



Versuch CO1.2

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

Aufgabenstellung

Oberflächenverstärkte Raman-Spektren eines auf einer Münzmetallelektrode adsorbierten Moleküls oder Ions nach Wahl sind aufzunehmen und zu interpretieren.

Grundlagen

Die Identifikation vor allem adsorbierter Teilchen und das Studium ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung (Elektrodenoberfläche, Lösung) sind mit *in situ*-Schwingungsspektroskopien möglich. Raman- wie Infrarotspektroskopie werden hierfür benutzt. Da Raman-Spektroskopie auf einem Streuprozeß mit sehr geringer Quantenausbeute beruht, ist die Messung bei der ohnehin geringen Zahl von Teilchen auf einer zweidimensionalen Fläche schwierig. Mit aufgerauten oder rauh abgeschiedenen Oberflächen der Münzmetalle (Cu, Ag, Au) wird ein außerordentlicher Oberflächenverstärkungseffekt beobachtet (10^6), der routinemäßige Untersuchungen von Adsorbaten auf diesen Elektroden erlaubt (Surface Enhanced Raman Spectroscopy SERS). Eine Erweiterung der Methode auf andere Metalle ist durch die Verwendung von Elektroden möglich, bei denen das interessierende Metall mit einer atomar dünnen Schicht aus einem Münzmetall überzogen wird oder selbst dünn auf einem Münzmetall abgeschieden wird. Bei der Infrarotspektroskopie ist die Auswahl der untersuchbaren Metalle nicht eingeschränkt. Da die Messungen allerdings meist in externer Reflexion durchgeführt werden und dabei der Infrarotstrahl je nach Eigenschaften des verwendeten Elektrolyt- und Zellfenstermaterials erhebliche Lichtabsorption erfährt, ist eine Modulation erforderlich. Dies bedeutet vor allem bei der Elektrodenpotentialmodulation (SNIFTIRS) eine Unsicherheit in der Auswertung, da das beobachtete Differenzspektrum nur den Unterschied zwischen dem Zustand der Elektroden bei den beiden eingestellten Potentialen wiedergibt.

Die Ergebnisse beider Methoden ergänzen sich vorteilhaft. Während bei der Infrarotspektroskopie Oberflächenauswahlregeln sehr genaue Aussagen über die Adsorbatgeometrie erlauben, ist dies bei SERS weniger eindeutig. Andererseits ist SERS in der Regel wesentlich empfindlicher. Der simultane Einsatz beider Verfahren ergibt daher oft sich abstützende Resultate.

Ausführung

Geräte und Chemikalien

Laser-Ramanspektrometer ISA 64000 mit zwei Gasionenlasern Coherent Innova 60 und Innova 60

Spektroelektrochemische Zelle

Diverse Elektroden

Potentiostat

Funktionsgenerator

H-Zelle

Aufbau

Bei diesem Versuch arbeiten Sie mit energiereicher Laser-Strahlung. Die verwendeten Systeme sind für eine Lichtleistung von bis zu fünf Watt bei ausgewählten Licht-



wellenlängen ausgelegt. Bereits wenige Mikrowatt genügen dagegen, die Netzhaut des Auges unwiderruflich zu schädigen. Äußerste Umsicht und Vorsicht sind oberstes Gebot. Um unbeabsichtigte Reflektionen des Lichtstrahls zu vermeiden sollten keine reflektierenden Teile (Schmuck, Bekleidungsstücke) in der Nähe des Gerätes getragen werden. Die einschlägigen Laserschutzvorschriften müssen beachtet werden. Zur Erzeugung des Lichtes sind große elektrische Ströme aus dem Drehstromnetz erforderlich, die erzeugte Abwärme (ca. 15 - 20 kW) wird über eine Wasserkühlung abtransportiert. Berühren elektrischer Leitungen nach Manipulationen an den elektrischen Versorgungsleitungen kann tödlich sein. Ein Versagen der Wasserkühlung nach z.B. unbeabsichtigtem Ausschalten der Umwälzpumpe oder Auslösen der Temperaturüberwachung hat katastrophale Folgen für das Lasersystem, ein Ersatzplasmrohr kostet ca. 20.000 €.

Das Meßsystem dient dem Forschungsbetrieb und ist bereits vollständig aufgebaut im Betrieb. Für die elektrochemische Aufräuhung der Goldelektrode in einer Lösung findet eine H-Zelle Verwendung. Die SER-Spektren werden unter Benutzung einer speziellen Zelle im Probenraum des Raman-Spektrometers aufgezeichnet.

Versuchsdurchführung

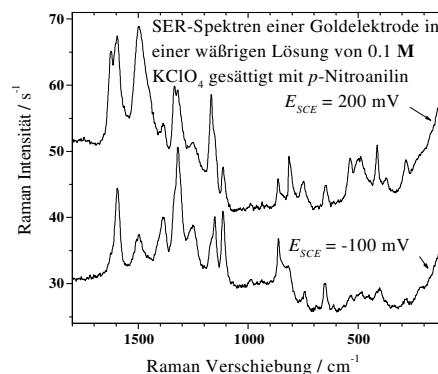
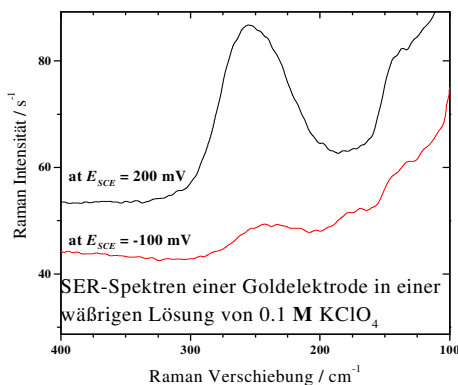
Die Silber- oder Goldelektrode wird aufgeraut. Nach kräftigem Spülen mit Reinstwasser wird sie in die Zelle am Ramanspektrometer überführt, in der sich bereits eine Lösung der zu adsorbierenden Teilchen (Halogenid, *p*-Nitroanilin o.a.) befindet. Nach Starten des Lasers können SER-Spektren unter Anleitung des Betreuers aufgenommen werden.

Einige Beispiele:

SERS mit wäßriger Lösung 0.1 M KI oder 0.1 M KCl oder 0.1 M KBr,

SERS mit wäßriger Lösung 0.1 M KClO₄, gesättigt mit *p*-Nitroanilin und einer Goldelektrode bei $E_{SCE} = -100\text{mV}$, bei $E_{SCE} = 200\text{mV}$)

Zum Vergleich einige ausgewählte Spektren (s. unten).



Literatur

R. Holze, Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart, 2000

R. Holze, Surf. Sci. **202** (1988) L612

R. Holze, Surface and Interface Analysis: An Electrochemists Toolbox (Springer Series in Chemical Physics, Vol. 74) Springer-Verlag, Heidelberg 2008

Handbook of Raman Spectroscopy (I.R. Lewis, H.G.M. Edwards, Hrsg.) Marcel Dekker Inc., New York 2001