

Max-Buchner-Forschungsstiftung
DECHEMA-Haus
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt

Saarbrücken, 20.06.2011

Abschlußbericht

Untersuchungen zur Nanotribologie in elektrochemischer Umgebung Kennziffer 2876

Zusammenfassung

Im Verlauf des Projektes wurden Reibungsmessungen an Au(111)- und Au(100)-Einkristallen in schwefel- und perchlorsaurer-Lösung durchgeführt. Ein Einfluss auf die Reibung konnte für die Variation der Oberfläche sowohl durch eine Aufhebung/Wiederherstellung der Goldrekonstruktionen als auch durch eine elektrochemische Oxidation der Kristalle festgestellt werden. Ein komplexer Zusammenhang besteht zwischen der Adsorption von Anionen und der Reibung. Die gewonnenen Ergebnisse eröffnen einen Weg zur Schaltbarkeit der Reibungskraft auf atomarer Ebene durch elektrochemische Kontrolle.

Einleitung

Reibung ist ein physikalisches Phänomen, das in nahezu allen Bereichen unseres alltäglichen Lebens eine bedeutende Rolle spielt. Laufen, Auto fahren oder dem Klang einer Geige zuhören – nichts ginge ohne Reibung. Zentrale Meilensteine der Menschheitsgeschichte wie die Fähigkeit zur Erzeugung von Feuer oder die Erfindung des Rades sind eng mit der Reibung verknüpft. Die technologische Relevanz drückt sich in einem durch Verschleiß verursachten volkswirtschaftlichen Schaden von zig-Milliarden Euro jährlich aus.

Fundamentales Wissen kann nur erarbeitet werden, wenn exakt beschreibbare Oberflächen gegeneinander verschoben werden. Im Rahmen dieses Projektes werden Arbeiten in ultrasauberen Flüssigkeiten durchgeführt, da technologisch relevante Systeme meist geschmiert sind und der Reibprozess daher an einer fest/flüssig-Grenzfläche stattfindet. Kommen elektrisch leitfähige Flüssigkeiten zum Einsatz ergibt sich als weiterer Vorteil die direkte Einflussnahme auf die Struktur von Oberflächen unter Ausnutzung der Elektrochemie. Die Kombination von Elektrochemie und Rasterkraftmikroskopie bietet damit ein extrem leistungsfähiges Tool zur experimentellen Analyse und *in situ* Kontrolle von Reibungsprozessen auf atomarer Skala an einer fest/flüssig-Phasengrenze. Diese direkte Art der Steuerung von Reibung ist von großem wissenschaftlichen wie technologischen Interesse.

Leibniz-Institut für
Neue Materialien gGmbH
Campus D 2 2
66123 Saarbrücken, Germany
www.inm-gmbh.de

Kontakt:
Prof. Dr. Roland Bennewitz
Tel.: +49 (0)6 81 / 93 00 - 213
Fax: +49 (0)6 81 / 93 00 - 223
roland.bennewitz@inm-gmbh.de

Durchgeführte Arbeiten

Nach der erfolgreichen Implementierung eines elektrochemischen Rasterkraftmikroskopes am INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, wurden zunächst Messungen an elektrochemisch bekannten Systemen in unterschiedlichen Potentialbereichen durchgeführt. Die charakteristischen Rekonstruktionen von Goldoberflächen zeigen je nach Ausprägung einen anderen Einfluss auf Reibungsphänomene. Im Falle der Au(100)-Rekonstruktion zeigen unsere Experimente, dass die Reibung auf einer dichteren Oberfläche (der hexagonal rekonstruierten) geringer ist als im Falle einer offeneren Struktur (Au-1x1). Zwischen beiden Zuständen kann reversibel geschaltet werden [1]. Für den Fall einer Au(111)-Oberfläche wird eine extrem geringe Reibung gefunden, die zudem noch nahezu unabhängig von der Normalkraft ist. Oxidiert man eine solche Oberfläche, nimmt die Reibung stark zu [2], was auf die amorphe und raue Struktur einer solchen AuO_x-Oberfläche zurückgeführt wurde. In diesem Fall bietet der dramatische Unterschied der Reibungskräfte je nach Zustand des Substrates erste Entwicklungsmöglichkeiten zu einer Kontrolle der Reibung auf einer kleinen Skala unter Anwendung elektrochemischer Parameter.

Die Bedeutung des verwendeten Elektrolyten liegt im Vorhandensein unterschiedlicher Anionen begründet. Während das nicht-spezifisch adsorbierende Perchlorat-Anion ClO₄⁻ keinerlei Auswirkungen auf die Reibungskräfte im jeweiligen Potentialbereich ausübt, zeigt das spezifisch in der inneren Helmholtz-Schicht adsorbierende, isoelektronische Sulfat-Anion SO₄²⁻ ein komplexes Verhalten [3]. Die Reibung ist abhängig von der Normalkraft und dem anliegenden Potential. Für höhere Normalkräfte verschiebt sich der Beginn des Einflusses der Anionen auf die Reibung hin zu negativeren Potentialen. Dies wird auf die Verdrängung der letzten Wasserschicht zwischen AFM-Spitze und Anionen-bedecktem Substrat zurückgeführt, was eine direkte Wechselwirkung erlaubt und eine höhere Reibung bedingt. Zudem demonstrieren unsere Experimente, dass die Sulfationen unter dem Einfluss der Spitze bei wesentlich geringeren Potentialen in einer geordneten Struktur vorliegen als auf der freien Oberfläche. Dieses Verhalten ist unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten, so dass elektrostatische Einflüsse auf die Ergebnisse ausgeschlossen werden können [4].

Anhand von Experimenten an polykristallinem Kupfer konnte die Irrelevanz des pH-Wertes bestätigt werden. Darüber hinaus demonstrieren diese Ergebnisse, dass die elektrochemischen Modifikationen einen größeren Einfluss auf die Reibung ausüben als topographische Gegebenheiten.

Unter Verwendung einer neuen Klasse von Elektrolyten, den ionischen Flüssigkeiten, konnte von uns ebenfalls nachgewiesen werden, dass die Reibungskräfte aufgrund von potentialabhängigen Änderungen der Oberflächenstruktur schaltbar sind.

Aus dem Projekt hervorgegangene Publikationen:

Posterbeiträge:

- *Electrochemical control of atomic friction*, FANAS Konferenz, Saarbrücken, 2011
- *Atomic friction experiments under electrochemical control*, Bunsen-tagung, Leipzig, 2012

Vorträge auf Konferenzen:

- *Electrochemical control of atomic friction*, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nizza, 2010
- *Atomic friction under electrochemical control*, Research Workshop on Stick-Slip Dynamics, From Nano to Geophysical Scales, Jerusalem, 2011
- *Electrochemical control of atomic friction*, 58th Annual Meeting of the American Vacuum Society, Nashville, 2011

Zeitschriftenbeiträge:

- [1] F.Hausen, J.A.Zimmer, R.Bennewitz, *Surface structures and frictional properties of Au(100) in an electrochemical environment*, *Surface Science*, accepted
- [2] A.Labuda, F.Hausen, N.N.Gosvami, P.H.Grütter, R.B.Lennox, R.Bennewitz *Switching friction by electrochemical oxidation*, *Langmuir* 2011, 27, 2561
- [3] F.Hausen, N.N.Gosvami, R.Bennewitz, *Anion adsorption and atomic friction on Au(111)*, *Electrochimica Acta* 2011, 56, 10694
- [4] F.Hausen, J.A.Zimmer, R.Bennewitz, *Controlling microscopic friction on gold surfaces by electrochemical potential*, *Material Research Society Symposium Proceedings* 2012, 1423