



**Universität
Zürich**^{UZH}

Bachelorarbeit

**Kontaktwinkelmessung und Elektrochemie
mit 0.1M HClO₄ auf h-BN/Rh(111) Nanomesh**

Stefan Muff

9. Juni 2011

Betreut von Prof. Dr. Thomas Greber

Erstellt am Physik Institut der Universität Zürich
in der Oberflächenphysik Gruppe von Prof. Dr. Jürg Osterwalder

Abstract

The aim of this thesis is to observe the change in surface energy of a boron nitride nanomesh on rhodium ($h\text{-BN/Rh}(111)$) by intercalation of hydrogen with the help of contact angle measurements. The adsorption of hydrogen should be controlled by electrochemical processes. These processes take place in the drop which consists of 0.1M HClO_4 .

That's why as part of the thesis a setup was planned and constructed that enables to measure the contact angle of a drop and to contact this drop with an electrode at the same time. The measurement of the contact angle is done by a camera that is recording a movie. The analysis of the single frames of these movies was implemented with MatLab. A triangle voltage with adjustable amplitude is applied at the electrode. Current and voltage are logged with LabView. Because the drop volume is only $1\text{--}2\mu\text{l}$ the evaporation is an important factor. To get longer drop lifetimes the whole setup is covered with a box. This allows to control the climate by increasing the humidity.

Three measurements on nanomesh and two on a gold-film were done with different voltage amplitudes. The measurements on the nanomesh show different behaviour in contact angle. All of them show an effect due to the electrochemical cycle which is smaller than 0.2° . The corresponding voltammograms show characteristics as expected from the results of Widmer et al. [1]. By the help of measurements on gold it was possible to investigate the influence of Coulomb repulsion of charge carriers in the drop on the contact angle.

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat zum Ziel die Veränderung der Oberflächenenergie vom Bornitrid Nanomesh auf Rhodium ($h\text{-BN/Rh}(111)$) durch Einlagerung von Wasserstoff mittels Kontaktwinkelmessung zu untersuchen. Die Adsorption von Wasserstoff soll dabei durch elektrochemische Prozesse gesteuert werden, welche im Tropfen, der aus 0.1M HClO_4 besteht, stattfinden.

Im Rahmen der Arbeit wurde deshalb ein Versuchsaufbau geplant und gebaut, der es ermöglicht den Kontaktwinkel eines Tropfens zu messen und diesen gleichzeitig mit einer Elektrode zu kontaktieren. Die Messung des Kontaktwinkels erfolgt über eine Kamera, die ein Video aufzeichnet. Die Auswertung der Einzelbilder dieses Videos wurde mittels MatLab implementiert. An der Elektrode wurde eine Dreiecksspannung mit variabler Amplitude angeschlossen sowie der Strom und die Spannung in Abhängigkeit der Zeit gemessen und mittels LabView aufgezeichnet. Die verwendeten Tropfen hatten ein Volumen von $1 - 2\mu\text{l}$. Deshalb spielt die Verdunstung eine wichtige Rolle. Zur Verlängerung der Tropfenlebenszeit wurde deshalb der Versuchsabbau abgedeckt und ein Klima mit hoher relativen Feuchte geschaffen.

Es wurden drei Messungen auf Nanomesh und zwei Messungen auf einem Goldfilm mit verschiedenen Spannungsamplituden durchgeführt. Die Nanomesh-Messungen zeigen verschiedene Veränderungen des Kontaktwinkels. Jedoch sind die elektrochemisch induzierten Effekte sehr klein ($< 0.2^\circ$). Die zugehörigen Voltammogramme zeigen eine Charakteristik wie sie Widmer et al. [1] beobachtet haben. Anhand der Messung auf Gold konnte der Effekt der Coulombabstossung der Ladungsträger im Tropfen auf das Verhalten des Kontaktwinkels untersucht werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Das Bornitrid Nanomesh	2
3 Experimentelle Methoden	4
3.1 Kontaktwinkelmessung	4
3.1.1 Energieauflösung	4
3.2 Elektrochemie und Zyklische Voltammetrie	6
4 Experimenteller Aufbau	8
4.1 Kontaktwinkelmessung	8
4.2 Elektrochemie	9
4.3 Bildauswertung	10
5 Ablauf des Experimentes	13
6 Resultate und Diskussion	14
6.1 Verdunstung	14
6.2 Messdaten	16
6.3 Messungen auf Nanomesh	17
6.3.1 Ausschnitt bei $\pm 250mV$	17
6.3.2 Ausschnitt bei $\pm 400mV$ respektive $\pm 500mV$	18
6.3.3 Ausschnitt bei hoher Spannung	19
6.4 Messungen auf Gold	27
7 Schlussfolgerungen und Ausblick	31
8 Dank	32
9 Literaturverzeichnis	33
Anhang	34
A Herstellung und Charakterisierung des Nanomeshs	34
B Übersichts Graphen der Messreihen	35
C Datenblätter	41

1 Einleitung

Nano und Nanotechnologie sind Begriffe, welche in den letzten Jahren stark an Popularität gewonnen haben. Sie stehen für ein Gebiet der Wissenschaft, das sich zum Ziel gesetzt hat die Eigenschaften von Materie auf molekularer und auch atomarer Ebene zu untersuchen und letztlich kontrolliert einzusetzen.

Im Jahr 2003 wurde an der Universität Zürich eine neue Oberflächenstruktur, das Nanomesh entdeckt [2]. Nanomesh oder $h\text{-BN/Rh}(111)$ ist eine Monolage Bornitrid, welche auf dem Rhodium eine wabenförmige Struktur ausbildet mit Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche von bis zu 0.1nm . Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass sich diese Struktur durch Einlagern von Wasserstoff aufheben, also glätten lässt [3]. Ebenso zeigten elektrochemische Untersuchungen in HClO_4 , dass bei einem angelegten Potential von -600mV Wasserstoff adsorbiert wird [1].

Die Idee dieser Arbeit ist es diese beiden Erkenntnisse zu verbinden, das heisst eine Glättung des Nanomeshs durch elektrochemische Reaktionen zu beobachten. Durch Kontaktwinkelmessung lassen sich Veränderung der Oberflächenenergie von Oberflächen auf makroskopischer Ebene messen. Gleichzeitig bietet der Tropfen, bei Wahl einer geeigneten Flüssigkeit, die Möglichkeit elektrochemische Prozesse zu steuern. Wird also auf ein Nanomesh ein Tropfen Elektrolyt gesetzt und ein entsprechendes Potential zwischen Tropfen und Nanomesh angelegt, so sollte sich das Nanomesh glätten und der Kontaktwinkel des Tropfens verändert sich aufgrund der Änderung der Oberflächenenergie.

2 Das Bornitrid Nanomesh

Durch Aufdampfen von Borazin (HBNH_3) auf einen Rhodium(111)-Film bildet sich ein Bornitridgitter mit hexagonaler Struktur, das Nanomesh oder $h\text{-BN/Rh(111)}$. Es liegen dabei jeweils 13 Bor oder Stickstoff auf 12 Rhodium Atomen. Aufgrund der Bindungen zwischen dem Nanomesh und dem Substrat, sowie des Versatzes zwischen den Schichten, entsteht so die Bienenwaben Struktur mit Poren und Auslenkungen senkrecht zur Oberfläche von bis zu 0.1nm. Dieses Nanomesh hat die Dicke einer Monolage mit Poren von 2nm Durchmesser und 0.05nm Tiefe. Der Abstand zwischen den Poren beträgt jeweils 3.2nm (Siehe Abbildung 1 B)). [2, 3]

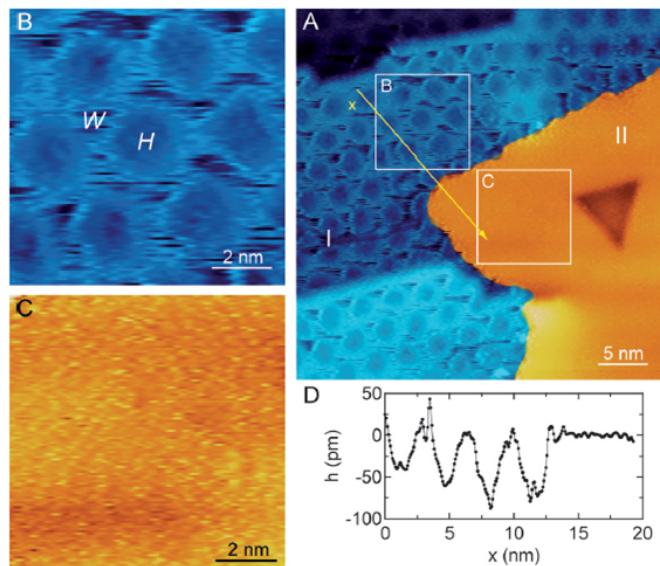


Abbildung 1: STM Daten von Nanomesh nach der Dosierung von atomarem Wasserstoff. A) Überblick über das Nanomesh. Region I ohne und Region II mit eingelagertem Wasserstoff. Ausschnitt B) reines Nanomesh mit markierten Poren (H) und Begrenzungen (W). Ausschnitt C) Nanomesh mit eingelagertem Wasserstoff. D) Profil entlang des gelben Pfeiles in A) (von Referenz [3]).

Diese Struktur lässt sich durch das Hinzufügen von atomarem Wasserstoff aufheben. Dabei werden die Wasserstoffatome auf dem Rhodiumsubstrat gebunden, also zwischen Nanomesh und Substrat eingebaut. Abbildung 1 A) zeigt STM Daten einer Probe mit strukturiertem Nanomesh (Region I) sowie flachem, also Wasserstoff eingelagertem Nanomesh (Region II). Die Anzahl eingelagerten Wasserstoffatome beträgt $n \approx (4 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. [3]

Das Nanomesh zeigt ein stabiles Verhalten unter verschiedenen Bedingungen. Im Speziellen auch an Luft, als auch in 0.1M HClO_4 , einem Elektrolyt. Zyklische Voltammetrie von Nanomesh in diesem Elektrolyt zeigt Peaks bei einer Spannung von ungefähr -600mV (siehe Abbildung 2). Diese entsprechen dem Wasserstoff Adsorptions-, respektive Desorptionspeak von reinem Rhodium. Anhand des Peaks lässt sich eine Adsorption von 40 Wasserstoffionen pro Nanomesh Einheitszelle bestimmen. [1]

Dieser Wert stimmt mit der oben genannten Anzahl Wasserstoffatomen von Referenz [3] überein. Dies führt zur Hypothese, dass sich bei einer Spannung von -600mV Was-

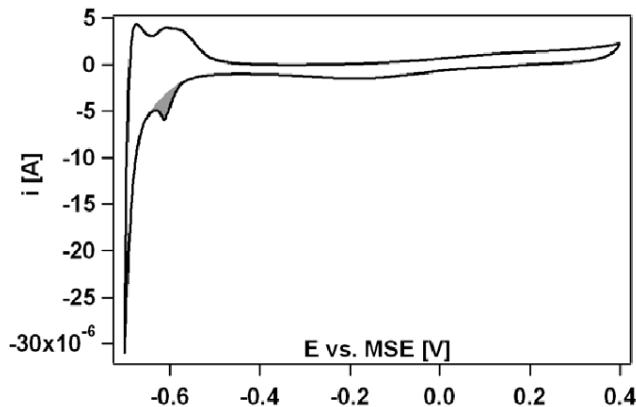


Abbildung 2: Zyklisches Voltamogramm von Nanomesh in 0.1M HClO_4 zwischen -700 und +400mV. Der Bereich der Wasserstoff-Adsorption ist grau schattiert (von Ref. [3]).

serstoff aus dem Elektrolyt in das Nanomesh einlagert wie der atomare Wasserstoff in Referenz [3] und dies somit flach wird.

Die Idee dieser Arbeit ist es zu versuchen diesen Effekt mit Hilfe einer Kontaktwinkelmessung zu visualisieren. Dazu wird an Luft ein Tropfen Elektrolyt auf das Nanomesh abgesetzt. Der Tropfen nimmt nun eine Form und damit auch einen Kontaktwinkel an, der durch die Oberflächenenergie des Nanomeshs bestimmt ist. Durch das Kontaktieren des Tropfens mit einem dünnen Draht kann anschliessend eine Spannung zwischen Oberfläche und Draht angelegt und somit eine zyklische Spannung gefahren werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [1] sollte bei einer Potentialdifferenz von 600mV Wasserstoff in das Nanomesh eingeschlossen werden. Da dies die Struktur des Nanomeshs und seine Oberflächenenergie verändert, sollte dieser Effekt eine Veränderung des Kontaktwinkels bewirken und sich somit auf makroskopischer Ebene beobachten lassen. Versuche mit demselben Prinzip, Elektrochemie und Kontaktwinkelmessung in Tropfen, wurden bereits von Wang et al. [4] durchgeführt.

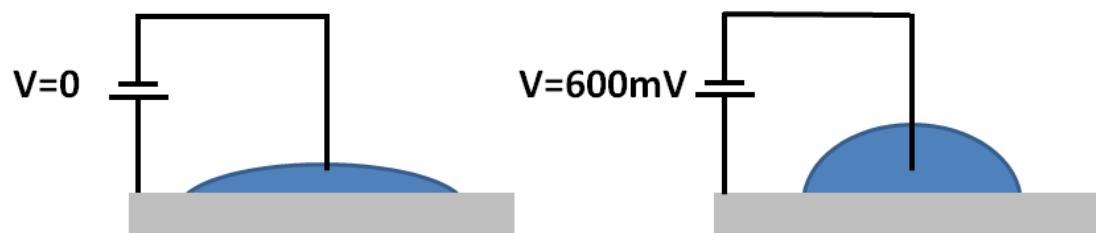


Abbildung 3: Prinzip des erwarteten Effektes. Bei einer Potentialdifferenz von 600mV wird Wasserstoff in das Nanomesh eingeschlossen, was zu einer Veränderung der Oberflächenspannung und somit des Kontaktwinkels führt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einer Oberfläche wird bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen an der gegenseitigen Berührungsfläche. Ist die Wechselwirkung gross, führt dies zu einem kleinen Kontaktwinkel ist sie klein zu einem grossen. Der Kontaktwinkel ist eine Grösse, welche abhängig ist von der Oberflächenenergie des Substrates. Thomas Young beschrieb den Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie des Substrates γ_S , der Energie der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit γ_{LS} , sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L und dem Kontaktwinkel θ zwischen Oberfläche und Tropfen (siehe Abbildung 4) mit der Youngschen Gleichung:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_S - \gamma_{LS}}{\gamma_L} \quad (1)$$

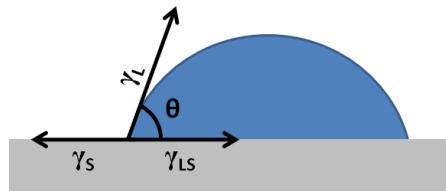


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_L , Grenzflächenspannung γ_{LS} , Oberflächenenergie des Substrates γ_S und dem Kontaktwinkel θ .

3.1.1 Energieauflösung

Nähert man die Tropfenform mit einer Kugelkalotte an, so lässt sich die Änderung der Oberflächenenergie und der potentiellen Energie in Abhängigkeit der Winkeländerung bestimmen. Für die Energie gilt:

$$E = A_{LS} \cdot \gamma_{LS} + A_L \cdot \gamma_L + (A_{tot} - A_L) \cdot \gamma_S + V \cdot \rho_L \cdot g \cdot s \quad (2)$$

Dabei ist A_{LS} die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substrat, A_L die Kontaktfläche zwischen Luft und Tropfen, A_{tot} die gesamte Oberfläche des Substrates, V das Volumen, ρ_L die Dichte und s die Schwerpunktshöhe des Tropfens. Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$V = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \quad (3)$$

$$A_L = 2\pi r h \quad (4)$$

$$A_{LS} = x^2 \pi = (r \sin(\theta))^2 \pi = (2hr - h^2) \pi \quad (5)$$

$$\cos(\theta) = \frac{r - h}{r} \quad (6)$$

$$s = \frac{4hr - h^2}{4(3r - h)} \quad (7)$$

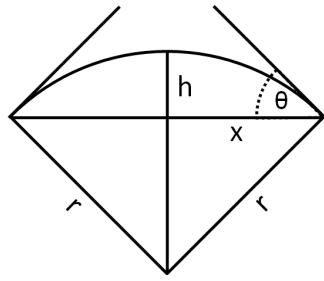


Abbildung 5: Skizze der Kugelkalotten mit den verwendeten Größenbezeichnungen.

Mit diesen Gleichungen und mit Gleichung 1 lässt sich ein Ausdruck für die Energie in Abhängigkeit der Tropfenhöhe h und des Volumens V herleiten:

$$E = \pi \cdot \gamma_L \cdot \left(\frac{9h^2V}{3V + \pi h^3} \right) + A_{tot} \cdot \gamma_S + V \cdot \rho \cdot g \cdot \left(\frac{h}{3} + \frac{\pi h^4}{36V} \right) \quad (8)$$

Dieser Ausdruck abgeleitet nach h ergibt:

$$\frac{dE}{dh} = 9\pi \cdot \gamma_L \cdot \left(\frac{6hV^2 - \pi h^4 V}{(3V + \pi h^3)^2} \right) + V \cdot \rho \cdot g \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{4\pi h^3}{36V} \right) \quad (9)$$

Dabei ist h abhängig von V und θ :

$$h(V, \theta) = \sqrt[3]{\frac{3V}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(\theta)}{2 + \cos(\theta)}} \quad (10)$$

Folglich ist dh in Abhängigkeit von $d\theta$ gegeben durch:

$$dh(V, \theta, d\theta) = h(V, \theta) - h(V, \theta + d\theta) \quad (11)$$

Der Energieunterschied bei einer Kontaktwinkeländerung von $d\theta = 0.1^\circ$ für verschiedene Volumen und Kontaktwinkel für Wassertropfen ist in Abbildung 6 aufgetragen. Für Volumen im Bereich von $V = 1 - 2\mu l$ ergibt sich ein maximaler Energieunterschied von $dE = 350 - 575 pJ$ bei einem Winkel von $\theta = 43^\circ$.

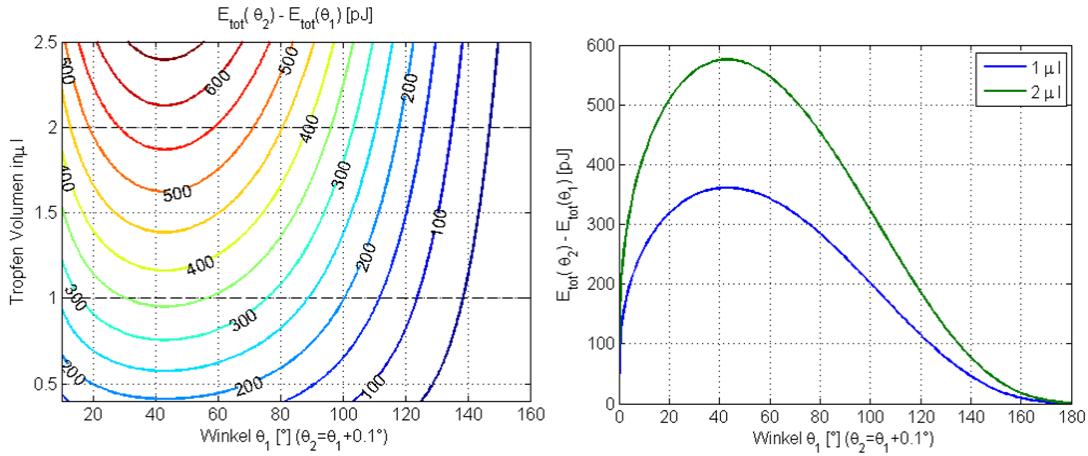


Abbildung 6: Energieveränderung eines Wassertropfens ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ und $\gamma_L = 72 \text{ mJ/m}^2$) bei einer Winkeländerung von $d\theta = 0.1^\circ$ in Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ und des Volumens V . Rechte Grafik zeigt die Querschnitte von der linken Grafik entlang der gestrichelten Linien (1 und $2 \mu\text{l}$).

3.2 Elektrochemie und Zyklische Voltammetrie

Elektrochemische Experimente ermöglichen die Untersuchung von chemischen Reaktionen, die mit elektrischem Strom verknüpft sind. Die entsprechenden chemischen Reaktionen sind Redoxreaktionen, bei welchen entweder einem Atom ein Elektron entzogen (Oxidation) oder hinzugefügt wird (Reduktion). Diese Reaktionen finden bei der Elektrochemie an einer Grenzfläche zwischen einem, meist flüssigen Ionenleiter oder Elektrolyten und einem Elektronenleiter oder Elektrode statt. Durch die Messung von Strom und Spannung dieses Systems lassen sich diese Reaktionen untersuchen.

Der gemessene Strom besteht einerseits aus dem Faradayschen Strom I_f , welcher von der chemischen Reaktion bestimmt wird und andererseits aus dem kapazitiven Strom I_k , der von der Umpolung der Doppelschicht zwischen Elektrolyt und Elektrode herrührt und abhängig von der zeitlichen Veränderung des Potentiales dV/dt ist.

$$I = I_f + I_k \quad (12)$$

Zur genauen Bestimmung des Potentiales wird meist mit einer Dreielektrodenmessanordnung gearbeitet. Diese besteht aus einer Arbeitselektrode, respektive dem zu untersuchenden Substrat, umgeben vom Elektrolyt. Die Gegenelektrode, bestehend aus einem möglichst inertem Metall (meist ein Edelmetall wie Platin) dient zur Messung des Stromes und schliesst den Stromkreis. Eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode welche stromlos sein muss, dient zur Bestimmung des Potentials. Dafür muss ein Material verwendet werden, dessen Potential stabil ist unter elektrochemischen Reaktionen.

Die zyklische Voltammetrie ist eine spezielle Form von elektrochemischen Experimenten. Dabei wird mit der Arbeitselektrode ein dreieckförmiges, also ein aufsteigendes und anschliessend abfallendes Potential angelegt. Die dabei gemessenen Ströme, aufgezeichnet in Abhängigkeit des angelegten Potentials, ergeben ein zyklisches Voltammogramm.

Durch das angelegte Potential erzeugte elektrochemische Reaktionen, äussern sich durch eine Ausschlag im Stromsignal. Die Fläche dieses Ausschlages entspricht dabei

nach $I = dQ/dt$ der ausgetauschten Ladung. Nach dem Faraday'schen Gesetz gilt für die ausgetauschte Ladung Q:

$$Q = N \cdot Z \cdot F \quad (13)$$

Dabei ist N die Anzahl ausgetauschter Mole, Z die Ladung, welche pro Ion ausgetauscht wurde und F die Faradaykonstante, definiert als $F = N_A \cdot e = 96485.3399 \cdot C \cdot mol^{-1}$. Erscheint ein anodischer, als auch ein kathodischer Peak im Signal, deren Flächen sich entsprechen, handelt es sich um einen reversiblen Prozess.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde, orientiert an existierenden kommerziellen Geräten, ein eigener Messstand gebaut. Dieser ermöglicht es einerseits den Kontaktwinkel zu messen und andererseits den Tropfen zu kontaktieren und somit elektrochemische Experimente im Tropfen durchzuführen. Der Aufbau besteht aus vier zentralen Teilen (siehe Abbildung 7). Ein Probenhalter in der Mitte zwischen einer Kamera zur Aufnahme des Bildes und einer Beleuchtung. Über der Probe befindet sich eine Halterung für die Spritze zum Absetzen der Probe sowie für die Befestigung des Drahtes zur Kontaktierung (siehe Kapitel 4.2).

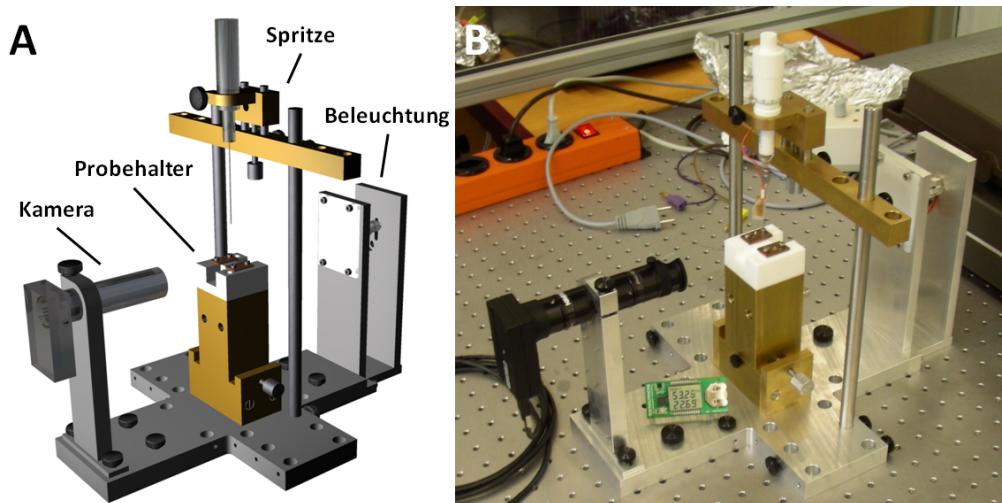


Abbildung 7: A) 3D CAD Darstellung des Aufbaus, bestehend aus Kamera mit Fixierung, Probenhalter mit Kupferkontakte und Schwabenschwanzverstellung, bewegliche Spritzenfixierung sowie Beleuchtungseinheit und Grundplatte. Erstellt mit Autodesk Inventor. B) Foto des Aufbaus auf dem optischen Tisch.

Die Kamera verfügt über einen Mono 1/2" CCD Detektor mit Auflösung von 1280 auf 1024 Pixel und 8 Bit axialem Auflösungsvermögen von IDS. Sie ermöglicht eine Aufnahme von 15 Bilder pro Sekunde (siehe Datenblatt im Anhang C). Ein Objektiv von Naviatar Optics mit einer 1.2 fachen Vergrößerung ermöglicht das Betrachten eines Ausschnitts von $5.3 \times 4\text{mm}$ mit einer Arbeitsdistanz von 92mm. Die Beleuchtung erfolgt über einen dimmbaren LED Spot von Barthelme.

Die Spritze ist ein Produkt von Ramé-Hart und wird über eine Mikrometerschraube dosiert. Sie ist mit einer Nadel von 0.7mm Aussendurchmesser versehen. Die ganze Spritze lässt sich mittels einer Feingewindeschraube in der Höhe verstetzen. Dies ermöglicht ein präzises Absetzen der Tropfen auf der Probe. Die Probe selbst wird mit zwei Kupferplättchen auf einem Teflonhalter fixiert und kontaktiert. Der Probenhalter lässt sich mit Hilfe einer Schwabenschwanzführung senkrecht zur Blickrichtung der Kamera verstetzen. Sämtliche Metallarbeiten wurden in der Hauswerkstatt des Physik Instituts ausgeführt.

Um ein zu schnelles Verdunsten des Tropfens zu verhindern (vergleiche Kapitel 6.1) wird der ganze Aufbau mit einer Box bedeckt. Befestigte Handschuhe erlauben trotzdem Manipulationen an der Anlage. Mittels eines Reiseluftbefeuchters von Air-O-Swiss welcher Wasser mit einer Ultraschallmembran zerstäubt, lässt sich in der Umgebung der Probe eine hohe Luftfeuchtigkeit erzeugen und somit die Lebenszeiten der Tropfen verlängern. Die Messung der relativen Feuchte erfolgt über den Sensor SHT21 von Sensirion.

4.2 Elektrochemie

Um elektrochemische Experimente in einem Tropfen durchzuführen, dient aufgrund der begrenzten Grösse, das einfachstmögliche Prinzip, bestehend aus einer Arbeits- und einer Gegenelektrode, als Aufbau (siehe Abbildung 8). Die Filmprobe ist dabei die Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode wird ein $25\mu\text{m}$ dicker Platindraht in den Tropfen getaucht. Der Tropfen selbst besteht aus 0.1M Perchlorsäure (0.1M HClO_4 , siehe Anhang C), dem Elektrolyt.

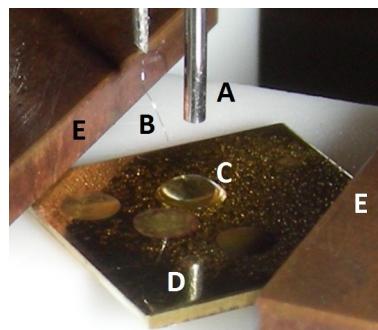


Abbildung 8: Foto des elektrochemischen Aufbaus. A) Kanüle zum Platzieren des Tropfens, B) $25\mu\text{m}$ Platindraht als Gegenelektrode, C) 0.1M Perchlorsäure als Elektrolyt, D) Probe als Arbeitselektrode (in diesem Fall Messing), E) Kupferkontakte zum Kontaktieren der Probe. Die Probengrösse beträgt ungefähr $(10 \times 10)\text{mm}^2$.

Die zugehörige Schaltung ist in Abbildung 9 skizziert. Sie besteht aus einem „Wavetek Functiongenerator FG 5000“ der den Potentialunterschied in Form einer Dreiecksspannung erzeugt. Die Messung der angelegten Spannung erfolgt mittels eines „Keithley 2100 USB-Multimeters“. Der Strom wird mit einem „Keithley 485 Autoranging Picoammeter“ gemessen und mittels eines zweiten Multimeters, welches am Analogausgang des Amperemeters angeschlossen ist an den Computer übermittelt. Dadurch lassen sich auch kleine Ströme im Picoampere-Bereich messen. Die Aufzeichnung des Potentials und des zugehörigen Stroms, erfolgt mittels LabView.

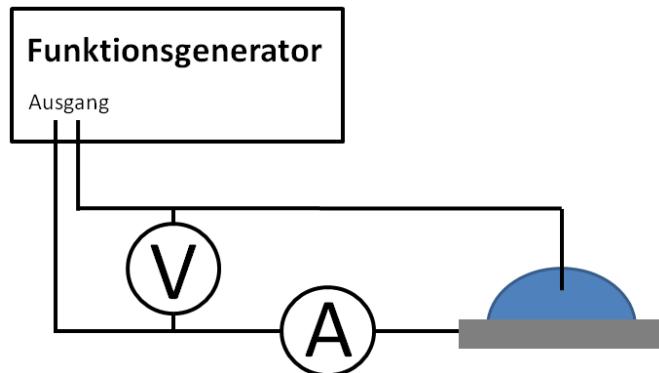


Abbildung 9: Schema des vollständigen, elektrochemischen Aufbaus. Das Potential wird mit einem Funktionsgenerator in Form einer Dreiecksspannung erzeugt. Die Messung und Aufzeichnung des Potentials erfolgt mit einem Digitalmultimeter. Der Strom wird mit einem Amperemeter gemessen und mittels eines, am Analogausgang angeschlossenen Digitalmultimeters aufgezeichnet.

Die Synchronisation des angelegten Potentials mit der Messung des Kontaktwinkels erfolgt über eine Leuchtdiode, welche am logischen Ausgang des Funktionsgenerators angeschlossen ist. An der Kanüle, mit welcher der Tropfen abgesetzt wird, wird so bei steigendem Potential eine Reflexion erzeugt, welche auf den aufgenommenen Bildern zu sehen ist (siehe Abbildung 10).

4.3 Bildauswertung

Während der Messung wird von der Kamera ein Film des Tropfens im AVI Format aufgezeichnet. Mittels VirtualDub werden anschliessend aus dem Film alle Einzelbilder abgespeichert und mit einem Zeitstempel und der Bildnummer versehen. Die Einzelbildauswertung erfolgt anschliessend mittels MatLab.

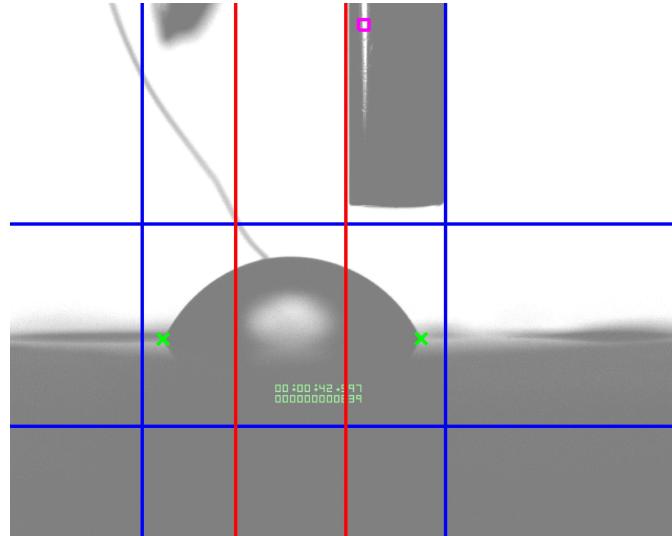


Abbildung 10: Einzelbild aus einer Messung. Das Bild zeigt den Tropfen auf der Probe, kontaktiert mit einem Platindraht sowie die Nadel der Spritze. Das blaue Viereck definiert den Bildausschnitt, der den Tropfen enthält. Die beiden roten Linien markieren den nicht auswertbaren Bereich in der Mitte. Zwei grüne Kreuze legen die beiden Kontaktstellen zwischen Tropfen und Oberfläche fest. Das rosa Quadrat im Lichtreflex an der Nadel dient zur Synchronisation zwischen angelegter Spannung und Bild.

In einem ersten Schritt wird ein Bild der Serie geladen um manuell einige Parameter für die Auswertung festzulegen (siehe Abbildung 10). Dies ist der Bildausschnitt in welchem sich der Tropfen befindet, sowie ein Bereich in der Mitte, welcher den Draht sowie den durch die Beleuchtung entstehende Lichtfleck ausschliesst. Weiter wird der äusserste Kontaktstellen zwischen Tropfen und Oberfläche an beiden Seiten ausgewählt. Das ist nötig, da in diesem Bereich der Kontrast gering und somit eine genaue Konturerkennung nicht möglich ist. Dies liegt an Überresten von vorherigen Tropfen, welche an anderen Stellen auf der Probe platziert wurden und jetzt hinter dem neuen Tropfen liegen. Der letzte festgelegte Punkt liegt im Lichtreflex an der Nadel und dient zur Synchronisation zwischen Spannung und Bild (siehe Kapitel 4.2).

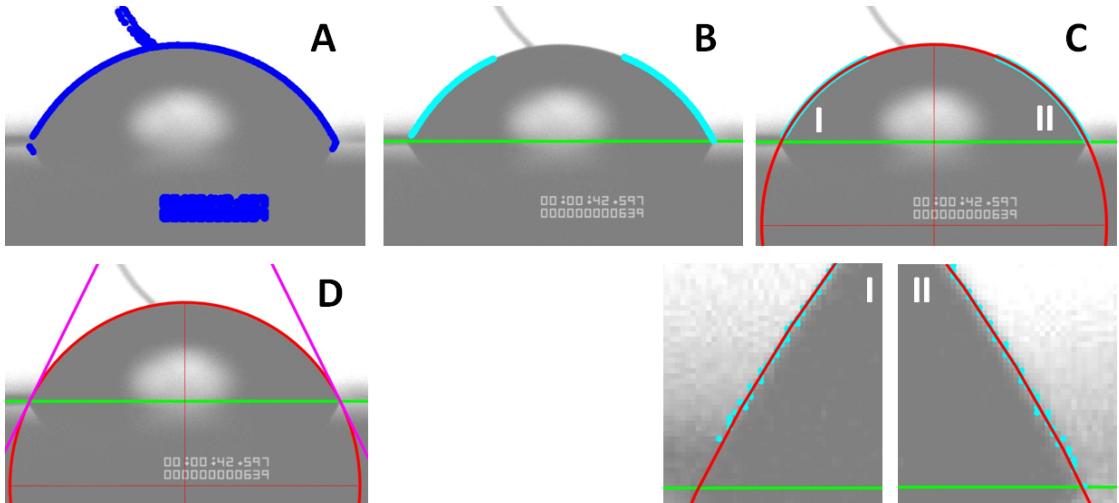


Abbildung 11: Die verschiedenen Schritte der Bildauswertung. A) Auswahl des Bildausschnittes sowie Erkennung der Kanten (blaue Punkte). B) Auswahl der Punkte (hellblau) für die weitere Verarbeitung. Grundlinie in grün. C) Anpassung einer Ellipse an die Punkte zur Beschreibung der Tropfenkontur. Ausschnitte I) und II) zeigen die Vergrösserungen der Kontaktstellen. D) Die Tangenten (rosa) an den Schnittpunkten zwischen Grundlinie und Ellipse definieren den Kontaktwinkel von $\theta = 63.6^\circ$.

Die weitere Bildauswertung folgt in einer Routine über alle Bilder des aufgenommenen Filmes (siehe Abbildung 11). Zuerst wird das Bild geladen und der oben definierte Ausschnitt ausgewählt. Mittels eines Kantenfilters kann nun der Tropf erkannt werden. Zur Bestimmung der Tropfenkontur werden alle Punkte unterhalb der Grundlinie, welche durch die beiden Kontaktstellen definiert wird, entfernt. Ebenso die Punkte, die sich im Bereich in der Mitte befindet, der vorgängig markiert wurde. In die verbleibenden Punkte wird nun eine Ellipse eingepasst, die die Tropfenkontur beschreibt.

Der Kontaktwinkel wird nun anhand der Tangenten am Schnittpunkt zwischen Ellipse und der Grundlinie bestimmt. Mit der Ellipse als Rotationskörper lassen sich außerdem das Tropenvolumen und die Kontaktfläche errechnen. Weiter werden bei jedem Bild im Bereich des Lichtreflexes in einem Quadrat von 20×20 Pixel die Grauwerte aufsummiert. All diese Werte werden zusammen mit der Bildnummer abgespeichert. Die Werte für das Tropenvolumen und der Kontaktfläche werden später mit Hilfe der Nadel, deren Durchmesser bekannt ist, von Pixel in Millimeter umgerechnet. Diese Auswertung dauert je nach Rechenleistung ungefähr 2 Sekunden pro Bild.

Die Synchronisation zwischen der aufgezeichneten Spannung, respektive des Stromes und des Kontaktwinkels erfolgt anhand des ersten Spannungssmaximas in der Spannungsmessung und dem ersten Wechsels des LED Signales. Da die Strom- und Spannungsmessung nicht dieselbe Abtastrate und Phase haben wie die Kontaktwinkelmessung, werden die Strom- und Spannungsdaten linear an die Kontaktwinkelmessung interpoliert.

5 Ablauf des Experiments

Das Nanomesh wird in der Ultrahochvakuumanlage ESCA auf einem Rodium (111) Film hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Probe ist im Anhang A beschrieben. Die Probe wird anschliessend jeweils kurz vor der Durchführung des Experiments aus der Ultrahochvakuumanlage ausgeschleust und in den Sinergia-Reinraum gebracht. Der Reinraum verfügt über die Reinraumklasse ISO 7 der Norm ISO 14644-1.

Für die Fixierung auf dem Versuchsstand wird die Probe aus dem Probekörper entfernt und mit zwei Kupferkontakte festgeklemmt (siehe Abbildung 8). Anschliessend wird die Anlage mit der Glovebox abgedeckt (siehe Abbildung 14) um die Luftfeuchtigkeit zu erhöhen. Während des Experiments wird diese mit einem Luftbefeuchter manuell geregelt und befindet sich in einem Bereich $75 \pm 5\%$ relativer Feuchte.

Nach Start der Bild- sowie der Spannungs- und Stromaufzeichnung wird der Tropfen an der Kanüle erzeugt, auf die Probe abgesetzt und anschliessend mit dem Platindraht kontaktiert. Dabei ist der Frequenzgenerator bereits eingeschaltet und die Kontaktierung erfolgt bei einem Nulldurchgang des Potentials. Der Platindraht wurde zuvor gereinigt, indem er kurz geglüht wurde.

Je nach Dauer des Experiments, beziehungsweise der Lebensdauer des Tropfens werden nun mehrere Filme von ungefähr 20 Minuten Dauer aufgezeichnet. Dabei wird die Amplitude des Dreieckpotentials nach einigen Zyklen jeweils erhöht, um verschiedene Spannungsamplituden abzudecken. Die Frequenz der angelegten Spannung beträgt dabei konstant 20 mHz.

6 Resultate und Diskussion

6.1 Verdunstung

Da die zur Messung benutzten Tropfen typischerweise Volumen um $1 - 2\mu l$ aufweisen, spielt die Verdunstung beim Verhalten des Kontaktwinkels eine wesentliche Rolle. Außerdem bestimmt sie massgeblich die maximal mögliche Dauer des Experiments.

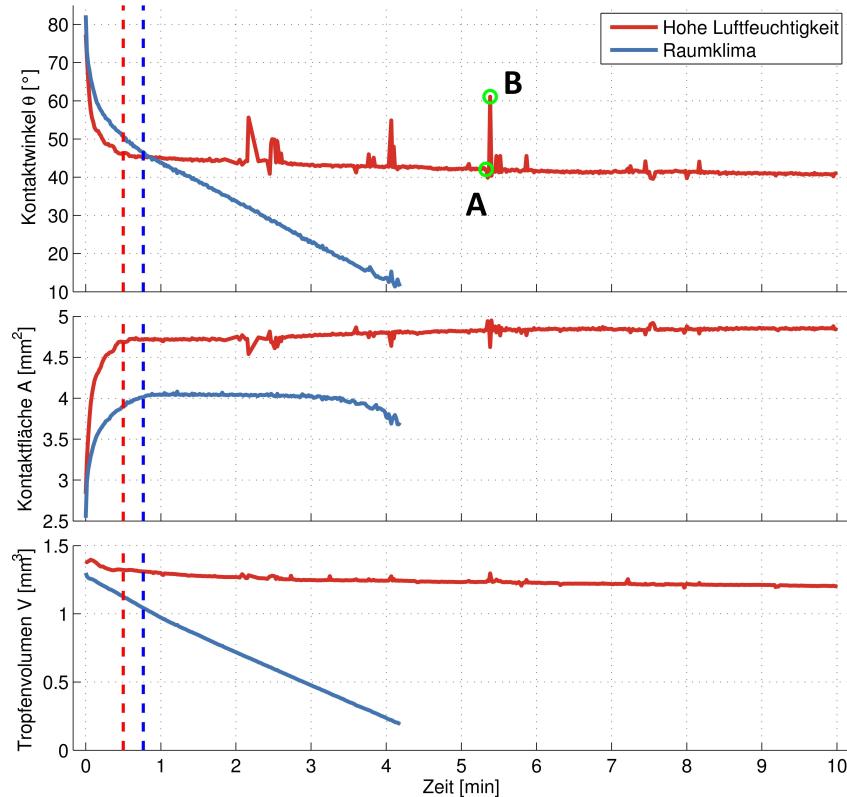


Abbildung 12: Verdunstung von 0.1M HClO_4 auf Messing. Die blauen Kurven zeigen den Kontaktwinkel θ_s , die Kontaktfläche A_s sowie das Tropfenvolumen V_s für die Verdunstung im Raumklima mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von ungefähr $RH \cong 30\%$. Die roten Kurven zeigen θ_l , A_l und V_l bei der Verdunstung in einer abgeschlossenen Box, in welcher die relative Luftfeuchtigkeit mit einem Luftbefeuchter auf $RH \cong (75 \pm 5)\%$ gehalten wird. Die Daten bestehen jeweils aus einem Messpunkt pro Sekunde. Die blaue und rote gestrichelte Linie zeigen das Erreichen von $dA/dt \cong 0$. Auswertungsbilder von Punkt A und B in Abbildung 13.

Versuche im Raumklima haben gezeigt, dass Tropfen von dieser Grösse sehr schnell verdunsten. In Abbildung 12 ist ersichtlich, dass der Tropfen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von $RH \cong 30\%$ nach 4 Minuten verdunstet ist. Die mögliche Experimentierdauer ist noch weiter beschränkt, da einerseits das Kontaktieren des Tropfens mit dem Platindraht bei kleinem Volumen nicht mehr möglich ist und es andererseits im Elektrolyten zu Konzentrationsveränderungen kommen kann.

Um die Lebensdauer zu verlängern, wurde der gesamte Aufbau mit einer Box abgedeckt (siehe Abbildung 14). Dies reduziert einerseits die äusseren Einflüsse im speziellen

Luftzüge und andererseits ermöglicht es das Erhöhen der Luftfeuchtigkeit mit einem Luftbefeuchter auf $RH \cong (75 \pm 5)\%$. Die Topfenlebensdauer lässt sich somit beinahe verzehnfachen (siehe Abbildung 12).

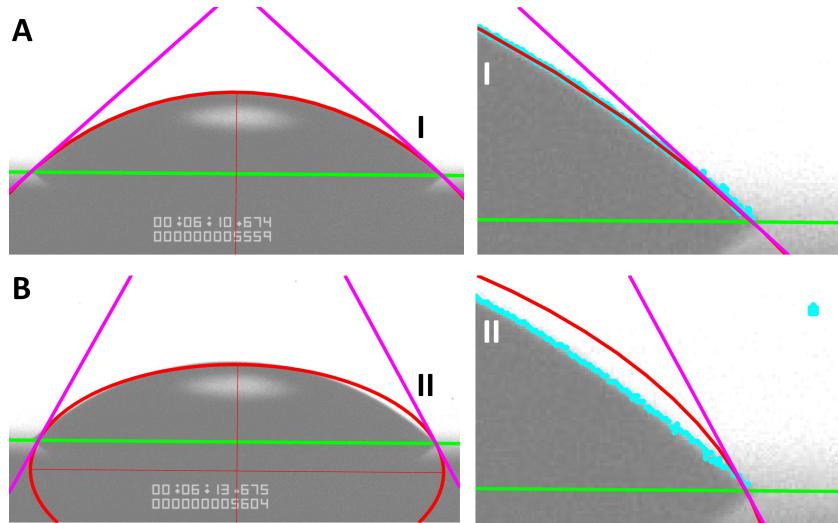


Abbildung 13: Bilder der Auswertung vom Punkt A und B in Abbildung 12. I) und II) zeigen Vergrösserungen des rechten Kontaktpunktes. Grundlinie in Grün, angepasste Ellipse in Rot und detektierte Kantenpunkte in Hellblau. A) Auswertung am Punkt A. Gute Übereinstimmung zwischen Tropfenkontur und Ellipse $\theta = 42.04^\circ$. B) Auswertung am Punkt B. Schlechte Übereinstimmung, aufgrund eines Wassertröpfchens im Bild $\theta = 61.06^\circ$.

Der Luftbefeuchter zerstäubt die Luft mit Hilfe einer Ultraschallmembran. Da bei hoher Luftfeuchtigkeit die erzeugten Wassertröpfchen weniger schnell verdunsten, ist es möglich, dass einige von ihnen ins Bild der Kamera kommen. Da bei der Bildauswertung (siehe Kapitel 4.3) mit einem Kantenfilter die Tropfenkontur erkannt wird, kann es also sein, dass auch diese Wassertröpfchen detektiert werden. Beim anschliessenden Einpassen der Ellipse führt dies zu Abweichungen von der Tropfenkontur und somit zu Fehlern im Kontaktwinkel. Deshalb weisen die Resultate der Verdunstung bei hoher Luftfeuchtigkeit in Abbildung 12 grössere Abweichungen auf, als die bei der Messung im Raumklima. Sichtbar ist dieser Effekt in Abbildung 13 A) und B) welche die ausgewerteten Bilder am Punkt A und B in Abbildung 12 zeigen. Aufgrund eines Wassertröpfchens wird bei Abbildung 13 B) eine Ellipse angepasst die nicht der Tropfenkontur entspricht.

Die Daten zeigen beide dieselbe Charakteristik. So beträgt der Kontaktwinkel beim unmittelbaren Absetzen des Tropfes über 80° . In der ersten halben Minute sinkt er jedoch sehr schnell auf einen Wert um die 45° ab. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass der Tropfen an der Nadel erzeugt und erst danach abgesetzt wird. Dazu wird der Tropfen mit der Oberfläche in Kontakt gebracht und die Nadel anschliessend zurückgezogen. Dies führt zu einer starken Verformung gefolgt von einer schnellen Relaxation des Tropfens nach dem der Kontakt zur Nadel verloren ging.

Genau umgekehrt verhält sich die Kontaktfläche, welche zu Beginn bei beiden Messungen etwa 2.5mm^2 beträgt. Anschliessend steigt sie an bis zu einem Wert von 4mm^2 beim schnell verdunstenden und 5mm^2 beim langsam verdunstenden Tropfen. Auch dieses Verhalten ist wohl auf das oben beschriebene Absetzen zurückzuführen.

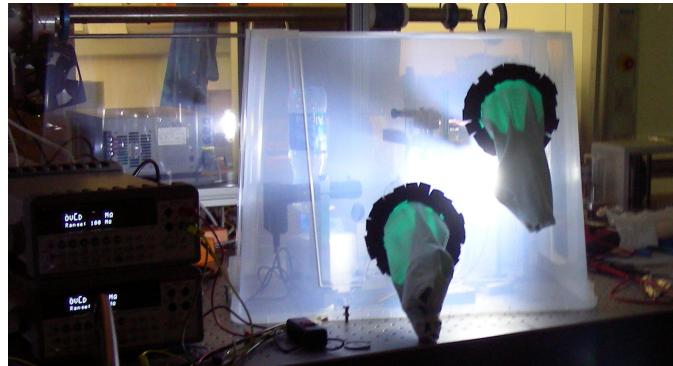


Abbildung 14: Experiment abgedeckt mit einer Box zum Erhöhen der Luftfeuchtigkeit. Die Handschuhe erlauben das Manipulieren am Aufbau ohne Abheben der Box.

Beim Tropfen im Raumklima führt die schnelle Verdunstung auch zu einer raschen Abnahme des Volumens, das heisst es nimmt nach dem Startvolumen von $1.3\mu l$ linear ab. Entsprechend geht auch der Kontaktwinkel sehr schnell zurück, während die Kontaktfläche fast konstant bleibt. Erst kurz vor Schluss verringert sich auch die Kontaktfläche.

Bei der hohen Feuchte geht das Tropenvolumen auch linear zurück, jedoch viel langsamer als im Raumklima. Der Kontaktwinkel verhält sich entsprechend und geht auch linear zurück. Die Kontaktfläche bleibt wie beim schnellen Verdunsten konstant. Ein vergleichbarer Effekt am Ende der Verdunstung ist nicht festzustellen. Die Messung wurde jedoch auch bei grösserem Tropenvolumen beendet.

Dieses Verhalten, ein abnehmender Kontaktwinkel bei konstanter Kontaktfläche, entspricht den Ergebnissen von Soolaman et al. [5]. Jedoch kann ein Übergang in einen Verhalten mit konstantem Winkel und abnehmender Kontaktfläche nicht beobachtet werden.

Das Verhalten des Kontaktwinkels widerspricht dem statischen Verhalten, das man aufgrund der Youngschen Gleichung (Gleichung 1) erwarten würde. Betrachtet man den Tropfen im Bereich in dem die Kontaktfläche konstant wird $dA/dt \cong 0$ so erhält man folgende Werte (entsprechend der gestrichelten Linien in Abbildung 12):

	$\theta[^\circ]$	$A[mm^2]$	$V[mm^3]$
$RH \cong 30\%$	45.8 ± 0.4	4.71 ± 0.02	1.320 ± 0.002
$RH \cong (75 \pm 5)\%$	45.34 ± 0.7	4.03 ± 0.01	1.02 ± 0.02

Tabelle 1: Mittelwerte und Standardabweichung von 10 Werten im Bereich in dem die Kontaktfläche konstant wird $dA/dt \cong 0$.

6.2 Messdaten

Es wurden insgesamt drei Messungen mit jeweils einem Tropfen an verschiedenen Stellen auf der Nanomeshprobe, sowie zwei Messungen mit je einem Tropfen an verschiedenen Stellen auf dem Goldfilm durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Spannungsamplituden zwischen Substrat und Elektrodendraht angelegt. Abbildung 15 zeigt die Messdaten der dritten Nanomesh-Messung. Die gesamten Messdaten der restlichen Messreihen finden sich im Anhang B.

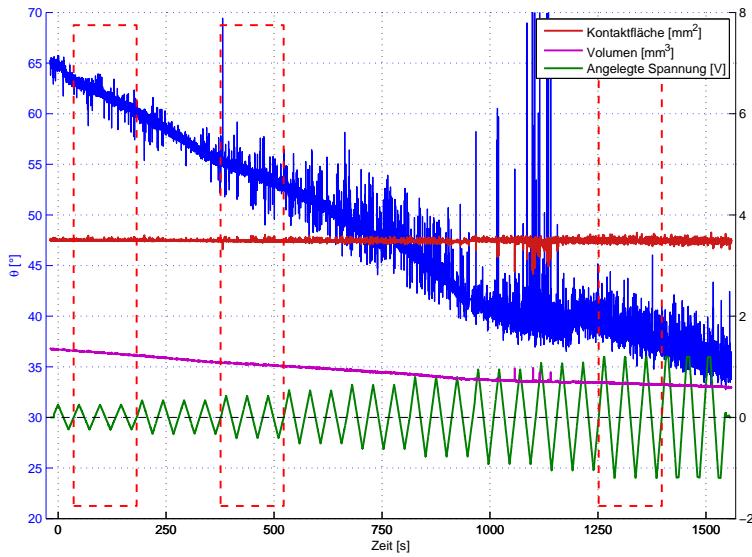


Abbildung 15: Daten der dritten Messung auf Nanomesh mit 15 Datenpunkten pro Sekunde. In blau sind die Kontaktwinkel auf der linken Achse aufgetragen. Die angelegte Spannung (grün), die Kontaktfläche (rot) sowie das Tropfenvolumen (violett) sind auf der rechten Achse mit den entsprechenden Einheiten aufgetragen. Die roten, gestrichelten Boxen markieren die später genauer betrachteten Bereiche.

Die Messungen dauerten zwischen 1500 (dritte Nanomesh-Messung) und 2500 Sekunden (zweite Nanomesh-Messung). Zur Aufzeichnung wurden deshalb zwei, respektive drei Videos aufgenommen. Beim Übergang zwischen zwei Videos entstand jeweils ein kurzer Unterbruch der Messung (siehe Abbildung 15 bei ca. 950 Sekunden). Die Sprünge in den Kontaktwinkeldaten (in Abbildung 15 bei $t = 750\text{s}$ und $t = 1200\text{s}$) sind auf das Nachstellen der Drahtposition zurückzuführen. Es fällt ausserdem auf, dass die Messung mit fortschreitender Experimentierzeit eine höhere Ungenauigkeit aufweist. Die Erklärung dafür ist, dass die Bildauswertung bei kleinem Kontaktwinkel und kleinem Volumen ungeauer wird, da weniger Punkte für das Anpassen der Ellipse zur Verfügung stehen.

Die angelegte Spannung entspricht der Potentialdifferenz zwischen Substrat und Platin-elektrode. Dabei wurde das Substrat als Nullreferenz genommen. Ein positiver Strom entspricht dem Übergang von positiver Ladung vom Substrat zur Elektrode ein negativer Strom von der Elektrode zum Substrat. Aufgrund dieser Definition der Spannung entspricht das Aussehen der gemessenen Voltammogramme (zum Beispiel Abbildung 18) dem vertikal gespiegelten Voltammogramm von Abbildung 2.

6.3 Messungen auf Nanomesh

6.3.1 Ausschnitt bei $\pm 250\text{mV}$

Zur genaueren Betrachtung des Bereiches von $\pm 250\text{mV}$ bei der dritten Nanomesh-Messung (siehe Abbildung 15, erste rote Box), wurde eine Regressionsgerade durch die zu den drei Spannungszyklen mit der entsprechenden Amplitude gehörigen Kontakt-

winkelwerte θ gelegt (siehe Abbildung 16). Die somit erhaltenen Abweichungen von der linearen Abnahme aufgrund der Verdunstung sind normalverteilt wie im eingeschlossenen Graphen in der Abbildung 17 ersichtlich. Der mittlere Fehler auf die Einzelmessung ist durch die Standartabweichung σ bestimmt. Für die weitere Auswertung wurden nur Winkeldaten verwendet, die in einem Bereich von $\pm 3\sigma$ um den Erwartungswert μ liegen. Daten mit grösserer Abweichung sind höchstwahrscheinlich auf Auswertungsfehler bei der Bildbearbeitung zurückzuführen.

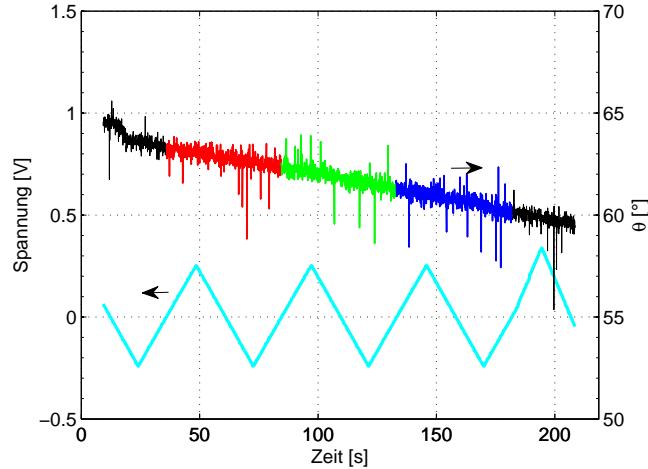


Abbildung 16: Bereich mit einer Spannung von $\pm 250\text{mV}$ von der dritten Nanomesh-Messung. Die drei entsprechenden Zyklen sind farbig markiert (rot, grün und blau). Spannungsskala auf der linken, Kontaktwinkel auf der rechten Achse.

Abbildung 18 zeigt das zyklische Voltammogramm für diese drei Zyklen. Die Abweichung des Winkels θ_P vom Erwartungswert, wurde jeweils über 30 Werte gemittelt. Dazu wurden alle Werte der drei Zyklen zusammengefasst. Der Fehler auf diese Werte ist in diesem Fall durch

$$\sigma_{\theta_{abw}} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{\sigma}{\sqrt{30}} = 0.04^\circ \quad (14)$$

als Fehler des Mittelwertes bestimmt.

Bei diesen Daten fällt eine Erhöhung des Winkels bei steigender Spannung um eine Spannung von 150mV auf. Diese Erhöhung bleibt über einen Bereich von ungefähr 60mV erhalten und hebt sich so von anderen Schwankungen ab. Die hier betrachteten Zyklen befinden sich am Anfang der dritten Nanomesh-Messung, bei welcher mit einer höheren Spannungsamplitude als bei den anderen beiden Messungen gestartet wurde. Die gleichen Voraussetzungen sind also bei der ersten und zweiten Nanomesh-Messung nicht erfüllt und ein vergleichbarer Effekt wurde nicht beobachtet.

6.3.2 Ausschnitt bei $\pm 400\text{mV}$ respektive $\pm 500\text{mV}$

Bei einer Spannungsamplitude von 400mV zeigt sich bei der dritten Nanomesh-Messung ein starker Stromanstieg von bis zu -90nA bei positiver Spannung (siehe Abbildung

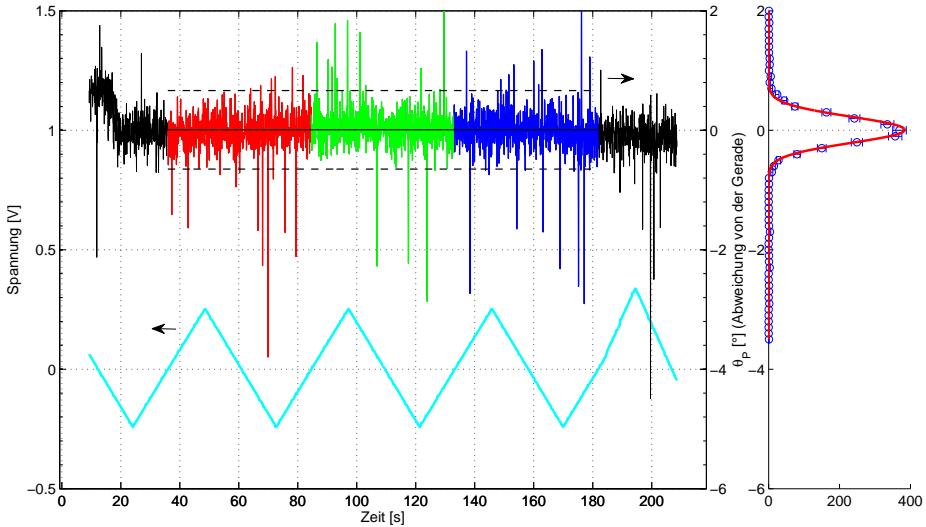


Abbildung 17: Derselbe Bereich wie bei Abbildung 16. Auf der rechten Achse ist der Kontaktwinkel abzüglich einer Regressionsgeraden der Rohdaten $\theta_P = \theta - \theta_{Gerade}$ aufgetragen. Die schwarze Linie markiert den Erwartungswert der Daten, die gestrichelten die $\pm 3\sigma$ Grenzen, welche die weiterverwendeten Daten einschliessen. Die Grafik rechts zeigt das Histogramm der Abweichung θ_P von der Regressionsgeraden mit entsprechender Normalfunktion ($FWHM = 0.52^\circ$).

19). Beim Kontaktwinkel lässt sich gleichzeitig im Bereich der positiven Spannung ein leichter Anstieg über den ganzen Bereich im Vergleich zum Bereich bei negativer Spannung beobachten. Die Auswertung dieser Daten erfolgte analog zum oben (Kapitel 6.3.1) beschriebenen Vorgehen.

Bei der zweiten Nanomesh-Messung zeigt sich ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 20). Der erste starke Stromanstieg tritt jedoch bei einer Spannungsamplitude von 500mV auf und die Ströme erreichten Maximalwerte von -60nA. Diese Verschiebungen sind wohl einerseits darauf zurückzuführen, dass das Potential nicht exakt bestimmt werden kann, da keine Referenzelektrode vorhanden ist. Andererseits bilden die unterschiedlichen Tropfenvolumen sowie Kontaktflächen verschiedene Voraussetzungen.

Beim Winkel kann auch hier der in der dritten Nanomesh-Messung beobachtete Effekt des Kontaktwinkelanstieges auf der positiven Spannungsseite, nicht beobachtet werden. Dasselbe Bild zeigt sich bei der ersten Nanomesh-Messung. Auch hier kann das Ansteigen des Winkels nicht verifiziert werden. Der Spannungsanstieg tritt jedoch analog zur dritten und zweiten Nanomesh-Messung auf.

6.3.3 Ausschnitt bei hoher Spannung

Bei einer Spannungs Amplitude von etwas über 800mV tritt bei der ersten Nanomesh-Messung bei steigender Spannung bei rund 600mV ein Peak in die negative Stromrichtung auf (siehe Abbildung 21). Ebenso tritt bei sinkender Spannung bei ungefähr 400mV ein prägnanter Peak in positiver Stromrichtung auf. Aufgrund der Form des Voltammogramms und der Position des auftretenden Peaks bei steigender Spannung liegt die Vermutung nahe, dass hier der erhoffte Effekt der Wasserstoff-Einlagerung ins Nanomesh stattfindet.

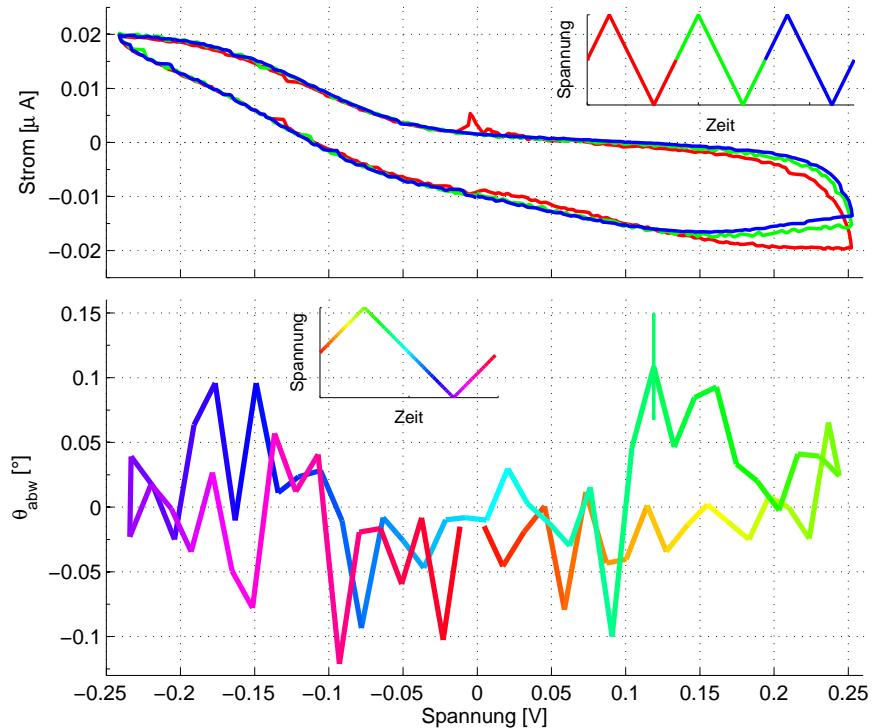


Abbildung 18: Zyklisches Voltammogramm bei einer Spannung von $\pm 250\text{mV}$ von der dritten Nanomesh-Messung. In der oberen Grafik ist der Strom in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen. Die Farben der Kurven entsprechen denjenigen in Abbildung 17 (Übersicht des zeitlichen Verlaufes in der eingeschlossenen Grafik). Die untere Grafik zeigt die Mittelung der Abweichung des Winkels θ_P vom Erwartungswert über 30 Messwerte, der zusammengefassten Ergebnisse der drei Zyklen. Die farbliche Veränderung entspricht dem zeitlichen Verlauf (eingeschlossene Grafik). Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (3.502 \pm 0.008) \text{ mm}^2$, das Volumen $V = (1.27 \pm 0.03) \mu\text{l}$ und der Kontaktwinkel $\theta = (61.8 \pm 1.0)^\circ$.

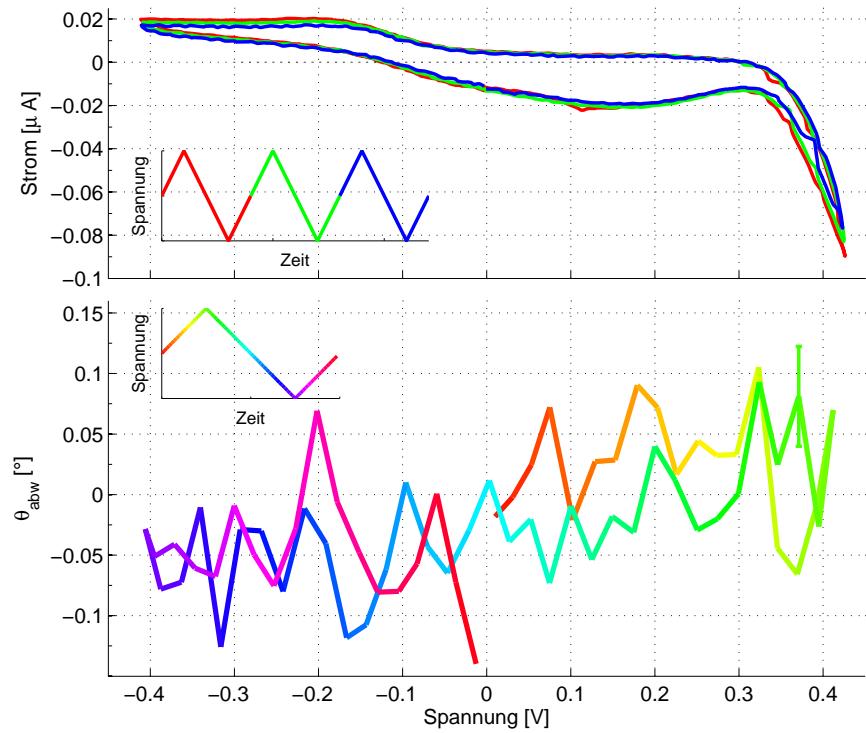


Abbildung 19: Daten der dritten Nanomesh-Messung. Bereich bei einer Spannungsamplitude von $\pm 400\text{mV}$ mit erstem starkem Stromanstieg. Kontaktwinkel sind auf der positiven Spannungsseite höher als auf der negativen. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (4.324 \pm 0.009) \text{ mm}^2$, das Volumen $V = (1.48 \pm 0.02) \mu\text{l}$ und der Kontaktwinkel $\theta = (54.2 \pm 0.9) ^{\circ}$.

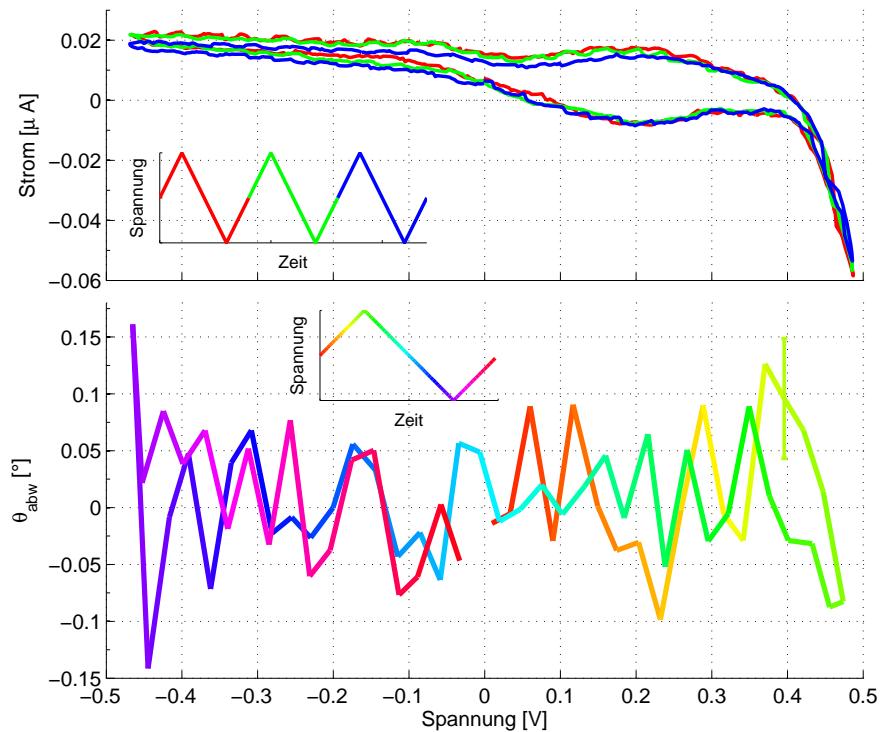


Abbildung 20: Daten der zweiten Nanomesh-Messung. Bereich bei einer Spannungsamplitude von $\pm 500mV$ mit erstem starkem Stromanstieg. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (4.324 \pm 0.009) mm^2$, das Volumen $V = (1.48 \pm 0.02) \mu l$ und der Kontaktwinkel $\theta = (55.9 \pm 0.8)^\circ$. Das Schwanken der Stommessung von der Größenordnung von 2nA kommen vom Messgerät.

Die Kontaktwinkelmessung ergibt keine markanten Veränderungen in der Region des Peaks. Der Kontaktwinkel verhält sich über den gesamten Ausschnitt sehr unruhig und weist Abweichungen von $\pm 0.2^\circ$ auf. Da während der Messung in diesem Bereich der Videofilm neu gestartet wurde, ist ein Zyklus nicht vollständig aufgezeichnet (siehe Abbildung 22). Für die zwei Zyklen vor dem Filmneustart und dem Zyklus danach wurden zwei verschiedene Geraden angepasst, um die Abweichung zu bestimmen. Der Fehler beträgt über den gesamten Bereich jeweils $\sigma_{\theta_{abw}} = 0.073^\circ$ auf den Mittelwert von 30 Messpunkten.

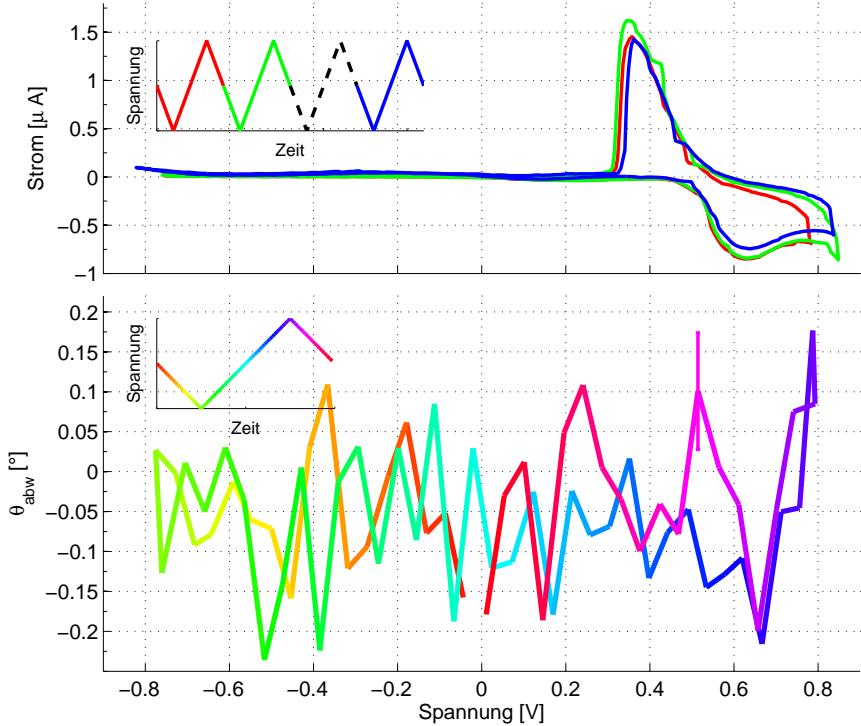


Abbildung 21: Daten der ersten Nanomesh-Messung. Bereich in welchem bei aufsteigender Spannung ein Peak in die negative sowie beim absteigender Spannung in die positive Stromrichtung auftritt. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (5.15 \pm 0.03) \text{ mm}^2$, das Volumen $V = (1.13 \pm 0.08) \mu\text{l}$ und der Kontaktwinkel $\theta = (36.7 \pm 2.3)^\circ$.

Ein ähnliches Bild wie beim Ausschnitt von der ersten, ergibt sich bei der dritten Nanomesh-Messung (siehe Abbildung 23). Auch hier tritt bei steigender Spannung ein Anstieg des Stromes in negativer Richtung auf. Jedoch liegt hier das Minimum dieses Anstieges bei rund 850mV , also etwas höher. Bei sinkender Spannung findet jedoch an derselben Stelle wie bei der ersten Messung (ungefähr 500mV) ein Anstieg des Stromes in die positive Richtung statt. Die Abplattung dieses Peaks ist auf den zu niedrigen Bereich der Strommessung zurückzuführen. Dennoch lässt sich bei 100mV ein lokales Minimum des Stromes erkennen. Bei ansteigender Spannung tritt bei etwa -530mV ein weiterer kleiner Peak in negativer Stromrichtung auf.

Auch hier lässt sich bei den Kontaktwinkelwerten nichts Charakteristisches erkennen. Die Werte liegen im Bereich von $\pm 0.1^\circ$ um den Erwartungswert. Der Fehler auf den

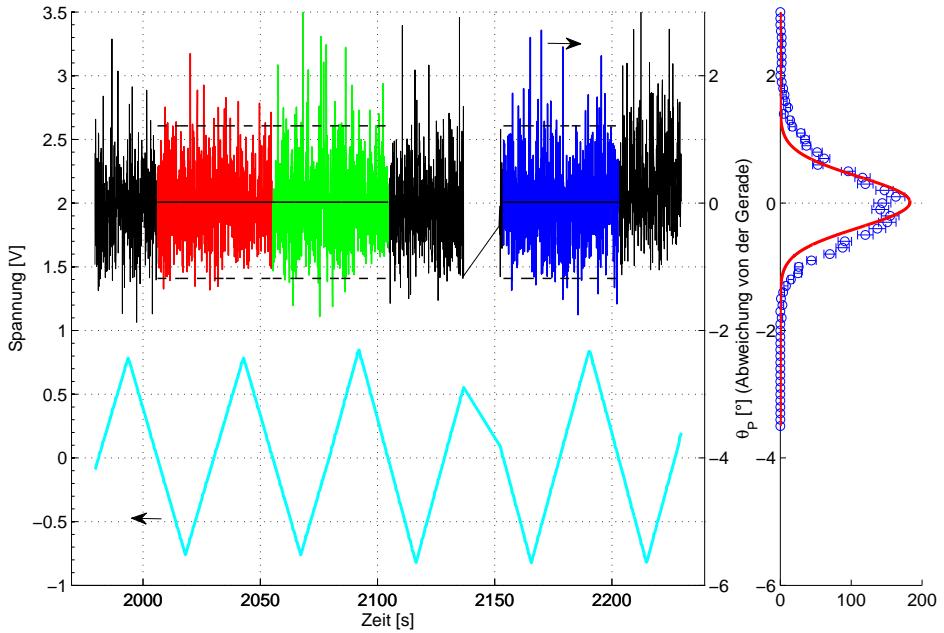


Abbildung 22: Daten der ersten Nanomesh-Messung. Bereich von Abbildung 21. Da in diesem Bereich ein neuer Film gestartet wurde, wurden nur drei Zyklen verwendet. In den Bereich links und rechts vom Unterbruch wurden zwei verschiedene Geraden angepasst. Die Halbwertsbreite beträgt $FWHM = 0.94^\circ$

Mittelwert von 30 Messpunkten beträgt jeweils 0.046° .

Bei der zweiten Nanomesh-Messung wurde eine maximale Spannungsamplitude von $690mV$ angelegt. In diesem Bereich wurde kein Voltammogramm gemessen, welches die oben beschriebene Form besitzt.

Im Bereich dieser Ausschläge, lässt sich nun nach dem Fardayschen Gesetz (Gleichung (13)) die Anzahl Mole der adsorbiertter Ionen bestimmen. Dabei wurde im Bereich der in Abbildung 24 markierten Fläche der Strom gegenüber der Zeit integriert. Diese Fläche entspricht der adsorbierten Ladung Q . Aufgrund der einfachen Ladung der Wasserstoff Ionen gilt $z = 1$. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 2 aufgelistet.

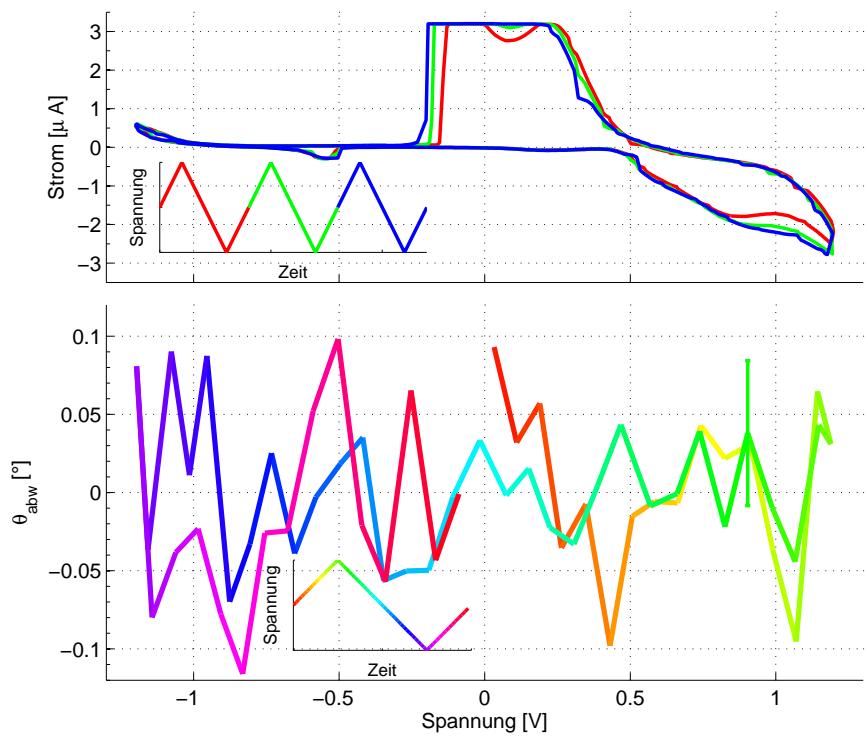
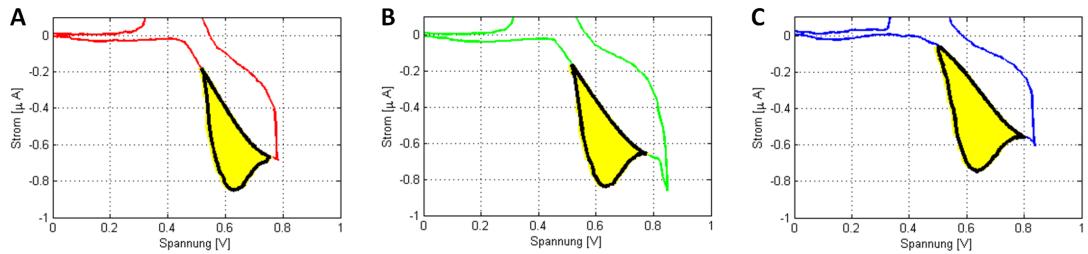


Abbildung 23: Daten der dritten Nanomesh-Messung. Bereich mit Ausschlägen in negative Stromrichtung bei steigender und positive Stromrichtung bei fallender Spannung. Abplattung im positiven Strombereich kommt von der Messbereichüberschreitung. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (3.48 \pm 0.02) \text{ mm}^2$, das Volumen $V = (0.66 \pm 0.01) \mu\text{l}$ und der Kontaktwinkel $\theta = (38.3 \pm 1.0)^\circ$.

1. Nanomesh-Messung



3. Nanomesh-Messung

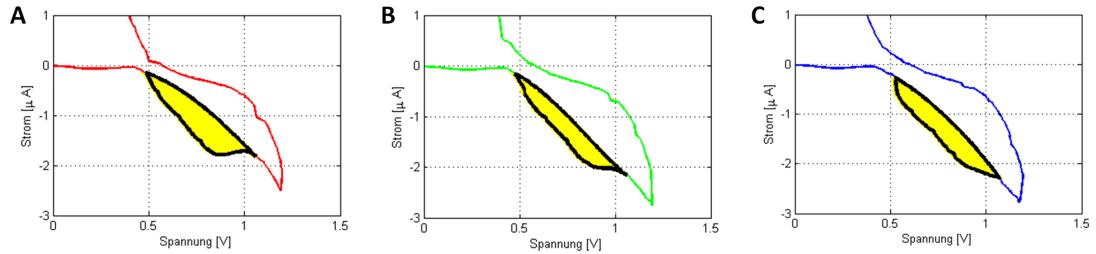


Abbildung 24: Bildausschnitte des Peaks in negative Stromrichtung bei steigender Spannung für die erste und dritte Nanomesh-Messung. Gelb markiert ist das ausgewertete Integral zur Berechnung der bewegten Ladung nach Faraday. Die Begrenzung ist gegeben durch den gemessenen Strom und ein an die anliegenden Werte angepasstes Polynom.

erste Nanomesh-Messung

	A	B	C	Mittelwert	σ
$dV/dt [mV/s]$	62.3	65.6	64.6	63.9	2.2
Fläche [cm^2]	5.16	5.16	5.14	5.15	0.01
Ladung [$\mu C/cm^2$]	17.5	18.4	22.2	19.4	2.5
$I_{fl} [\cdot 10^{14} \cdot 1/cm^2]$	1.1	1.1	1.4	1.2	0.2
$I_{pore} [1/(\sqrt{3}/2 \cdot 3.2 \times 3.2)nm^2]$	9.7	10.1	12.3	10.7	1.4

dritte Nanomesh-Messung

	A	B	C	Mittelwert	σ
$dV/dt [mV/s]$	95.7	100.8	101.5	99.3	3.2
Fläche [cm^2]	3.4833	3.4831	3.4827	3.4830	0.0003
Ladung [$\mu C/cm^2$]	75.3	60.5	71.9	69.3	7.7
$I_{fl} [\cdot 10^{14} \cdot 1/cm^2]$	4.7	3.8	4.5	4.3	0.5
$I_{pore} [1/(\sqrt{3}/2 \cdot 3.2 \times 3.2)nm^2]$	41.7	33.5	39.8	38.3	4.3

Tabelle 2: Resultate der Bildausschnitte von Abbildung 24. Die ausgetauschte Ladung ist in Abhängigkeit der Fläche angegeben. I_{fl} entspricht der Anzahl adsorbierten Ionen pro cm^2 , I_{pore} der adsorbierten Ionen pro Nanomeshpore mit einer Fläche von $(\sqrt{3}/2 \cdot 3.2 \times 3.2)nm^2$. σ entspricht der Standartabweichung der Werte.

Die bei der dritten Nanomesh-Messung erhaltenen Werte mit einem Mittelwert von 38.3 Ionen pro Nanomesh Einheitszelle und einer Standartabweichung von 4.3 Ionen pro Nanomesh Einheitszelle liegt im Bereich der erhaltenen Werte von Widmer et al.

[1] und Brugger et al. [3] (siehe Kapitel 2. Die Resultate aus der ersten Nanomesh-Messung liegen hingegen tiefer mit einem Mittelwert von 10.7 Ionen pro Pore und einer Standartabweichung von 1.4.

Die dritte Nanomesh-Messung weist auch wie in der Abbildung 2 von Referenz [1] einen Gegenpeak auf, welcher bei der ersten Nanomesh-Messung nicht beobachtet wurde. Dieser Gegenpeak ist mit der Desorption der Wasserstoffatome in Verbindung zu bringen. Da sich aufgrund des elektrochemischen Aufbaus mit der fehlenden Referenzelektrode das Potential nicht exakt bestimmen lässt, kann nicht direkt verifiziert werden, ob die kritische Potentialdifferenz von $600mV$ erreicht wurde. Es ist also möglich, dass nur bei der dritten Nanomesh-Messung tatsächlich Wasserstoff eingelagert worden ist. Da alle drei Messung auf derselben Probe an verschiedenen Orten durchgeführt wurde, wurde hier davon ausgegangen, dass die Nanomeshqualität bei den drei Messungen dieselbe ist.

6.4 Messungen auf Gold

Als Referenz wurden zwei Messungen auf einem Gold-Film durchgeführt. Die gemessenen Voltammogramme zeigen wie erwartet eine andere Charakteristik als bei den Messungen auf Nanomesh. So sind einerseits die gemessenen Ströme niedriger als bei vergleichbaren Spannungen auf Nanomesh und andererseits misst man bei positiver ähnlich hohe Strombeträge wie bei negativer Spannung (siehe Abbildung 25 und 26).

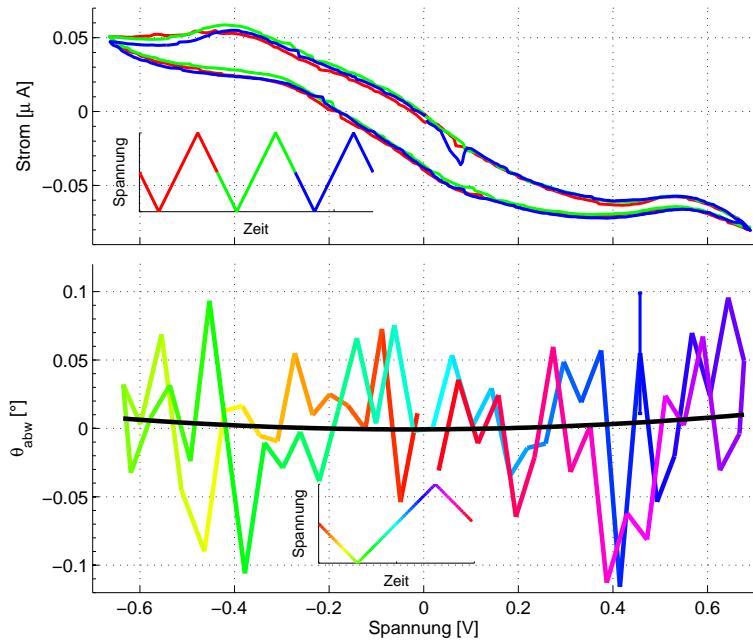


Abbildung 25: Daten der ersten Gold-Messung. Das Voltammogramm zeigt niedrigere Ströme sowie ähnliche Stromamplituden bei negativer und positiver Spannung. Das an die Kontaktwinkelwerte θ_{abw} angepasste schwarze Polynom zeigt die Verformung des Winkels aufgrund der Coulombabstossung. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (3.770 \pm 0.008) mm^2$, das Volumen $V = (1.21 \pm 0.02) \mu l$ und der Kontaktwinkel $\theta = (56.5 \pm 0.8)^\circ$.

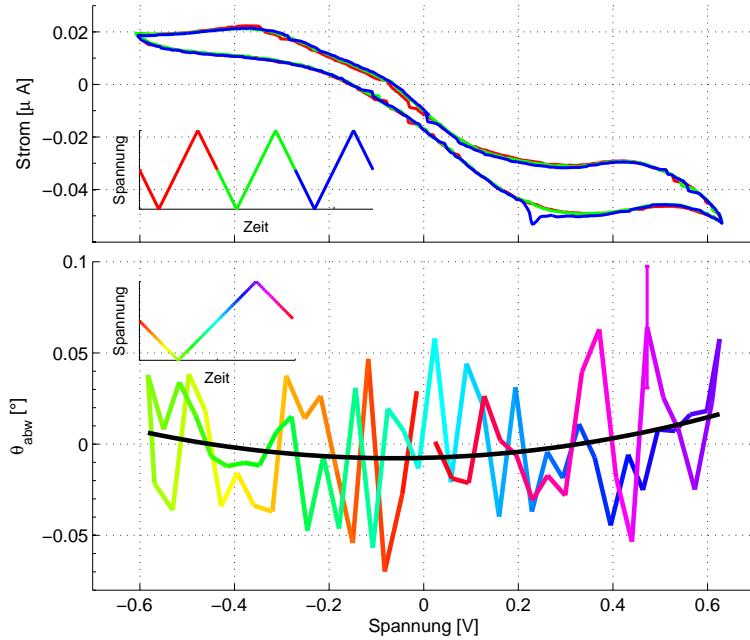


Abbildung 26: Daten der zweiten Gold-Messung. Die zweite Messung zeigt ähnliche Werte wie die erste Gold-Messung. Die Kontaktfläche in diesem Bereich beträgt durchschnittlich $A = (3.308 \pm 0.004) \text{ mm}^2$, das Volumen $V = (0.971 \pm 0.006) \mu\text{l}$ und der Kontaktwinkel $\theta = (56.0 \pm 0.3)^\circ$.

Da bei Gold von keinen Veränderungen der Oberflächenspannung durch elektrochemische Prozesse erwartet wird, kann hier die Verformung des Tropfens aufgrund der Coulombabstossung untersucht werden. Für die abstossenden Ladungen wäre eine Kugelform des Tropfens die idealste Form, da sie die grösstmöglichen Abstände zwischen den Ladungsträger ermöglicht. Deshalb wird eine Formveränderung des Tropfens erwartet, die den Kontaktwinkel erhöht und sich somit mehr einer Kugelform nähert. Ausserdem sollte die Veränderung symmetrisch um 0mV sein.

Die Daten zeigen tatsächlich eine Verformung des Tropfens, wie oben beschrieben (siehe Abbildung 25 und 26). Deutlich wird dies beim Anpassen eines Polynoms zweiten Grades (in Abbildung 25 und 26 in schwarz).

erste Gold-Messung

	Min	Max	Differenz
$\theta_{Parabel}$ [°]	-0.0007	0.0100	0.0107
V [mV]	-21.6	677.2	698.8

zweite Gold-Messung

	Min	Max	Differenz
$\theta_{Parabel}$ [°]	-0.0077	0.0165	0.0242
V [mV]	-76.1	625.5	701.6

Tabelle 3: Verformung des Kontaktwinkels aufgrund der Coulombabstossung. Maxima und Minima der angepassten Parabeln.

Vergleicht man die Maximas und Minimas dieser Parabeln (siehe Tabelle 3) so erhält man Verformungen von 0.0107° , respektive 0.0242° bei einer Änderung der Spannung um rund $700mV$. Beide Werte liegen im Bereich der Fehler von den durchgeföhrten Messungen. Deshalb und aufgrund der Grösse der erzeugten Verformung ist eine massgebliche Verfälschung der Messungen durch elektrostatische Verformung auszuschliessen.

Mit Hilfe von Gleichung 9 lässt sich die Energieänderung dE der Verformung um $d\theta$ bei den gegebenen Tropfenvolumen V und Kontaktwinkel θ zu $dE_1 = 42.5pJ$ für die erste und $dE_2 = 83.1pJ$ für die zweite Goldmessung bestimmen. Dabei wird näherungsweise angenommen, dass es sich um einen Wassertropfen handelt.

	$d\theta$ [°]	V [μ l]	θ [°]	dE [pJ]
erste Goldmessung	0.0107	1.21	56.5	42.5
zweite Goldmessung	0.0242	0.97	56.0	83.1

Tabelle 4: Nach Gleichung 9 errechnete Energieänderung durch die Verformung der Tropfen auf dem Goldfilm

Diese Werte lassen sich mit der elektrischen Energie dieser Verformung, gegeben durch $E = 1/2 \cdot C \cdot V^2$ vergleichen. Zur Bestimmung der Kapazität C wird der Tropfen mit einer geschlossenen Halbkugel angenähert. Die entsprechende Formel hierzu ist von de Queiroz [6] gegeben:

$$C_{HK} = 8\pi\epsilon_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot r \quad (15)$$

Die elektrische Energie bei der angelegten Spannung V beträgt somit $E_1 = 0.0252pJ$ für die erste und $E_2 = 0.0238pJ$ für die zweite Goldmessung.

	r [mm]	C [pF]	V [mV]	E [pJ]
erste Goldmessung	1.096	0.103	698.8	0.0252
zweite Goldmessung	1.026	0.097	701.6	0.0238

Tabelle 5: Nach $E = 1/2 \cdot C \cdot V^2$ errechnete Energieänderung der Tropfen auf dem Goldfilm durch Anlegen einer Spannung V .

Die Zunahme der elektrischen Energie durch die angelegte Spannung stimmt also nicht mit der erwarteten Energieänderung aus Gleichung 9 überein. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der Fehler auf die Mittelwerte über 30 Messpunkte an welche die Parabel angepasst wurde wesentlich grösser ist, als die beobachtete Verformung der Parabel.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorliegenden Resultate lassen keine definitive Aussage zu, ob die Glättung des Nаномеша mittels Elektrochemie möglich ist und ob der Effekt der Glättung durch Kontaktwinkelmessung beobachtet werden kann.

Die Kontaktwinkeldaten zeigen teilweise ein Verhalten, welches auf Veränderungen der Oberflächenenergie schliessen lässt. Jedoch konnten solche Veränderungen nur bei jeweils einer von drei Messungen beobachtet werden. Die beobachteten Veränderungen liegen alle im Bereich von $\pm 0.2^\circ$ um den Erwartungswert und heben sich nicht stark von den übrigen Schwankungen der Messung ab.

Die Voltammogramme zeigen Charakteristiken auf, die sich mit den in Referenz [1] gezeigten Daten vergleichen lassen. Das Auftreten von Peaks, welche dem Wasserstoff-Adsorptions- und Desorptionspeaks entsprechen, kann jedoch nur bei einer Messung mit einer Spannungsamplitude von 1.2V beobachtet werden. Aufgrund der fehlenden Referenzelektrode und somit ungenauer Potentialbestimmung ist eine klare Identifikation nicht möglich. Eine Referenzelektrode die zusätzlich in den Tropf eingebracht wird, würde dieses Problem beheben. Die Realisation ist jedoch mit einem Aufwand verbunden.

Da die angelegte Dreiecksspannung eine konstante Frequenz von 20mHz hat, steigt die Potentialänderung pro Zeit mit dem Erhöhen der Amplitude an und erreicht Werte von $dV/dt = 100mV/s$. Dieser Wert ist hoch, verglichen mit der Änderung von $dV/dt = 10mV/s$ welche in Widmer et al. [1] verwendet wurde. Eine zu schnelle Änderung des Potentiales mit der Zeit kann dazu führen, dass beim gemessenen Strom der Anteil des kapazitiven Stromes, den des Faradyschen übersteigt. Es findet also nur noch eine Umpolung der Dipolschicht statt. Für weitere Messungen sollte hier eine niedrigere Frequenz gewählt werden.

Die Probe, welche für die Versuche verwendet wurde, konnte nur im ESCA-Labor hergestellt werden und musste anschliessend an der Luft in das Sinergia-Labor transportiert werden. Neu ist auch die Herstellung der Probe im Sinergia-Labor möglich. Dies sollte mögliche Kontaminationen der Probe durch den Transport reduzieren. Der verwendete Film wurde bereits für Vorexperimente benutzt und wies deshalb Beschädigungen auf (Siehe Anhang A). Für weitere Experimente sollte ein neuer Film verwendet werden.

Der in dieser Arbeit entworfene Aufbau für die Kontaktwinkelmessung erreicht eine Genauigkeit auf die Einzelmessung von $0.1^\circ - 0.2^\circ$. Durch Veränderung der Bildauswertung könnte er wohl weiter verringert werden. Der Aufbau selbst bietet eine Vielzahl von Anpassungsmöglichkeiten und deshalb auch ein weites Feld von möglichen Experimenten. So sind Experimente im Gebiet der Elektrobenetzung [7] vorstellbar oder dynamische Untersuchungen wie Abrollverhalten von Tropfen. Mit einer Erweiterung des Aufbaus mit automatischer Spritzendosierung oder einem Dreiachsen-Probetisch kann die Handhabung noch weiter vereinfacht werden.

8 Dank

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit ermöglicht haben.

- Thomas Greber für die Betreuung und die Möglichkeit diese Arbeit bei ihm in der Forschungsgruppe durchzuführen
- Silvan Roth für die tatkräftige Unterstützung beim Herstellen und Charakterisieren der Nanomesh Probe
- Martin Klöckner für die Hilfe bei der Konstruktion und Realisation des Messaufbaus
- Adrian Hemmi für die Unterstützung, Ideen und Gesellschaft im Sinergia Labor
- Der ganzen Oberflächenphysik Gruppe für Ideen, Anregungen und Unterstützung
- Dem Werkstattteam für die Herstellung des Messaufbaus
- Thomas Brugger von Sensirion für das zur Verfügung stellen des Luftfeuchtigkeitsmessers

9 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] R. Widmer, S. Berner, O. Gröning, T. Brugger, J. Osterwalder, T. Greber, „*Electrolytic in situ STM investigation of h-BN-Nanomesh*”, *Electrochemistry Communications* **9**: 2484-2488. (2007)
- [2] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, „*Boron Nitride Nanomesh*”, *Science* **303**: 217-220. (2004)
- [3] T. Brugger, H. Ma, M. Iannuzzi, S. Berner, A. Winkler, J. Hutter, J. Osterwalder, T. Greber, „*Reversible switching of surface texture by hydrogen intercalation*”, arXiv 0911.1317v1 (2009)
- [4] Wei Wang, Royce W. Murray, „*Electrochemistry and Contact Angles of an Ionic Liquid Sessile Droplet on Films of Monolayer-Protected Au Nanoparticles*”, *Anal. Chem.* **79**: 1213-1220. (2007)
- [5] Dinah M. Soolaman, Hua-Zhong Yu, „*Water Microdroplets on Molecularly Tailored Surfaces: Correlation between Wetting Hysteresis and Evaporation Mode Switching*”, *J. Phys. Chem. B.* **109**: 17967-17973. (2005)
- [6] Antonio Carlos M. de Queiroz, „*Capacitance Calculations*”, Aus dem Internet entnommen am 9. Juni 2010, <http://www.coe.ufrj.br/acmq/tesla/capcalc.pdf>.
- [7] Wikipedia, „*Electrowetting*”, Aus dem Internet entnommen am 9. Juni 2010, <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrowetting>.
- [8] T. Mattle, „*Electrochemical and UHV Investigations of the h-BN Nanomesh surface*”, Diplomarbeit Universität Zürich (2008)
- [9] P. Strasser, H. Ogasawara, „*Surface Electrochemistry*”. In A. Nilsson, L. Pettersson, J. Norskov (Editoren), „*Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*” (S. 397-455). Elsevier B.V. (2008)
- [10] R. Johnson, R. Dettre, „*Wetting of Low-Energy Surfaces*”. In J. Berg (Editor), „*Wettability*” (S. 1-74). Marcel Dekker INC.. (1993)
- [11] A. Adamson, „*Physical Chemistry of Surfaces*”. John Wiley & Sons INC.. (1982)
- [12] Krüss, „*Seminar zur Tensiometrie, Kontaktwinkelmessung und Schaumanalytik*”. Krüss GMBH. (2010)
- [13] T. Brugger, „*Graphene and Hexagonal Boron Nitride on Transition Metals and Their Application*”, Dissertation Universität Zürich (2010)

Anhang

A Herstellung und Charakterisierung des Nanomeshs

Das Sample ist ein $(10 \times 10)mm^2$ Rhodiumfilm, der an der Universität Augsburg hergestellt wurde. Es wurde bereits zuvor für erste Testmessungen verwendet. Nach dem Einschleusen ins Ultrahochvakuum wurde es deshalb zuerst ausgegast. Anschliessend erfolgt ein erstes Sputtern von 20 Minuten mit Argon bei einer Beschleunigungsspannung von $V = 1kV$. Danach wurde das Sample auf $T = 960K$ erhitzt und 30 L (L=Langmuir=Torr $\cdot \mu s$) Sauerstoff ausgesetzt. Nach einem Aufheizen auf $T = 1000K$ erfolgt ein zweites Sputtern mit Argon von 10 Minuten und einer Beschleunigungsspannung von $V = 0.75kV$. Bei einer Sampletemperatur von $T = 960K$ wurde es ein zweites Mal 30 L Sauerstoff ausgesetzt und danach auf $T = 1000K$ erhitzt. Für das dritte Sputtern von 10 Minuten wurde eine Beschleunigungsspannung von $V = 0.5kV$ eingestellt. Danach wurde das Sample wiederum aufgeheizt, um es bei $T = 980K$ 31 L Sauerstoff auszusetzen. Anschliessend wurde es ein letztes Mal kurz erhitzt auf $T = 1100K$. Bei $T = 1030K$ wurde am Schluss 108 L Borazin dosiert.

Als Charakterisierung wurde eine XPS und eine UPS Messung gemacht sowie ein LEED Bild aufgenommen (UPS und LEED siehe Abbildung 27). Die Daten zeigen, dass sich ein Nanomesh auf dem Rhodiumfilm ausgebildet hat. Die UPS Messung zeigt deutlich die σ - und π -Peaks, welche charakteristisch sind für das Nanomesh. Das LEED Bild ist weniger deutlich. Es zeigt zwar die Beugungspunkte der Rhodium(111) Oberfläche, die feine Struktur um die Rhodiumpunkte, welche für das Nanomesh steht, ist jedoch sehr verwaschen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Sample schon zuvor für Tests gebraucht wurde. Dies hat stellenweise einige nicht beseitigbare Spuren zurückgelassen, welche das LEED Bild verändern. Diese Stellen wurden jedoch bei der Kontaktwinkelmessung gemieden.

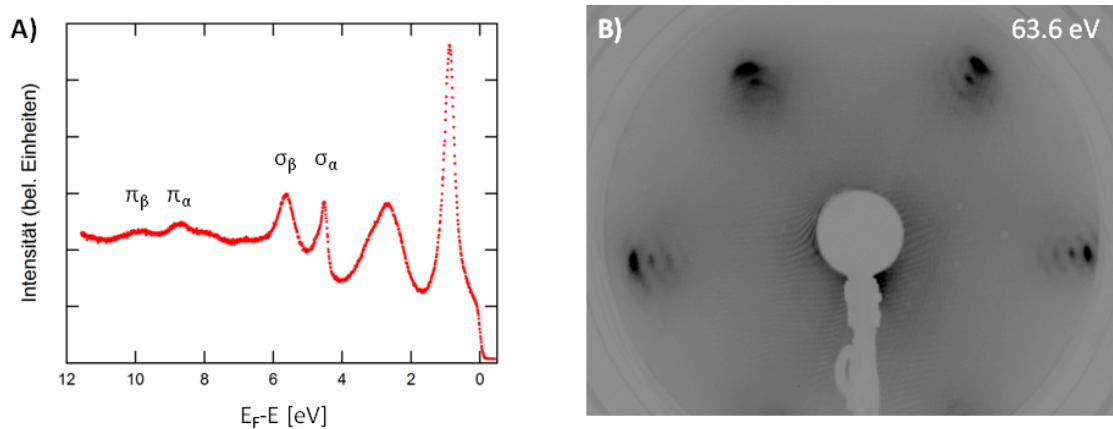


Abbildung 27: Charakterisierung des Nanomeshs. A) He I α normal Emission UPS Messung B) LEED Bild des Nanomesh

B Übersichts Graphen der Messreihen

erste Nanomesh Messung

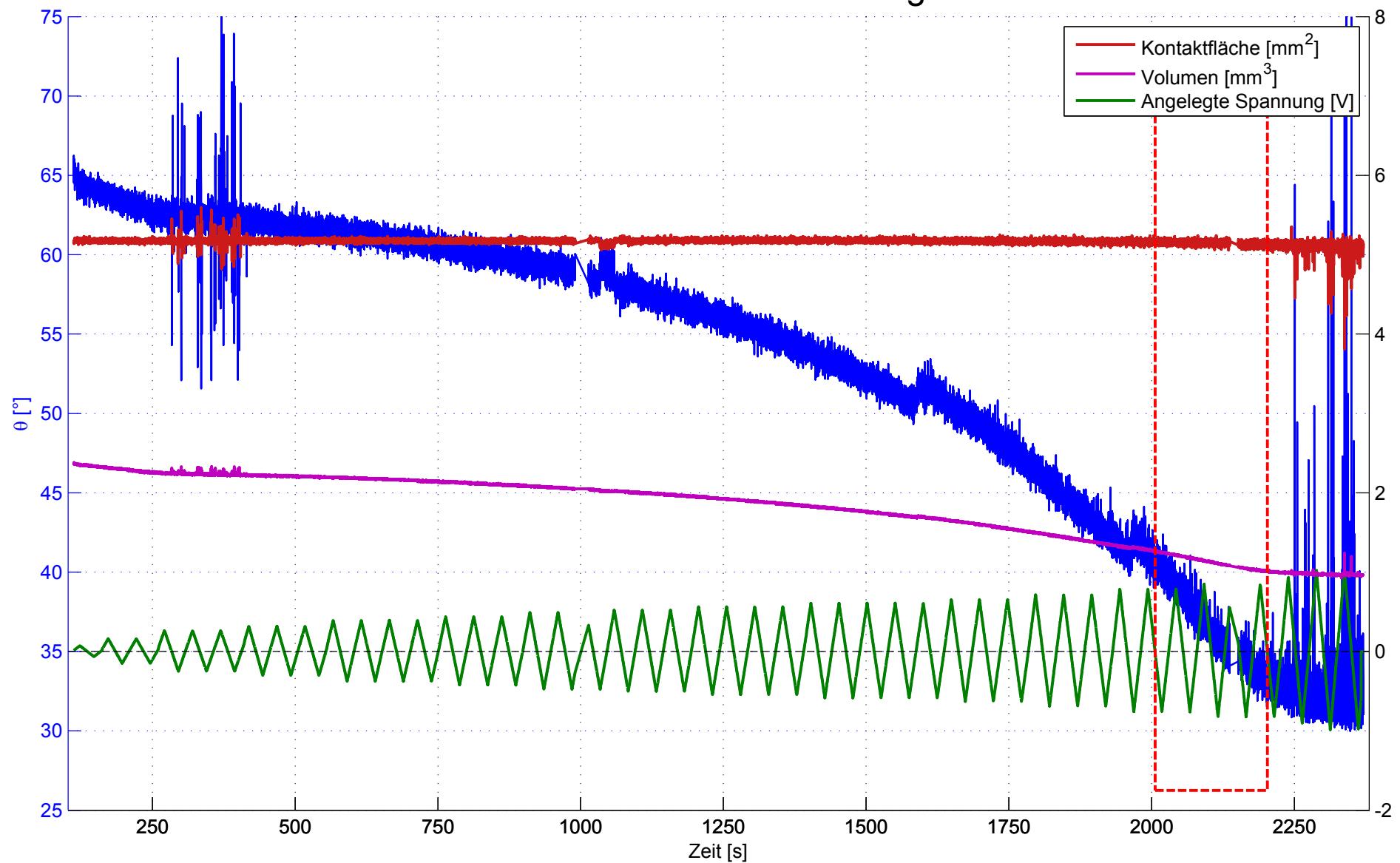
zweite Nanomesh Messung

dritte Nanomesh Messung

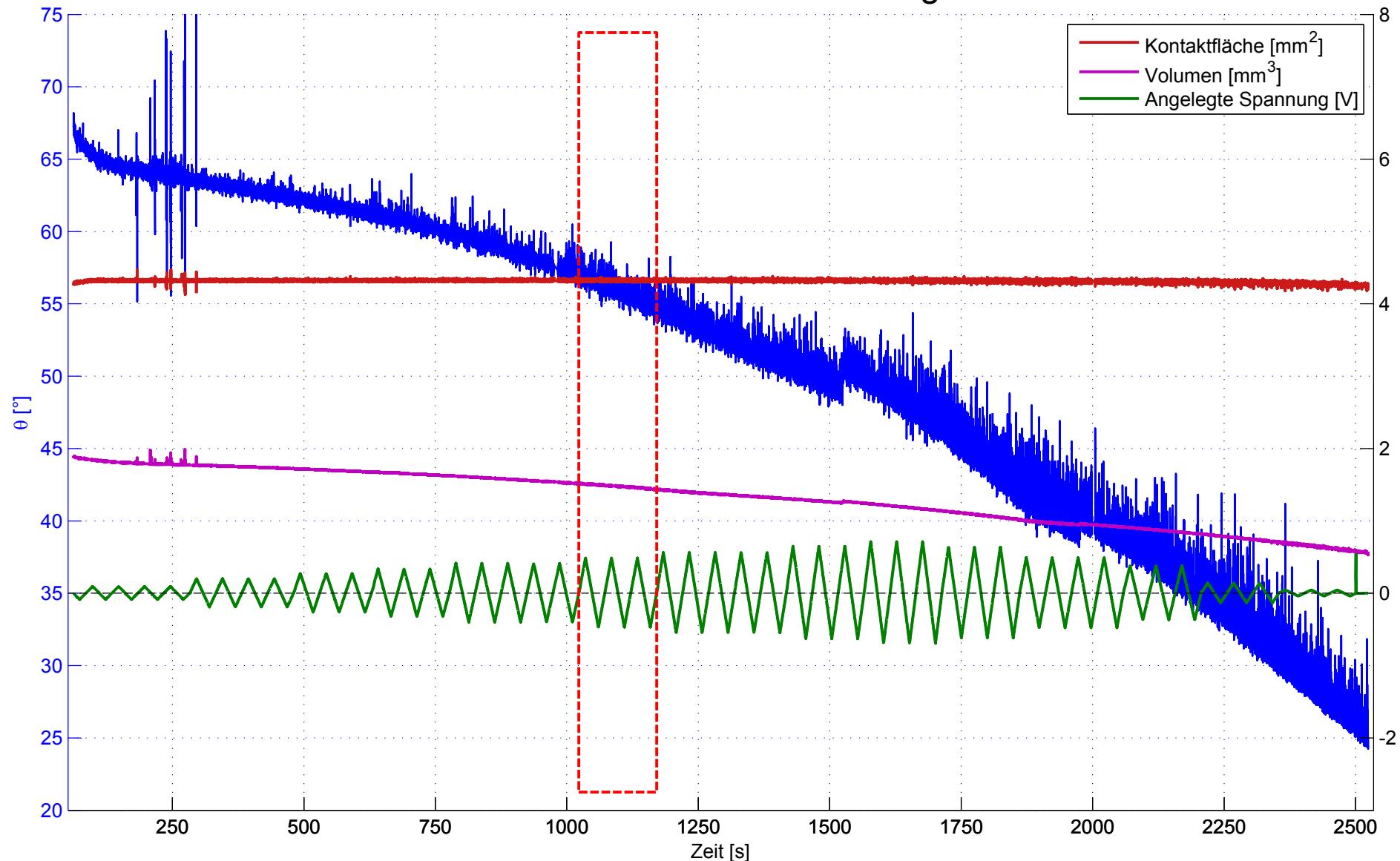
erste Gold Messung

zweite Gold Messung

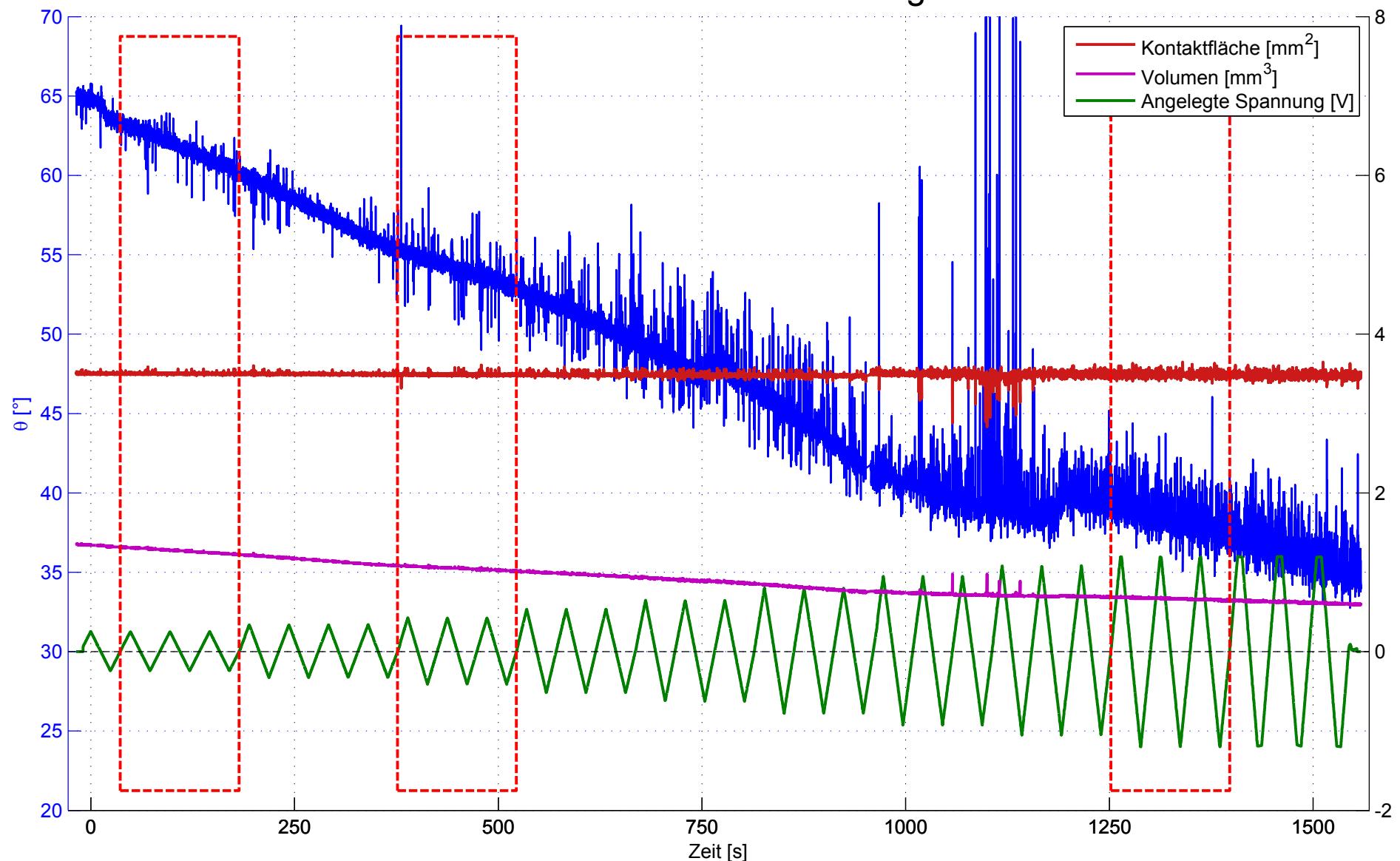
erste Nanomesh Messung



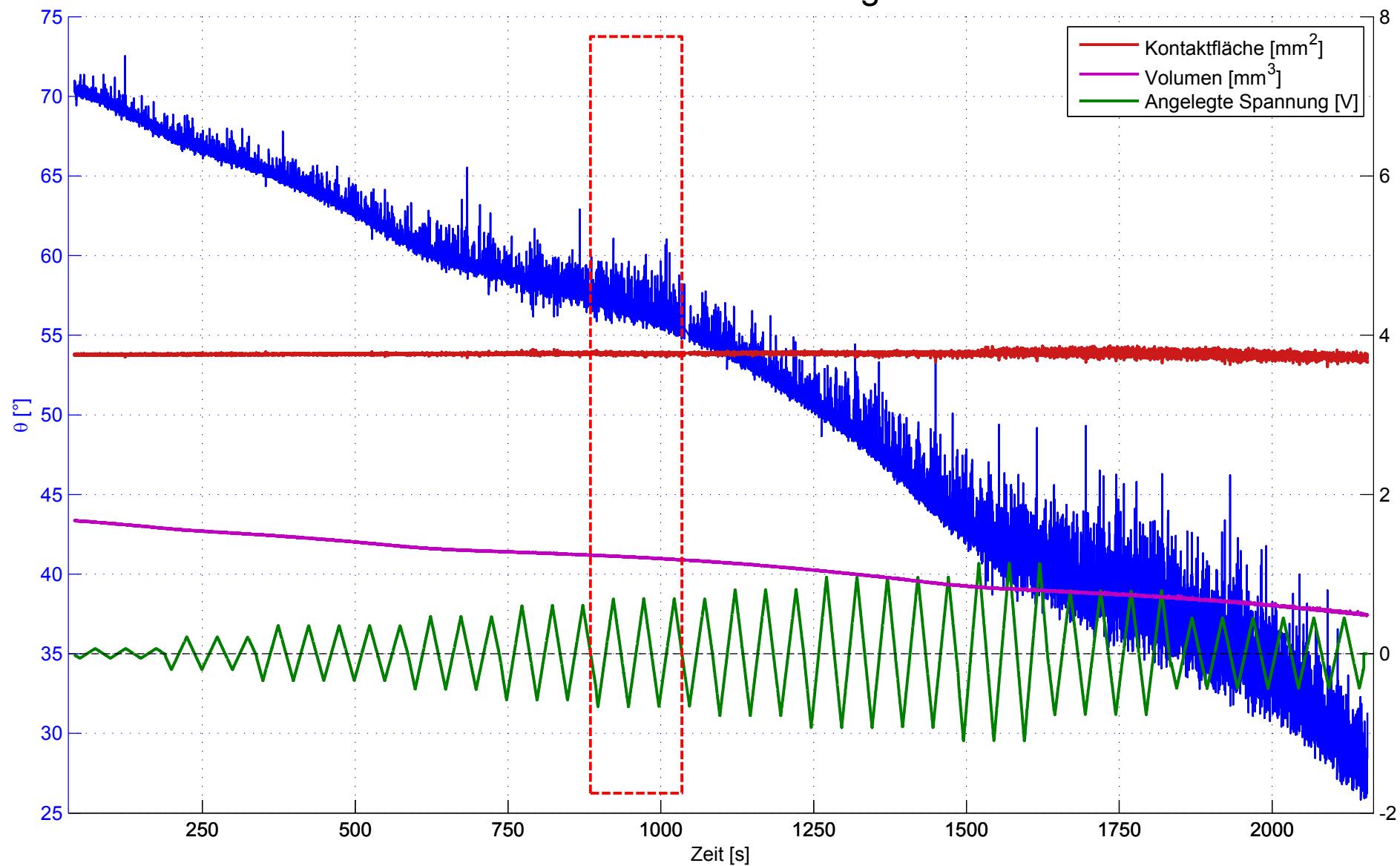
zweite Nanomesh Messung



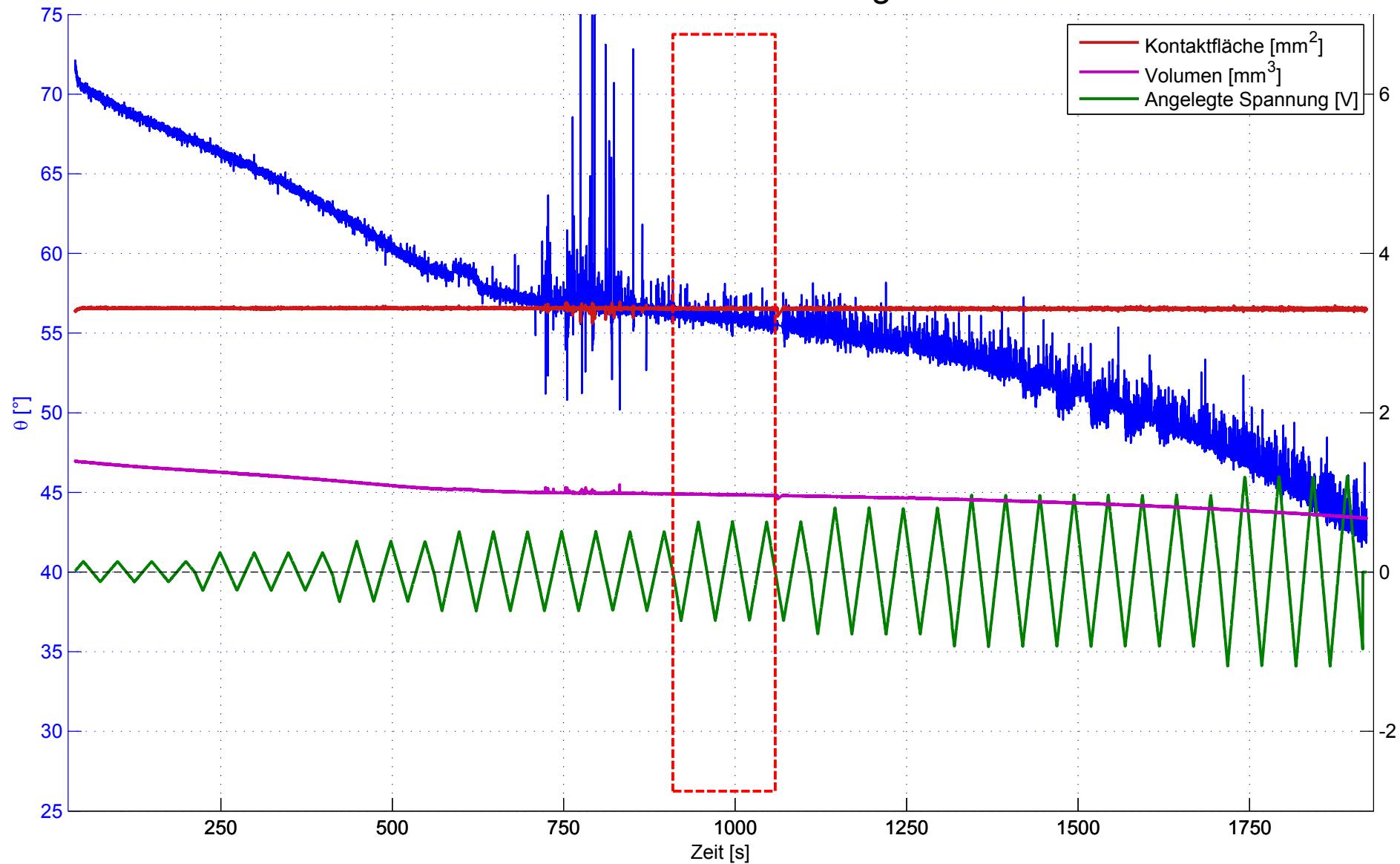
dritte Nanomesh Messung



erste Gold Messung



zweite Gold Messung



C Datenblätter

Datenblatt Kamera

Analyse Zertifikat Perchlorsäure

USB UI-2240ME

The UI-2240ME with USB 2.0 interface features a CCD sensor from Sony in 1.3 Megapixel resolution (1280x1024 pixels).

Its right-angle rugged metal housing has a depth of only 22 mm and can be front-mounted via six mounting holes.

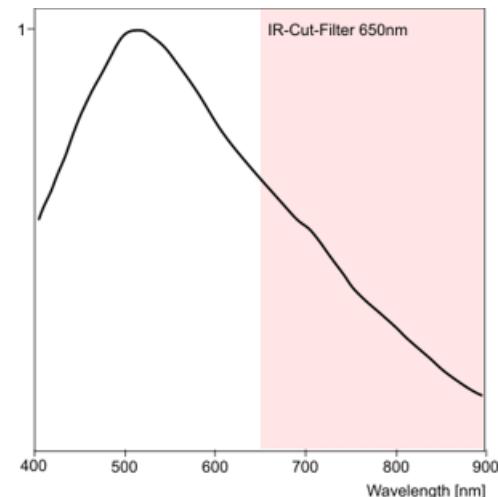
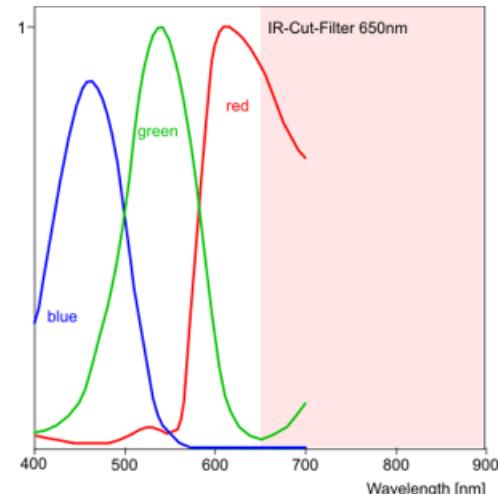
The digital I/Os for trigger and flash control (opto-coupled, up to 30 V) are interfaced using a lockable Hirose connector.



Specification

The characteristics at a glance

Interface	USB
Lens Mount	C-Mount
Sensor Technology	CCD (Sony)
Model Description (color)	UI-2240ME-C
Model Description (mono)	UI-2240ME-M
Resolution (h x v)	1280 x 1024
Resolution Depth	8bit (12bit ADC)
Resolution Category / Pixel Class	1.3 Megapixel
Sensor Size	1/2"
Shutter	Global
max. fps in Freerun Mode	15 fps
Exposure Time in Freerun Mode	83µs - 1,46s
Exposure Time in Trigger Mode	83µs - 10Min.
AOI Modes	horizontal + vertical
Binning Modes	vertical
Subsampling Modes	vertical
I/O - Strobe	1
I/O - Trigger	1
I/O - RS-232	-
I/O - GPIO	0
I/O - I2C	-
HDR (High Dynamic Range)	-
Sensor Model (m/c)	ICX205AL / ICX205AK
Pixelpitch in µm	4,65
Optical Size	5,952 x 4,762 mm
Protection Classes	IP30
Dimensions H/W/L	74,60 mm, 44,00 mm, 22,00 mm
Mass	174,00 g
Power Supply	USB



Certificate of Analysis

Product Name: PERCHLORIC ACID
puriss. p.a., ACS reagent, >= 69 % T
Product Number: 77230
Product Brand: Sigma-Aldrich
Molecular Formula: HClO_4
Molecular Mass: 100.46
CAS Number: 7601-90-3

TEST	SPECIFICATION	LOT BCBB4841 RESULTS
APPEARANCE (COLOR)	COLORLESS	COLORLESS
APPEARANCE (FORM)	CLEAR LIQUID	CLEAR LIQUID
TITRATION (T) NAOH 1M	69.0 - 72.0 %	71.6 %
DENSITY D20/4	1.660 - 1.700	1.690
REFRACTIVE INDEX N20/D	1.413 - 1.418	1.418
REMARK	FREE CHLORINE (CL) ≤ 0.00005 %	FREE CHLORINE (CL) < 0.00005 %
ACS SPECIFICATIONS	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	CORRESPONDS TO ACS (10TH ED.)
METAL TRACE ANALYSIS (ICP)	CORRESPONDS TO REQUIREMENTS	PASSED
SILVER (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
ALUMINIUM (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
BARIUM (ICP)	≤ 0.02 MG/KG	< 0.02 MG/KG
BISMUTH (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
CALCIUM (ICP)	≤ 0.5 MG/KG	< 0.5 MG/KG
CADMIUM (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
COBALT (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
COPPER (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
IRON (ICP)	≤ 1 MG/KG	< 1 MG/KG
POTASSIUM (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
LITHIUM (ICP)	≤ 0.02 MG/KG	< 0.02 MG/KG
MAGNESIUM (ICP)	≤ 0.5 MG/KG	< 0.5 MG/KG
MANGANESE (ICP)	≤ 0.02 MG/KG	< 0.02 MG/KG
MOLYBDENUM (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
NICKEL (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
LEAD (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
STRONTIUM (ICP)	≤ 0.02 MG/KG	< 0.02 MG/KG

Certificate of Analysis

THALLIUM (ICP)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
ZINC (ICP)	≤ 0.1 MG/KG	< 0.1 MG/KG
ARSENIC TRACES (MHS-AAS)	≤ 0.05 MG/KG	< 0.05 MG/KG
CHLORIDE (CL)	≤ 3 MG/KG	< 3 MG/KG
TOTAL NITROGEN	≤ 10 MG/KG	< 10 MG/KG
SULFATE (SO ₄)	≤ 10 MG/KG	< 10 MG/KG
VARIOUS GUARANTEE LABEL TEST	IGN. RESIDUE ≤ 30 MG/KG AS SO ₄	IGN. RESIDUE < 30 MG/KG AS SO ₄
VARIOUS GUARANTEE LABEL TEST	CHLORATE (CLO ₃) ≤ 10 MG/KG	CHLORATE (CLO ₃) < 10 MG/KG
VARIOUS GUARANTEE LABEL TEST	PHOSPHATE, SILICATE (AS SIO ₂) ≤ 5 MG/KG	PHOSPHATE, SILICATE (AS SIO ₂) < 5 MG/KG
QC RELEASE DATE	17/DEC/09	
RECOMMENDED RETEST DATE	NOV/15	



Edeltraud Schwärzler, Manager
Quality Control
Buchs, Switzerland

Sigma-Aldrich warrants, that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice for additional terms and conditions of sale. The values given on the 'Certificate of Analysis' are the results determined at the time of analysis.