashi, Y.; Shevchuk, A. I.; Novak, P.; Zhang, Y.; Ebejer, N.; MacPherson, J. V.; Unwin, P. R.; Pollard, A. J.; Roy, D.; Clifford, C. A.; Shiku, H.; Matsue, T.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9638-9642, S9638/9631-S9638/9635.
- (14) Page, A.; Kang, M.; Armitstead, A.; Perry, D.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2017**, *89*, 3021-3028.
- (15) Kang, M.; Momotenko, D.; Page, A.; Perry, D.; Unwin, P. R. *Langmuir* **2016**, *32*, 7993-8008.
- (16) Momotenko, D.; Byers, J. C.; McKelvey, K.; Kang, M.; Unwin, P. R. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8942-8952.

- (17) Kurzweil, P., Ed. *Brennstoffzellentechnik*; Springer: Wiesbaden, 2013.
- (18) Amemiya, S.; Bard, A. J.; Fan, F.-R. F.; Mirkin, M. V.; Unwin, P. R. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 95-131.
- (19) Eckhard, K.; Chen, X.; Turcu, F.; Schuhmann, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5359-5365.
- (20) Nebel, M.; Erichsen, T.; Schuhmann, W. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 141-151.
- (21) Barton, Z. J.; Rodriguez-Lopez, J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, *86*, 10660-10667.
- (22) Bülter, H.; Peters, F.; Schwenzel, J.; Wittstock, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10531-10535.
- (23) Ventosa, E.; Schuhmann, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28441-28450.
- (24) Zampardi, G.; Ventosa, E.; La Mantia, F.; Schuhmann, W. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9347-9349.
- (25) Bülter, H.; Peters, F.; Schwenzel, J.; Wittstock, G. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A27-A34.
- (26) Hui, J.; Burgess, M.; Zhang, J.; Rodriguez-Lopez, J. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4248-4257.
- (27) Lipson, A. L.; Ginder, R. S.; Hersam, M. C. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2011**, *23*, 5613-5617.
- (28) Harms, N.; Heins, T. P.; Schroeder, U. *Energy Technol. (Weinheim, Ger.)* **2016**, *4*, 1514-1519.
- (29) Huang, V. M.; Wu, S.-L.; Orazem, M. E.; Pebere, N.; Tribollet, B.; Vivier, V. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8048-8057.
- (30) Lillard, R. S. In *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering* P. Markus, F. M., Ed.; Taylor & Francis: Boca Raton, 2006, pp 571-604.
- (31) Newman, J.; Thomas-Alyea, K. E., Eds. *Electrochemical Systems*; John Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey, 2004.
- (32) Palumbo de Abreu, C.; Molena de Assis, C.; Suegama, P. H.; Costa, I.; Keddah, M.; de Melo, H. G.; Vivier, V. *Electrochim. Acta* **2017**, *233*, 256-261.
- (33) Chen, Y.; Belianinov, A.; Scherson, D. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8754-8758.
- (34) Ballesteros Katemann, B.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2025-2033.
- (35) Tefashe, U. M.; Wittstock, G. *C. R. Chim.* **2013**, *16*, 7-14.
- (36) Ludwig, M.; Kranz, C.; Schuhmann, W.; Gaub, H. E. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 2857-2860.

- (37) Hengstenberg, A.; Kranz, C.; Schuhmann, W. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1547-1554.
- (38) Hamann, C. H.; Vielstich, W. In *Elektrochemie*; Hamann, C. H., Vielstich, W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, 2005; Vol. 4. Auflage, pp 11-70.
- (39) Nanis, L.; Kesselman, W. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 454-461.
- (40) Isaacs, H. S.; Vyas, B.; Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY, USA., 1979, pp 57 pp.
- (41) Curtright, T. L.; Aden, N. M.; Chen, X.; Haddad, M. J.; Karayev, S.; Khadka, D. B.; Li, J. *Eur. J. Phys.* **2016**, *37*, 035201.
- (42) de Assis, T. A.; Mota, F. d. B.; Miranda, J. G. V.; Andrade, R. F. S.; Dias Filho, H. d. O.; de Castilho, C. M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 3393-3399.
- (43) de Castro, C. P.; de Assis, T. A.; de Castilho, C. M. C.; Andrade, R. F. S. *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, *26*, 445007/445001-445007/445008, 445008 pp.
- (44) Jorcin, J.-B.; Blanc, C.; Pebere, N.; Tribollet, B.; Vivier, V. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C46-C51.
- (45) Thornhill, R. S.; Evans, U. R. *J. Chem. Soc.* **1938**, 614-621.
- (46) Thornhill, R. S.; Evans, U. R. *J. Chem. Soc.* **1938**, 2109-2114.
- (47) Jaffe, L. F.; Nuccitelli, R. *J. Cell Biol.* **1974**, *63*, 614-628.
- (48) Isaacs, H. S. *Corrosion (Houston)* **1987**, *43*, 594-598.
- (49) Isaacs, H. S. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 722-728.
- (50) Rossi, S.; Fedel, M.; Deflorian, F.; Vadillo, M. d. C. *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 984-994.
- (51) McMurray, H. N.; Williams, D.; Worsley, D. A. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, B567-B573.
- (52) Bastos, A. C.; Quevedo, M. C.; Ferreira, M. G. S. *Corros. Sci.* **2015**, *92*, 309-314.
- (53) Dolgikh, O.; Demeter, A.-S.; Lamaka, S. V.; Taryba, M.; Bastos, A. C.; Quevedo, M. C.; Deconinck, J. *Electrochim. Acta* **2016**, *203*, 379-387.
- (54) Wilson, B. P.; Searle, J. R.; Yliniemi, K.; Worsley, D. A.; McMurray, H. N. *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 52-60.
- (55) Zlatev, R.; Valdez, B.; Stoytcheva, M.; Ramos, R.; Kiyota, S. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 2746-2757.
- (56) Bastos, A. C.; Quevedo, M. C.; Ferreira, M. G. S. *Electrochim. Acta* **2016**, *202*, 310-315.
- (57) Lillard, R. S.; Moran, P. J.; Isaacs, H. S. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1007-1012.
- (58) Cheng, Y. F. In *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*; Sharma, S. K., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012, pp 71-96.

- (59) Bayet, E.; Huet, F.; Keddami, M.; Ogle, K.; Takenouti, H. *Mater. Sci. Forum* **1998**, 289-292, 57-68.
- (60) Bayet, E.; Huet, F.; Keddami, M.; Ogle, K.; Takenouti, H. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 4117-4127.
- (61) Cartier, C. A.; Kumsa, D.; Feng, Z.; Zhu, H.; Scherson, D. A. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, 84, 7080-7084.
- (62) Ignatowicz, M.; Oesterschulze, E. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 251601/251601-251601/251603.
- (63) Hamann, C. H.; Vielstich, W. In *Elektrochemie*; Hamann, C. H., Vielstich, W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, 2005; Vol. 4. Auflage, pp 71-154.
- (64) Inzelt, G. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 1-24.
- (65) Hamann, C. H.; Vielstich, W. In *Elektrochemie*; Hamann, C. H., Vielstich, W., Eds.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim, 2005; Vol. 4. Auflage, pp 155-255.
- (66) Tsirlina, G. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 33-48.
- (67) Scholz, F.; Kakiuchi, T. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 49-76.
- (68) Kahler, H. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 289-304.
- (69) Shinwari, M. W.; Zhitomirsky, D.; Deen, I. A.; Selvaganapathy, P. R.; Deen, M. J.; Landheer, D. *Sensors* **2010**, 10, 1679-1715.
- (70) Inzelt, G.; Lewenstamm, A.; Scholz, F., Eds. *Handbook of Reference Electrodes*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2013.
- (71) Izutsu, K. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 145-188.
- (72) Bhatt, A. I.; Snook, G. A. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 189-228.
- (73) Torriero, A. A. J.; Sunarso, J.; Howlett, P. C. *Electrochim. Acta* **2012**, 82, 60-68.
- (74) Kisiel, A.; Marcisz, H.; Michalska, A.; Maksymiuk, K. *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2005**, 130, 1655-1662.

- (75) Kharton, V. V.; Tsipis, E. V. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 243-278.
- (76) Lewenstamm, A. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 279-288.
- (77) Geary, S.; McMurray, H. N.; de Vooy, A. C. A. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 37-51, 16 pp.
- (78) Cassemis, L. T. L.; Sullivan, J. H.; Power, A. D. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 13-23, 12 pp.
- (79) Inzelt, G. In *Handbook of Reference Electrodes*; Inzelt, G., Lewenstamm, A., Scholz, F., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013, pp 331-332.
- (80) Hashemi, P.; Walsh, P. L.; Guillot, T. S.; Gras-Najjar, J.; Takmakov, P.; Crews, F. T.; Wightman, R. M. *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 658-666.
- (81) Moussy, F.; Harrison, D. J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1994**, *66*, 674-679.
- (82) Webster, T. A.; Goluch, E. D. *Lab Chip* **2012**, *12*, 5195-5201.
- (83) Burchardt, M.; Wittstock, G. *Bioelectrochemistry* **2008**, *72*, 66-76.
- (84) Mengesha Tefashe, U.; Nonomura, K.; Vlachopoulos, N.; Hagfeldt, A.; Wittstock, G. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4316-4323.
- (85) Li, F.; Unwin, P. R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4031-4043.
- (86) Laforge, F. O.; Kakiuchi, T.; Shigematsu, F.; Mirkin, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15380-15381.
- (87) Zhang, J.; Unwin, P. R. *Langmuir* **2002**, *18*, 1218-1224.
- (88) Fedorov, R. G.; Mandler, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2725-2732.
- (89) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Orain, C.; Conan, F.; Cosquer, N.; Poul, N. L.; Reinaud, O.; Mest, Y. L.; Hapiot, P. *Langmuir* **2014**, *30*, 4501-4508.
- (90) Liu, L.; Tan, C.; Chai, J.; Wu, S.; Radko, A.; Zhang, H.; Mandler, D. *Small* **2014**, *10*, 3555-3559.
- (91) Senoez, C.; Maljusch, A.; Rohwerder, M.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* **2011**, *24*, 239-245.
- (92) Nebel, M.; Eckhard, K.; Erichsen, T.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 7842-7848.
- (93) Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1268-1288.
- (94) Bard, A. J. In *Scanning Electrochemical Microscopy*; Bard, A. J., Mirkin, M. V., Eds.; CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2012; Vol. 2, pp 1-14.
- (95) Velmurugan, J.; Sun, P.; Mirkin, M. V. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 459-464.
- (96) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *84*, 7518-7524.

- (97) Liu, B.; Bard, A. J.; Mirkin, M. V.; Creager, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1485-1492.
- (98) Martin, R. D.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *70*, 276-284.
- (99) Fernandez, J. L.; Bard, A. J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *76*, 2281-2289.
- (100) Eckhard, K.; Schuhmann, W. *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 1164-1169.
- (101) Serrapede, M.; Denuault, G.; Sosna, M.; Pesce, G. L.; Ball, R. J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *85*, 8341-8346.
- (102) Kiss, A.; Nagy, G. *Electrochim. Acta* **2014**, *119*, 169-174.
- (103) Park, H. S.; Leonard, K. C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12093-12102.
- (104) Zigah, D.; Wang, A.; Lagrost, C.; Hapiot, P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2019-2023.
- (105) Souto, R. M.; Gonzalez-Garcia, Y.; Battistel, D.; Daniele, S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 230-236.
- (106) Satpati, A. K.; Bard, A. J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *84*, 9498-9504.
- (107) Ellis, H.; Schmidt, I.; Hagfeldt, A.; Wittstock, G.; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21775-21783.
- (108) Kim, J.; Xiong, H.; Hofmann, M.; Kong, J.; Amemiya, S. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 1605-1607.
- (109) McKelvey, K.; Edwards, M. A.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 6334-6337.
- (110) Eckhard, K.; Schuhmann, W. *Analyst* **2008**, *133*, 1486-1497.
- (111) Cortes-Salazar, F.; Momotenko, D.; Lesch, A.; Wittstock, G.; Girault, H. H. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 10037-10044.
- (112) Oyamatsu, D.; Hirano, Y.; Kanaya, N.; Mase, Y.; Nishizawa, M.; Matsue, T. *Bioelectrochemistry* **2003**, *60*, 115-121.
- (113) Takahashi, Y.; Hirano, Y.; Yasukawa, T.; Shiku, H.; Yamada, H.; Matsue, T. *Langmuir* **2006**, *22*, 10299-10306.
- (114) Etienne, M.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 288-293.
- (115) Danis, L.; Snowden, M. E.; Tefashe, U. M.; Heinemann, C. N.; Mauzeroll, J. *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 121-129.
- (116) Katemann, B. B.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 60-65.
- (117) Schulte, A.; Nebel, M.; Schuhmann, W. *Methods Enzymol.* **2012**, *504*, 237-254.
- (118) Lee, Y.; Ding, Z.; Bard, A. J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *74*, 3634-3643.

- (119) Garay, M. F.; Ufheil, J.; Borgwarth, K.; Heinze, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4028-4033.
- (120) James, P.; Garfias-Mesias, L. F.; Moyer, P. J.; Smyrl, W. H. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 64-66.
- (121) Etienne, M.; Schulte, A.; Mann, S.; Jordan, G.; Dietzel, I. D.; Schuhmann, W. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *76*, 3682-3688.
- (122) Botz, A. J. R.; Nebel, M.; Rincon, R. A.; Ventosa, E.; Schuhmann, W. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 38-44.
- (123) Nebel, M.; Grutzke, S.; Diab, N.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6335-6338.
- (124) Nebel, M.; Gruetzke, S.; Diab, N.; Schulte, A.; Schuhmann, W. *Faraday Discuss.* **2013**, *164*, 19-32.
- (125) Etienne, M.; Moulin, J.-P.; Gourhand, S. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 16-21.
- (126) Etienne, M.; Lhenry, S.; Cornut, R.; Lefrou, C. *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 877-884.
- (127) Hansma, P. K.; Drake, B.; Marti, O.; Gould, S. A.; Prater, C. B. *Science* **1989**, *243*, 641-643.
- (128) Korchev, Y. E.; Bashford, C. L.; Milovanovic, M.; Vodyanoy, I.; Lab, M. J. *Biophys. J.* **1997**, *73*, 653-658.
- (129) Mann, S. A.; Hoffmann, G.; Hengstenberg, A.; Schuhmann, W.; Dietzel, I. D. *J. Neurosci. Methods* **2002**, *116*, 113-117.
- (130) Shevchuk, A. I.; Frolenkov, G. I.; Sanchez, D.; James, P. S.; Freedman, N.; Lab, M. J.; Jones, R.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2212-2216.
- (131) Korchev, Y. E.; Gorelik, J.; Lab, M. J.; Sviderskaya, E. V.; Johnston, C. L.; Coombes, C. R.; Vodyanoy, I.; Edwards, C. R. *Biophys. J.* **2000**, *78*, 451-457.
- (132) Korchev, Y. E.; Negulyaev, Y. A.; Edwards, C. R. W.; Vodyanoy, I.; Lab, M. J. *Nat. Cell Biol.* **2000**, *2*, 616-619.
- (133) Shevchuk, A. I.; Gorelik, J.; Harding, S. E.; Lab, M. J.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E. *Biophys. J.* **2001**, *81*, 1759-1764.
- (134) Gorelik, J.; Shevchuk, A. I.; Frolenkov, G. I.; Diakonov, I. A.; Lab, M. J.; Kros, C. J.; Richardson, G. P.; Vodyanoy, I.; Edwards, C. R. W.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2003**, *100*, 5819-5822.
- (135) Happel, P.; Hoffmann, G.; Mann, S. A.; Dietzel, I. D. *J. Microsc.* **2003**, *212*, 144-151.
- (136) Zhang, Y.; Gorelik, J.; Sanchez, D.; Shevchuk, A.; Lab, M.; Vodyanoy, I.; Klenerman, D.; Edwards, C.; Korchev, Y. *Kidney Int.* **2005**, *68*, 1071-1077.

- (137) Chen, C.-C.; Zhou, Y.; Baker Lane, A. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2012**, *5*, 207-228.
- (138) Rheinlaender, J.; Geisse, N. A.; Proksch, R.; Schaffer, T. E. *Langmuir* **2011**, *27*, 697-704.
- (139) Schaeffer, T. E.; Anczykowski, B.; Fuchs, H. *Appl. Scanning Probe Methods II* **2006**, 91-119.
- (140) Gorelik, J.; Gu, Y.; Spohr, H. A.; Shevchuk, A. I.; Lab, M. J.; Harding, S. E.; Edwards, C. R. W.; Whitaker, M.; Moss, G. W. J.; Benton, D. C. H.; Sanchez, D.; Darsson, A.; Vodyanoy, I.; Klenerman, D.; Korchev, Y. E. *Biophys. J.* **2002**, *83*, 3296-3303.
- (141) Rodolfa, K. T.; Bruckbauer, A.; Zhou, D.; Korchev, Y. E.; Klenerman, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6854-6859.
- (142) Rodolfa, K. T.; Bruckbauer, A.; Zhou, D.; Schevchuk, A. I.; Korchev, Y. E.; Klenerman, D. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 252-257.
- (143) Momotenko, D.; Page, A.; Adobes-Vidal, M.; Unwin, P. R. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8871-8878.
- (144) Page, A.; Perry, D.; Unwin Patrick, R. *Proc. R. Soc. A* **2017**, *473*, 20160889.
- (145) Perry, D.; Al Botros, R.; Momotenko, D.; Kinnear, S. L.; Unwin, P. R. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7266-7276.
- (146) Ida, H.; Takahashi, Y.; Kumatani, A.; Shiku, H.; Matsue, T. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2017**, *89*, 6015-6020.
- (147) Adobes-Vidal, M.; Shtukenberg, A. G.; Ward, M. D.; Unwin, P. R. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 1766-1774.
- (148) Page, A.; Perry, D.; Young, P.; Mitchell, D.; Frenguelli, B. G.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *88*, 10854-10859.
- (149) Zhou, L.; Gong, Y.; Sunq, A.; Hou, J.; Baker, L. A. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *88*, 9630-9637.
- (150) Nashimoto, Y.; Takahashi, Y.; Zhou, Y.; Ito, H.; Ida, H.; Ino, K.; Matsue, T.; Shiku, H. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6915-6922.
- (151) Perry, D.; Paulose Nadappuram, B.; Momotenko, D.; Voyias, P. D.; Page, A.; Tripathi, G.; Frenguelli, B. G.; Unwin, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3152-3160.
- (152) Momotenko, D.; McKelvey, K.; Kang, M.; Meloni, G. N.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *88*, 2838-2846.
- (153) Ebejer, N.; Schnippering, M.; Colburn, A. W.; Edwards, M. A.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 9141-9145.

- (154) Hassel, A. W.; Lohrengel, M. M. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3327-3333.
- (155) Lohrengel, M. M.; Moehring, A.; Pilaski, M. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 334-339.
- (156) Ebejer, N.; Guell Aleix, G.; Lai Stanley, C. S.; McKelvey, K.; Snowden Michael, E.; Unwin Patrick, R. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2013**, *6*, 329-351.
- (157) Lai, S. C. S.; Patel, A. N.; McKelvey, K.; Unwin, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5405-5408.
- (158) Guell, A. G.; Cuharuc, A. S.; Kim, Y.-R.; Zhang, G.; Tan, S.-y.; Ebejer, N.; Unwin, P. R. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3558-3571.
- (159) E, S. P.; Kim, Y.-R.; Perry, D.; Bentley, C. L.; Unwin, P. R. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 30458-30466.
- (160) Guell, A. G.; Meadows, K. E.; Dudin, P. V.; Ebejer, N.; Byers, J. C.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. *Faraday Discuss.* **2014**, *172*, 439-455.
- (161) Patten, H. V.; Lai, S. C. S.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *84*, 5427-5432.
- (162) Paulose Nadappuram, B.; McKelvey, K.; Byers, J. C.; Guell, A. G.; Colburn, A. W.; Lazenby, R. A.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2015**, *87*, 3566-3573.
- (163) Plettenberg, I.; Wittstock, G. *Electrochim. Acta* **2016**, *197*, 318-329.
- (164) Plettenberg, I.; Wittstock, G. *Energy Technol. (Weinheim, Ger.)* **2016**, *4*, 1495-1501.
- (165) Plettenberg, I.; Hänsch, M.; Wittstock, G. In *Symposium "Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung. Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?"*; Michaelis, A., Schneider, M., Eds.; Fraunhofer Verlag: Dresden, 2014, pp 72-78.
- (166) Wittstock, G.; Asmus, T.; Wilhelm, T. *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 346-351.
- (167) Hänsch, M. Bachelorarbeit, University of Oldenburg, Oldenburg, 2012.
- (168) Nunes Kirchner, C.; Hallmeier, K. H.; Szargan, R.; Raschke, T.; Radehaus, C.; Wittstock, G. *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1023-1031.
- (169) Nadappuram, B. P.; McKelvey, K.; Al Botros, R.; Colburn, A. W.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *85*, 8070-8074.
- (170) McKelvey, K.; Nadappuram, B. P.; Actis, P.; Takahashi, Y.; Korchev, Y. E.; Matsue, T.; Robinson, C.; Unwin, P. R. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2013**, *85*, 7519-7526.
- (171) Juodkazis, K.; Juodkazyte, J.; Sebek, B.; Lukinskas, A. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 315-318.

- (172) Juodkazis, K.; Juodkazyte, J.; Jasulaitiene, V.; Lukinskas, A.; Sebek, B. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 503-507.
- (173) Wittstock, G.; Emons, H.; Ridgway, T. H.; Blubaugh, E. A.; Heineman, W. R. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *298*, 285-302.
- (174) Ellis, D.; Eckhoff, M.; Neff, V. D. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1225-1231.
- (175) Nie, P.; Shen, L.; Luo, H.; Ding, B.; Xu, G.; Wang, J.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5852-5857.
- (176) Pasta, M.; Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1149.
- (177) Rodrigues, L. F. F. T. T. G.; Sequeira, C. A. C. *Mater. Sci. Forum* **2008**, 587-588, 288-292.
- (178) Schmidt, I.; Plettenberg, I.; Kimmich, D.; Ellis, H.; Witt, J.; Dosche, C.; Wittstock, G. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 735-746.
- (179) Schulte, W.; Shuai, L.; Plettenberg, I.; Kuhri, S.; Lüke, W.; Lehnert, W.; Wittstock, G. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F873-F878.
- (180) Fleischmann, M.; Hiddleston, J. N. *J. Sci. Instrum.* **1968**, [2] *1*, 667-668.
- (181) Mihajlovic, R.; Simic, Z.; Mihajlovic, L.; Jokic, A.; Vukasinovic, M.; Rakicevic, N. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *318*, 287-295.
- (182) Bautista-Martinez, J. A.; Tang, L.; Belieres, J. P.; Zeller, R.; Angell, C. A.; Friesen, C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12586-12593.
- (183) Mezour, M. A.; Morin, M.; Mauzeroll, J. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *83*, 2378-2382.
- (184) Fish, G.; Bouevitch, O.; Kokotov, S.; Lieberman, K.; Palanker, D.; Turovets, I.; Aaron, L. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*, 3300-3306.
- (185) Shao, Y.; Mirkin, M. V.; Fish, G.; Kokotov, S.; Palanker, D.; Lewis, A. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *69*, 1627-1634.
- (186) Sun, P.; Mirkin, M. V. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *78*, 6526-6534.

10 Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

Wiebke Schulte, Shuai Liu, Inka Plettenberg, Susanne Kuhri, Wiebke Lüke, Werner Lehnert, Gunther Wittstock; „Local Evaluation of Processed Membrane Electrode Assemblies by Scanning Electrochemical Microscopy”, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F873-F878.

Ina Schmidt, Inka Plettenberg, Daniel Kimmich, Hanna Ellis, Julia Witt, Carsten Dosche, Gunther Wittstock; “Spatially Resolved Analysis of Screen Printed Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells by Scanning Electrochemical Microscopy”, *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 735-746.

Patrick Schwager, Heinz Bültner, Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; “Review of Local In Situ Probing Techniques for the Interfaces of Lithium-Ion and Lithium-Oxygen Batteries”, *Energy Technology* **2016**, *4*, 1472-1485.

Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; „Direct Local Mapping of Ion Transfer Reactions by Scanning Ohmic Microscopy”, *Energy Technology* **2016**, *4*, 1495-1501.

Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; „Combined detection of electrochemical reactions and topographical effects - imaging with scanning ohmic microscopy”, *Electrochimica Acta* **2016**, *197*, 318-329.

Mareike Hänsch, Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; „Simultane Abbildung von Stromdichte und Topographie an komplexen Elektroden – Weiterentwicklung der Ohm’schen Mikroskopie“, *Tagungsband zum Symposium „Elektrochemische Methoden in der Batterieforschung – Gut gemacht. Aber richtig interpretiert?“* **2014**, Herausg. Alexander Michaelis, Michael Schneider, Fraunhofer Verlag, Dresden, 72-78. ISBN: 978-3-8396-0822-7.

Florian Loose, Inka Plettenberg, Detlev Haase, Wolfgang Saak, Marc Schmidtman, André Schäfer, Thomas Müller, and Rüdiger Beckhaus; „Aromatic Imines in the Titanocene Coordination Sphere—Titanaaziridine vs. 1-Aza-2-titanacyclopent-4-ene Structures“, *Organometallics* **2014**, *33*, 6785–6795.

Frank Meiners, Inka Plettenberg, Julia Witt, Britta Vaske, Andreas Lesch, Izabella Brand, Gunther Wittstock; “Local Control of Protein Binding and Cell Adhesion by Patterned Organic Thin Films”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, *405*, 3673-3691.

Vorträge

Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; “Combined detection of electrochemical events and topographical effects - development of ohmic microscopy”, *13th International Fischer Symposium*, Lübeck, **2015**.

Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; „Simultaneous current density and topography mapping – development of ohmic microscopy”, *Electrochemistry 2014*, Mainz, **2014**.

Inka Plettenberg, Mareike Hänsch, Gunther Wittstock; „Simultane Abbildung von Stromdichte und Topographie an komplexen Elektroden – Weiterentwicklung der Ohm’schen Mikroskopie“, *Symposium "Angewandte Elektrochemie in der Materialforschung"*, Fraunhofer IKTS Dresden, **2014**.

Poster

Inka Plettenberg, Gunther Wittstock; “Characterizing the performance of battery electrodes by simultaneous current density and topography mapping – development of ohmic microscopy”, *Batterieforum Deutschland*, Berlin, **2015**.

Inka Plettenberg, Mareike Hänsch, Gunther Wittstock; “Mapping the ohmic drop on active materials – towards current density imaging”, *Next Generation Batteries - Materials, Technology, and Applications*, Delmenhorst, **2013**.

Inka Plettenberg, Mareike Hänsch, Gunther Wittstock; „Usage of a two-microelectrode setup to investigate surface and electrolyte properties”, *Electrochemistry 2012*, München, **2012**.

Inka Plettenberg, Mareike Hänsch, Gunther Wittstock; „Electrochemical investigation of surface and electrolyte properties with a two-microelectrode-setup”, *ISE-Meeting*, Prag, **2012**.

Inka Plettenberg, Mareike Hänsch, Gunther Wittstock; „Electrochemical investigation of surface and electrolyte properties with a two-microelectrode-setup”, *Fischer Symposium*, Lübeck, **2012**.

Frank Meiners, Jan Ross, Britta Vaske, Inka Plettenberg, Anna Buling, Christine Derks, Philipp Köster, Manfred Neumann, Jens Christoffers, Gunther Wittstock; „Switchable control of protein and cell adhesion on SiO_x surfaces”, *Bunsentagung 2012*, Leipzig, **2012**.

11 Curriculum Vitae

Hochschulausbildung und beruflicher Werdegang

Okt. 2014 - heute	Studentin im Modellstudiengang Humanmedizin an der C.v.O. Oldenburg (beurlaubt für das Sommersemester 2015)
16. Nov. 2011 – 15. Nov. 2015	Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wittstock (Physikalische Chemie/Elektrochemie) an der C.v.O. Universität Oldenburg, Mitarbeit beim „Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen“ (GEENI)
Okt. 2009 - 15. Nov. 2011	Masterstudium Chemie an der C.v.O. Universität Oldenburg Gesamtnote „sehr gut“
Sept. 2010 – Jan. 2011	Auslandssemester an der Université de Reims Champagne-Ardenne (Frankreich)
Okt. 2006 – Sept. 2009	Bachelorstudium Chemie an der C.v.O. Universität Oldenburg, Gesamtnote „gut“

Schulische Ausbildung

Aug. 1998 – Jun. 2005	Liebfrauenschule Oldenburg (Abschluss Abitur)
Aug. 1996 – Jul. 1998	Franziskusgymnasium Lingen

Sonstiges

Aug. 2005 – Jul. 2006	Freiwilliges Ökologisches Jahr (FÖJ) in der Seehundstation Friedrichskoog e.V.
-----------------------	--

Fremdsprachen

- Englisch (fließend)
- Französisch (konversationssicher)
- Niederländisch (Grundkenntnisse)

Oldenburg, den 20.12.2017

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebene Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Während der Promotionszeit sind die unter „Publikationen“ aufgelisteten Veröffentlichungen entstanden. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, den 20.12.2017

Inka Plettenberg