

**Das Elektrochemische Verhalten von K_2ReCl_6 in 1-butyl-3-methylimidazolium-basierenden
Ionischen Flüssigkeiten**

Christian Zelger

**Das Elektrochemische Verhalten von K_2ReCl_6 in 1-butyl-3-methylimidazolium-basierenden
Ionischen Flüssigkeiten**

Masterarbeit

Technische Universität Graz

eingereicht bei:

Assoc. Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard Gollas

Institut für Chemische Technologie von Materialien

vorgelegt von:

Christian Zelger

Graz, 25. September 2011

I. Abstract

The Electrochemical Behaviour of K_2ReCl_6 in 1-butyl-3-methylimidazolium-based Ionic Liquids

The aim of the present work was to study the reduction process of K_2ReCl_6 in ionic liquids. Ionic liquids are especially interesting in electrochemistry because of their low volatility, liquid state at room temperature, electrical conductivity and wider potential windows with respect to aqueous electrolytes.

The rhenium complex has been studied by cyclic voltammetry, chronoamperometry, UV-visible spectroscopy and UV-visible spectroelectrochemistry. The experiments were carried out in the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, at platinum and glassy carbon disc working electrodes at temperatures between 25 and 65 °C. In cyclic voltammetry two reduction- and two oxidation-peaks have been found. For the observed electrochemical behaviour an ECE reaction-mechanism is proposed. A solution electron-transfer reaction has to be considered in addition to the two heterogeneous electron transfer reactions. For the starting species $[ReCl_6]^{2-}$ a one-electron reduction to $[ReCl_6]^{3-}$ was found. For this redox couple a formal potential $E^{0'}$ of -1,084 V (V vs. Ag/Ag^+ 0,01 M) and a maximum heterogeneous rate constant $k^0 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ were estimated. From the first reduction peak of the starting species the diffusion coefficient $D = 4,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was calculated. An irreversible chemical reaction from $[ReCl_6]^{3-}$ to $[ReCl_5]^{2-}$ involving the loss of a chloride ligand with the rate constant $k = 2,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ is proposed. In a one-electron transfer the species $[ReCl_5]^{2-}$ is oxidized to $[ReCl_5]$. For this second redox couple a formal potential of -0,890 V and chemical reversibility were found. By addition of a 100-fold excess of chloride ions to the electrolyte the chemical reaction following the initial reduction was completely inhibited. This supports the proposed ECE mechanism. According to the certificates of analysis of the electrolyte batches used in this study the poor reproducibility of the measurements is probably due to halide-ion impurities that vary from batch to batch. Simulations with DigiSim software have been carried out for the ECE mechanism at 25 °C and different scan speeds with the parameters obtained from cyclic voltammetry. A comparison of experimental and simulated curves supports the proposed mechanisms.

II. Kurzfassung

Das Elektrochemische Verhalten von K_2ReCl_6 in 1-butyl-3-methylimidazolium-basierenden Ionischen Flüssigkeiten

Die Aufgabenstellung in dieser Arbeit war die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von K_2ReCl_6 in sogenannten ionischen Flüssigkeiten. Besonders interessant an ionischen Flüssigkeiten sind die geringe Flüchtigkeit, flüssiger Zustand bei Raumtemperatur, elektrische Leitfähigkeit und die Möglichkeit größerer Potentialfenster als in wässrigen Elektrolyten.

Bei cyclisch voltammetrischen Messungen wurden jeweils zwei Reduktions- und Oxidationsprozesse gefunden. Für das beobachtete elektrochemische Verhalten wird insgesamt ein ECE-Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, für welchen auch ein homogener Elektronenaustausch in Lösung berücksichtigt werden muss.

Zur Untersuchung wurden die Methoden der cyclischen Voltammetrie, Chronoamperometrie, UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroelektrochemie angewendet. Die Experimente wurden in den ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat durchgeführt, an Platin- und Glaskohlenstoffelektroden bei Temperaturen zwischen 25 °C und 65 °C. Bei der Reduktion der Ausgangsspezies $[ReCl_6]^{2-}$ wurde ein Einelektronenaustausch zur Spezies $[ReCl_6]^{3-}$ festgestellt. Für das Redoxpaar wurden das Formalpotential $E^{0'} = -1,084$ V (V vs. Ag/Ag^+ 0,01 M) und die maximale Geschwindigkeitskonstante $k^0 = 1,3 \times 10^{-3}$ $cm\ s^{-1}$ gefunden. Aus der Reduktion der Ausgangsspezies konnte deren Diffusionskoeffizient D zu $4,7 \times 10^{-8}$ $cm^2\ s^{-1}$ ermittelt werden. Ausgehend von der reduzierten Spezies $[ReCl_6]^{3-}$ wird eine irreversible chemische Reaktion zu $[ReCl_5]^{2-}$ mit der Geschwindigkeitskonstante $k = 2,4 \times 10^{-2}$ s^{-1} vorgeschlagen. Die Spezies $[ReCl_5]^{2-}$ wird in einem Einelektronenaustausch zu $[ReCl_5]^-$ oxidiert. Für dieses zweite Redoxpaar wurde ein Formalpotential von -0,890 V gefunden und chemische Reversibilität festgestellt. Durch die Zugabe eines 100-fachen Überschusses von Chlorid-Ionen zur Versuchslösung konnte die chemische Reaktion unterdrückt werden. Dieses Ergebnis bekräftigt den vorgeschlagenen ECE-Mechanismus. Nach Betrachtung der Analysenzertifikate werden für die schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen unterschiedliche Halogenid-Ionenverunreinigungen zwischen den Elektrolytchargen vermutet. Simulationen mit dem Programm DigiSim für 25 °C und verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten bekräftigen die vorgeschlagenen Mechanismen.

III. Inhaltsverzeichnis

I.	Abstract	I
II.	Kurzfassung	II
III.	Inhaltsverzeichnis	III
IV.	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	VI
V.	Sprachliche Gleichbehandlung der Geschlechter	VII
VI.	Danksagung	VIII
VII.	Abkürzungen, Symbole	IX
1	Einleitung	1
2	Ziel der Arbeit	1
3	Experimenteller Teil	2
3.1	Chemikalien.....	2
3.2	Trocknung der Substanzen.....	3
3.3	Wassergehaltbestimmung (Karl-Fischer).....	4
3.4	UV-Vis-Spektroskopie	4
3.5	Spektroelektrochemie SEC.....	5
3.6	Glovebox	6
3.7	Cyclische Voltammetrie	6
3.8	Chronoamperometrie	9
3.9	Mittelwertbildung und Standardabweichung.....	9
3.10	Simulation	9
4	Ergebnisse und Diskussion	10
4.1	Die Stabilität der K_2ReCl_6 -Lösungen	10

4.2	Cyclisch voltammetrischer Überblick.....	11
4.3	Peakpaar 1/2.....	13
4.3.1	Messungen bei Raumtemperatur.....	13
4.3.1.1	Peakpotentiale E_{p1}, E_{p2}	13
4.3.1.2	Peakpotentialdifferenz ΔE_p	13
4.3.1.3	Halbpeakbreite $ E_p - E_{p/2} $	16
4.3.1.4	Peakstrom 1.....	17
4.3.1.5	Peakstromverhältnis 1/2.....	20
4.3.2	Temperaturvariation.....	24
4.3.2.1	Peakpotentiale E_{p1}, E_{p2}	24
4.3.2.2	Peakpotentialdifferenz ΔE_p	25
4.3.2.3	Halbpeakbreite $ E_p - E_{p/2} $	26
4.3.2.4	Peakstrom 1.....	27
4.3.2.5	Peakstromverhältnis 1/2.....	27
4.4	Peakpaar 3/4.....	28
4.4.1	Messungen bei Raumtemperatur.....	28
4.4.1.1	Peakpotentiale E_{p3}, E_{p4}	28
4.4.1.2	Peakpotentialdifferenz ΔE_p	32
4.4.1.3	Halbpeakbreite $ E_p - E_{p/2} $	32
4.4.1.4	Peakstrom 4.....	33
4.4.1.5	Peakstromverhältnis 3/4.....	33
4.4.2	Temperaturvariation.....	33
4.4.2.1	Peakpotentiale E_{p3}, E_{p4}	33
4.4.2.2	Peakpotentialdifferenz ΔE_p	34

4.4.2.3	Peakstrom 4.....	34
4.4.2.4	Peakstromverhältnis 3/4	34
4.5	Spektroelektrochemische Untersuchungen	35
4.5.1	UV-Vis-Spektroelektrochemie.....	35
4.5.2	ESR-Spektroelektrochemie.....	37
4.6	Überblick Mechanismen	38
4.7	Zugabe von Chloridionen	38
4.8	Änderung der Viskosität durch Chloridionen.....	43
4.9	Simulation	45
5	Zusammenfassung	49
6	Anhang	51
6.1	Literatur	51
6.2	Tabellenverzeichnis.....	52
6.3	Abbildungsverzeichnis	54

IV. EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

V. Sprachliche Gleichbehandlung der Geschlechter

Um die Arbeit leserfreundlich zu gestalten, wurde auf eine durchgehende Nennung beider Geschlechter verzichtet. Wo nur die männliche oder weibliche Form verwendet wird, kann davon ausgegangen werden, dass immer auch das andere Geschlecht gemeint ist.

VI. Danksagung

VII. Abkürzungen, Symbole

α ... Durchtritts- oder Symmetriefaktor (Butler-Volmer-Gleichung)

ΔE_p ... Peakpotentialdifferenz [V]

η ... dynamische Viskosität [mPa s]

v ... Vorschubgeschwindigkeit [Vs^{-1}]

ρ ... Dichte [g mL^{-1}]

σ ... elektrische Leitfähigkeit [mS cm^{-1}]

d ... Durchmesser [m]

E ... Potential [V]

E_p ... Peakpotential [V]

$E^{0'}$... Formalpotential [V]

i ... Strom [A]

i_p ... Peakstrom [A]

i_{pa}/i_{pc} ... Peakstromverhältnis []

j ... Stromdichte [A cm^{-2}]

k^0 ... Geschwindigkeitskonstante des Elektronendurchtritts

k ... Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion

K ... Gleichgewichtskonstante

n ... Anzahl der übertragenen Elektronen bei der Reaktion

T ... Temperatur [$^{\circ}\text{C}$], oder Transmission [%]

T_m ... Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]

Cc ... Referenzredoxpaar Cobaltocenium/Cobaltocen

CE ... Gegenelektrode

CV ... Cyclisches Voltammogramm

RE ... Referenzelektrode

WE ... Arbeitselektrode

1 Einleitung

Rhenium (Chemisches Symbol Re) ist in reiner elementarer Form ein platinartig aussehendes, glänzendes, kaltduktiles (bei Raumtemperatur schmiedbares) Metall. Mit 3186 °C hat es nach Wolfram den zweithöchsten Schmelzpunkt unter den Metallen [1].

Rhenium ist im Jahre 1925 als letztes der in der Natur in stabiler Form vorkommenden Elemente gefunden worden. Seine Entdecker, Walter Noddack, I. Tacke und O. Berg haben auch das erste Gramm Rhenium aus 660 kg norwegischem Molybdänit isoliert. Benannt wurde das Element 75 des Periodensystems nach der rheinischen Heimat seiner Entdecker. Das Vorkommen von Rhenium wird auf etwa 1 ppb in den obersten 16 km der Erdkruste geschätzt, und gehört somit zu den sehr seltenen Elementen, seltener als Rhodium, vergleichbar häufig wie Iridium. Die größten Vorkommen befinden sich in Chile. Die industrielle Gewinnung begann ab dem Jahre 1930 in Norddeutschland, mit einer Jahresproduktion von 100 kg, heute werden etwa 40 t a⁻¹ gewonnen [2]

Rhenium wird hauptsächlich aus Molybdänglanz hergestellt, letzterer tritt in Gesellschaft von Kupferkies auf. Molybdänglanz trägt mit mehreren hundert ppm die höchste Konzentration an Rhenium. Wichtig ist heute auch das Recycling von Rhenium aus Katalysatoren und Superlegierungsschrotten.

Die größte Anwendung findet sich in der Erdölindustrie, als Platin/Rhenium-Katalysatoren auf Al₂O₃-Trägern für Reforming-Prozesse. Bei hohen Temperaturen weist Rhenium eine hervorragende mechanische Festigkeit auf [1], daher wird es als Legierungsbestandteil, bzw. als Beschichtung in Superlegierungen für Turbintriebwerke verwendet. Über 50 % der Rhenium-Primärproduktion fließen in Superlegierungen ein. Als Material für Lampenglühdrahte und Elektronenstrahler verträgt Rhenium den Angriff durch Spuren von Wasserdampf besser als Wolfram. Ebenfalls besser als Wolfram eignet es sich für Heizwendeln in Massenspektrometern, da es weniger empfindlich ist gegenüber Verunreinigungen. Auf Heizwendeln bildet sich hierbei eine elektrisch leitfähige Rheniumoxidschicht, welche den Widerstand der Wendel nicht erhöht [3]. Rhenium findet auch Einsatz bei verschleißfesten Elektrokontakten und Thermoelementen.

Wenn ein Gegenstand aus einem Werkstoff gefertigt wird, kann es passieren, dass die Volumeneigenschaften des Materials zufriedenstellend sind, aber die Eigenschaften der Oberfläche nicht und umgekehrt. Deshalb ist es attraktiv auf einen Gegenstand mit bestimmten Eigenschaften eine dünne Beschichtung mit den gewünschten Oberflächeneigenschaften aufzutragen. Wie bereits erwähnt, hat auch Rhenium besondere Eigenschaften. Es ist jedoch teurer, aufgrund des hohen Marktpreises des seltenen Metalls (4381 USD/kg, 99,9% Re, 31. Mai 2011, [4]), Gegenstände aus massivem

Rhenium zu fertigen. Auch in diesem Fall ist es attraktiv dünne Schichten herzustellen. Eine Möglichkeit dazu ist die Gasphasenabscheidung (CVD), das ist aber problematisch für thermisch sensible Grundmaterialien, wie z.B. getemperte Stähle, da dabei Temperaturen bis zu 1200 °C an der Substratoberfläche herrschen müssen. Dieselben Schwierigkeiten bestehen bei Beschichtungen mittels Pulvermetallurgie [5]. Der Sinterschritt kann für thermisch empfindliche Substrate problematisch sein, da für Refraktärmetalle Temperaturen von 1600 °C bis 2500 °C nötig sind [2]. Eine Alternative bilden elektrochemisch abgeschiedene Schichten. Dies gelang bisher jedoch nur mit unzureichendem Erfolg aus wässrigen Elektrolyten, und Hochtemperatursalzschnmelzen.

Aufgrund der Wasserstoffmitabscheidung gelang es in wässrigen Elektrolyten bisher nur mit geringer Stromausbeute Rhenium abzuscheiden, außerdem sind durch das Miteinbauen von Rheniumhydrid diese Schichten nicht rissfrei [6]. Risse entstehen durch den Zerfall von mit eingebautem instabilem Rheniumhydrid und daraus resultierenden Spannungen, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von metallischem Rhenium und Rheniumhydrid.

Den naheliegenden Versuch aus aprotischen Elektrolyten Rhenium abzuscheiden, um die Wasserstoffentwicklung zu umgehen, haben andere Arbeitsgruppen bereits unternommen. Affoune et al. [7] haben in eutektischen LiF-NaF-KF-Schnmelzen bei 650 °C bis 700 °C das elektrochemische Verhalten von Rhenium-Verbindungen untersucht, welche als K_2ReCl_6 und $KReO_4$ zugegeben wurden, Arbeitselektroden aus Platin, Silber, Wolfram und Rhenium wurden verwendet. Für K_2ReCl_6 schlagen sie einen Zerfall zu einer Re(II)-Spezies vor, welche dann zu metallischem Rhenium reduziert oder zu einer Re(III)-Spezies oxidiert werden kann. Für $KReO_4$ wird eine zweistufige Reduktion zu metallischem Rhenium vorgeschlagen, dabei konnte metallisches Rhenium mittels Röntgenmethoden nachgewiesen werden.

Kuznetsov et al. [8] haben Untersuchungen in NaCl-, KCl-, CsCl- und NaCl-NaF-Schnmelzen bei 750 °C bis 850 °C unternommen, Rhenium wurde in Lösung gebracht entweder durch die Reaktion von metallischem Rhenium mit Cl_2 , oder durch die Zugabe von K_2ReCl_6 bzw. K_2ReF_6 . Die elektrochemischen Untersuchungen fanden an Platin-, Glaskohlenstoff- und Molybdänelektroden statt, die abgekühlten Schnmelzen wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Für die Reduktion von Rhenium(IV) zu metallischem Rhenium wurde ein zweistufiger Prozess gefunden. Die Autoren schlagen einen Einelektronen- und einen Dreielektronenaustausch vor, die Reversibilität ist abhängig von der Elektrolytzusammensetzung. Außerdem schlagen sie in Anwesenheit von metallischem Re ein Gleichgewicht zwischen Re(III)- und Re(IV)-Spezies vor. Die Zugabe von Sauerstoffanionen hat zur Bildung von Re(VI)-, Re(VII)-Komplexen und Perrhenaten geführt. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden auf den Arbeitselektroden die Herstellung von bis zu 2 mm dicken Schichten aus Rhenium nachgewiesen.

Danilov et al. [9] haben in ihren Experimenten Rhenium-Spezies in den eutektischen Schmelzen von 3LiCl-2KCl und NaCl-2CsCl untersucht, in der äquimolaren Mischung von NaCl-KCl, und in reinen NaCl-, KCl- und CsCl-Schmelzen zwischen 450 °C und 850 °C. Das Rhenium wurde durch anodische Auflösung des Metalls in Lösung gebracht, durch die Reaktion von Re und ReO_2 mit Cl_2 und HCl, oder als K_2ReCl_6 zugegeben. Rhenium lag in den Schmelzen als $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ vor, es konnte keine Spezies gefunden werden, welche Rhenium in einer Oxidationsstufe unter vier enthält. Mittels Spektroelektrochemie an Glaskohlenstoffelektroden bei Lösungen von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ in 3LiCl-2KCl- und NaCl-KCl-Schmelzen wurden wie bei Kuznetsov et al. zwei Reduktionsstufen gefunden. Sie konnten jedoch keine Re(III)-Spezies im Bulk detektieren. Es wird vermutet, dass die Re(III)-Spezies hauptsächlich an der Elektrodenoberfläche lokalisiert sein könnte. Die Schmelzen wurden mittels cyclischer Voltammetrie, potentiostatischer Reduktion, UV-Vis- und IR-Spektroskopie untersucht, die abgekühlten Schmelzen durch diffuse Reflexionsspektroskopie.

Handrogiannis und Mamantov [10] haben das elektrochemische, UV-Vis spektroskopische und spektroelektrochemische Verhalten von Rhenium(IV)-, zugegeben als K_2ReCl_6 , Dirhenium(III)-Komplexen, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{Re}_2\text{Cl}_8$ und Re_3Cl_9 , in AlCl_3 -NaCl-Schmelzen bei 175 °C untersucht. Bei cyclisch voltammetrischen Untersuchungen von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ an Glaskohlenstoffelektroden wurden drei Reduktions- und zwei Oxidationspeaks gefunden. Ein Reduktionspeak kann dem $[\text{ReCl}_9]^{2-}/[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -System zugeordnet werden, ein anderer der Reduktion von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ und $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. Wegen der Instabilität von Intermediaten und einer Gleichgewichtsreaktion von Re_3Cl_9 zu $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ und metallischem Rhenium sind die Ergebnisse schwierig zu interpretieren. Das elektrochemische Verhalten der Rhenium(III)- und Rhenium(IV)-Chloride zeigt sich intermediär, zwischen dem beobachteten Verhalten in Aluminiumchlorid-1-methyl-3-ethylimidazolmchlorid (siehe nächster Absatz) und dem in LiCl-KCl-Hochtemperaturschmelzen. In dieser Arbeit ist außerdem eine Auflistung von bekannten UV-Vis- und IR-Banden unterschiedlicher Rhenium-Spezies zu finden.

Strubinger et al. [11] haben stabile Lösungen von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ in der basischen ionischen Flüssigkeit Aluminiumchlorid-1-methyl-3-ethylimidazolmchlorid bei 40 °C hergestellt. Dabei haben sie mittels UV-Vis-Spektroskopie und cyclischen Voltammetrie an Glaskohlenstoffelektroden eine reversible Reduktion zu $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ gefunden. Zudem wurden auch $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^-$ und $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ in Lösung gebracht und cyclisch voltammetrisch untersucht, diese bilden jedoch nur begrenzt stabile Lösungen. Die Reduktionen der letzteren beiden Spezies führen zu Rhenium(IV,III)- und Rhenium(III)-Verbindungen, sind reversibel bzw. irreversibel, außerdem sind die Prozesse durch Nebenreaktionen schwierig zu interpretieren. $[\text{Re}_2\text{Cl}_9]^{2-}$ wandelt sich langsam zu einer Mischung aus $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ und $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ um.

In einer weiteren Arbeit haben Strubinger et al. [12] im selben Elektrolyten reversible Einelektronen-Reduktionen ausgehend von Re_3Cl_9 und $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ gefunden. Dabei wurde wiederum an

Glaskohlenstoffelektroden bei 40 °C gearbeitet, es wurde auch UV-Vis-Spektroelektrochemie betrieben.

Brown et al. [13] haben die Spezies $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ in Dichlormethan mit 0,4 M $[\text{Bu}^n_4\text{N}][\text{BF}_4]$ bei 20 °C untersucht. Aus ihren elektrochemischen Experimenten an Platinelektroden und ^{36}Cl -Tracerexperimenten schlagen sie einen Katalysezyklus vor, wobei $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ zu $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ reduziert wird und durch eine Chloridabspaltung zur Spezies $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ wird.

2 Ziel der Arbeit

Wie bereits in der Einleitung erklärt führt eine Wasserstoffmitabscheidung zu geringen Stromausbeuten und zur Rissbildung in den Beschichtungen. Um diese Probleme zu umgehen und auch thermisch empfindliche Materialien als Substrate verwenden zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit aprotische, ionische Elektrolyte untersucht, welche auch bei Raumtemperatur verwendbar sind. Diese sogenannten ionischen Flüssigkeiten sind seit Ende der 1990er Jahre, durch große Fortschritte in deren Synthese, zu einer interessanten Alternative zu wässrigen Elektrolyten geworden [1]. Besonders interessant sind die geringe Flüchtigkeit, flüssiger Zustand bei Raumtemperatur, die elektrische Leitfähigkeit und die Möglichkeit größerer Potentialfenster als in wässrigen Elektrolyten.

In Gegenwart von Sauerstoff tendieren Rheniumverbindungen gerne zur Bildung von Perrhenaten, da diese sehr stabil sind [8]. Für die vorliegende Arbeit wurde deshalb eine kommerziell erhältliche, sauerstofffreie Ausgangssubstanz ausgewählt, Kalium-hexachlororhenat(IV) (K_2ReCl_6). Über das elektrochemische Verhalten von K_2ReCl_6 in nichtwässrigen, aprotischen, chloridfreien Elektrolyten bei Raumtemperatur ist bisher nur wenig bekannt [13].

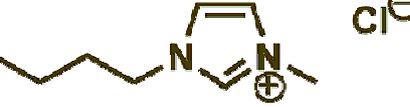
Ziel dieser Arbeit ist die elektrochemische Reduktion von K_2ReCl_6 in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

- Wasser, H₂O, elektrische Leitfähigkeit $\sigma \approx 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ bei 22°C: ELGA, Bucks, Großbritannien
- Aceton, C₃H₆O, technisch, $\geq 99\%$: VWR, Haasrode, Belgien
- Silbernitrat, AgNO₃, 99,9999%: Sigma-Aldrich, Wien, Österreich
- Acetonitril, CH₃CN, wasserfrei, 99,8%: Sigma-Aldrich, Wien, Österreich
- Bis(cyclopentadienyl)cobalt(I)hexafluorophosphat, Cc, C₁₀H₁₀CoF₆P, 98%: Sigma-Aldrich, Wien, Österreich
- Kalium-hexachlororhenat(IV), K₂ReCl₆, 99,99%: Sigma-Aldrich, Wien, Österreich
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat, BmimBF₄, C₈H₁₅N₂BF₄, 99%: IOLITEC, Heilbronn, Deutschland, siehe auch Tabelle 1.
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat, BmimPF₆, C₈H₁₅N₂PF₆, 99 %: IOLITEC, Heilbronn, Deutschland.
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, BmimCl, C₈H₁₅N₂Cl, 99 %: IOLITEC, Heilbronn, Deutschland.
- Argon, Ar, ARGON PLUS: Air Liquide, Schwechat, Österreich

Tabelle 1: Spezielle Eigenschaften ausgewählter ionischer Flüssigkeiten, T_m ... Schmelzpunkt, ρ ... Dichte, η ... dynamische Viskosität, σ ... elektrische Leitfähigkeit [14 S.35,15 S.71].

Abkürzung	Strukturformel	Eigenschaften
BmimBF ₄		$T_m = -81 \text{ °C}$
		$\rho = 1,21 \text{ g mL}^{-1} (25 \text{ °C})$
		$\eta = 154 \text{ mPa s} (20 \text{ °C})$
		$\sigma = 1,7 \text{ mS cm}^{-1} (25 \text{ °C})$
BmimPF ₆		$T_m = 10 \text{ °C}$
		$\rho = 1,36 \text{ g mL}^{-1} (25 \text{ °C})$
		$\eta = 312 \text{ mPa s} (20 \text{ °C})$
		$\sigma = 1,4 \text{ mS cm}^{-1} (25 \text{ °C})$
BmimCl		$T_m = 40 \sim 70 \text{ °C}$
		$\rho = 1,08 \text{ g mL}^{-1} (25 \text{ °C})$
		$\eta = 100 \text{ mPa s} (84 \text{ °C})$

3.2 Trocknung der Substanzen

Wasser ist die wichtigste Verunreinigung in ionischen Flüssigkeiten. In den hier verwendeten ionischen Flüssigkeiten führt ein zunehmender Wassergehalt zu einer Verkleinerung des elektrochemischen Potentialfensters, sowohl am anodischen als auch am kathodischen Limit [14]. Ein Wassergehalt unter 80 ppm führt nur zu einer geringfügigen Verkleinerung des Potentialfensters, in der vorliegenden Arbeit wurde stets unter 50 ppm gearbeitet. Um auch elektrochemische Vorgänge bei sehr niedrigen oder hohen Potentialen beobachten zu können, ist ein großes elektrochemisches Potentialfenster sehr erstrebenswert. Darüber hinaus ist die zu untersuchende Substanz, K_2ReCl_6 , hydrolyseempfindlich. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt (siehe nächsten Abschnitt).

Zum Entfernen von Sauerstoff und Wasser wurde eine Vakuumpumpe herangezogen. Die gesamte Vakuumpumpe war bis zu den Kühlfallen schliff fettfrei, stattdessen wurden Dichtungen aus Teflon eingesetzt. In der folgenden Abbildung ist die Apparatur zu sehen:



Abbildung 1: Teflon-Vakuumpumpe mit 2 Kühlfallen und Öl-Drehschieberpumpe.

Die Vakuumpumpe ist eine Öl-Drehschieberpumpe der Firma Pfeiffer Vacuum (Modell Duo M5, Asslar, Deutschland). Die ionischen Flüssigkeiten wurden dabei in einem 200 mL Schlenkkolben über einen Rührfisch gerührt und waren mittels Ölbad auf 60 °C temperiert. Um in den verwendeten ionischen Flüssigkeiten einen Wassergehalt von etwa 10 ppm zu erzielen, reichte für 35 mL Flüssigkeit in der Regel ein Vakuum von etwa 2×10^{-2} mbar für 48 Stunden aus.

Das BmimCl wurde ebenfalls mit dieser Apparatur getrocknet, sowie die Referenzlösung (AgNO_3 in Acetonitril) sauerstofffrei gemacht.

Die Referenzlösung wurde sauerstofffrei gemacht (Abbildung 2), indem sie zuerst für 15 Minuten ohne Vakuum in flüssigen Stickstoff gehalten wurde. Dann wurde 15 Minuten lang mit vollem Vakuum die Gasphase ober der Referenzlösung abgezogen, anschließend wurde das Vakuum wieder abgetrennt, der flüssige Stickstoff entfernt und die Lösung aufgetaut. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Am Ende wurde die Lösung in die Glovebox eingeschleust.

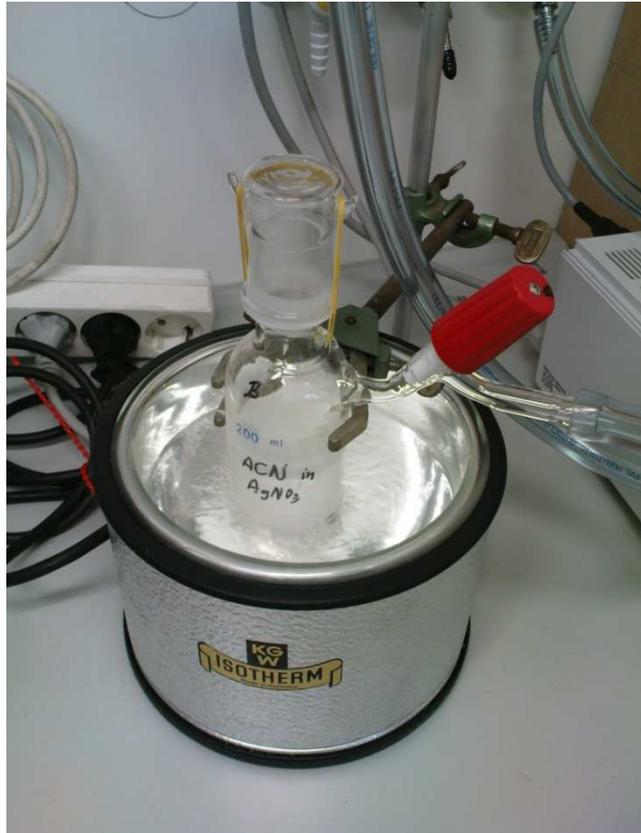


Abbildung 2: Entfernen des Sauerstoffs aus der Referenzlösung.

3.3 Wassergehaltbestimmung (Karl-Fischer)

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dafür wurde ein Gerät des Herstellers Mitsubishi (Japan), „Moisturemeter“ Modell CA-100 / VA-100 verwendet.

3.4 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden mittels eines Geräts der Firma Shimadzu aufgezeichnet, Modell UV-1800. Die spektroelektrochemischen Versuche wurden mit einem Photometer von Varian, Modell Cary 50, durchgeführt.

3.5 Spektroelektrochemie SEC

Als Spektroelektrochemie wird die Kopplung von spektroskopischen mit elektrochemischen Methoden bezeichnet, d.h. in-situ Spektroskopie in der elektrochemischen Zelle. Ein Vorteil dieser Kopplung ist der gleichzeitige Gewinn an struktureller (chemischer) Information [16 S.680].

In der vorliegenden Arbeit wurden UV-Vis-Spektroskopie mit cyclischer Voltammetrie und Chronoamperometrie kombiniert angewendet. Der Versuchsaufbau und die Messzelle sind in Abbildung 3 zu sehen. Die Messzelle besteht aus einer handelsüblichen Küvette mit der Schichtdicke 1 mm und einem selbstentwickelten Elektrodeneinsatz. Die Lösung kann in dieser Zelle nicht gerührt oder temperiert werden.

Der Potentiostat und die elektrochemischen Methoden sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

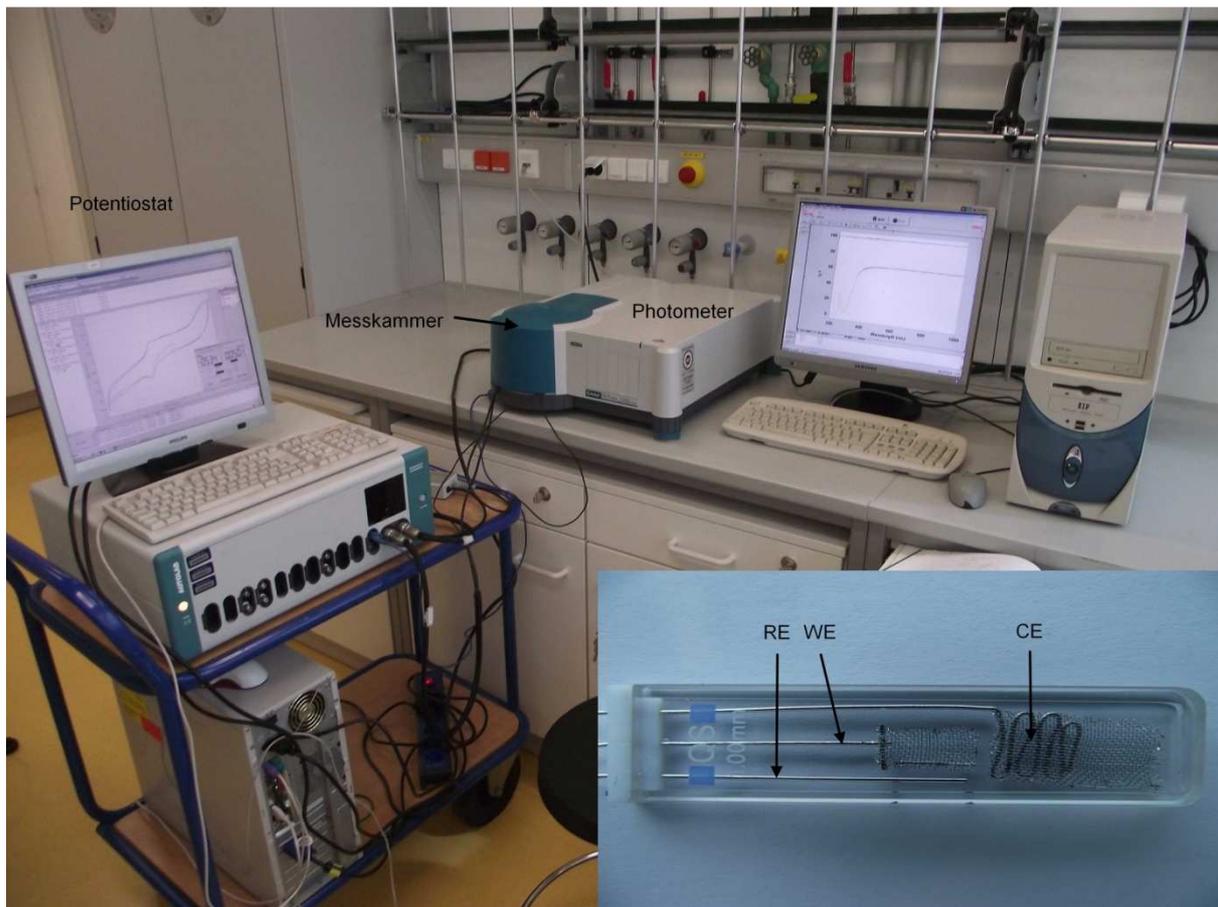


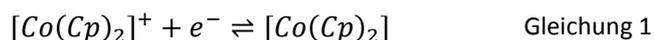
Abbildung 3: Versuchsaufbau des spektroelektrochemischen Experiments, links unten im Bild ist die Messzelle mit Referenz- (RE), Arbeits- (WE) und Gegenelektrode (CE) zu sehen.

Der Elektrolyt wurde mit einem magnetischen Rührfisch durchmischt. Während des cyclisch voltammetrischen Versuchs war die Rührung ausgeschaltet, bei multizyklischen Versuchen fand zwischen den Zyklen ebenfalls keine Durchmischung des Elektrolyten statt. Zwischen zwei Versuchen war die Rührung für mindestens 30 Sekunden eingeschaltet. Es wurde stets darauf geachtet, dass sich durch die Durchmischung keine Gasblasen auf der Arbeitselektrodenfläche absetzen.

Als Arbeitselektroden wurden Scheibenelektroden der Firma Metrohm aus Platin und Glaskohlenstoff, mit jeweils einem Durchmesser von 3 mm eingesetzt. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz. Die Arbeitselektrodenflächen wurden vor den Experimenten mit einem Polierset des Elektrodenherstellers generiert, während den Experimenten je nach Bedarf mit einem feinen Schleifpapier (Rauigkeit P4000).

Um den iR -Abfall zu minimieren (siehe Abschnitt 4.3.1.2), wurde die Referenzelektrode über eine Haber-Luggin-Kapillare (siehe Abbildung 4) der Arbeitselektrodenfläche angenähert. Der Abstand zwischen der Kapillarspitze und der Elektrodenoberfläche betrug etwa 1 bis 2 mm. Die Referenzelektrode bestand aus einem in einer 10 mM Silbernitratlösung (Acetonitril) eingetauchten Silberdraht. Dieses Ag/Ag^+ -System war über zwei Fritten mit der Haber-Luggin-Kapillare kontaktiert, in Abbildung 4 ist dies nur vereinfacht dargestellt. Die Kapillare und Zwischenfritte waren dabei mit dem Elektrolyten befüllt. Dem Elektrolyten musste kein Leitsalz zugegeben werden, da ionische Flüssigkeiten ja von sich aus elektrisch leitfähig sind. Das Vordringen von Silbernitrat aus der Referenzelektrode bis zur Arbeitselektrode führt anfangs zu einem anodischen Peak bei -0,3 V bis +0,1 V vs. Ag/Ag^+ (0,01 M). In einem Versuch wurde dies durch die Zugabe von Silbernitrat zum Elektrolyten simuliert.

Als zusätzliche Referenz wurde das Redoxpaar Cobaltocenium/Cobaltocen eingesetzt, welches hier in der Form von Bis(cyclopentadienyl)cobalt(I)hexafluorophosphat (Cc) angewendet wurde. Am Ende jeder Versuchsserie wurde eine Spatelspitze Cc der Messlösung zugegeben und der folgende (Gleichung 1) reversible Einelektronenaustausch vermessen:



Der Elektronenübergang in Gleichung 1 hat gegenüber dem weit verbreiteten Referenzredoxpaar Ferrocen/Ferrocenium $[Fe(Cp)_2]^{+/0}$ ein Formalpotential von -1,35 V, unabhängig von Elektrodenmaterial, Elektrolyt und Lösungsmittel. Das Verhalten von Cc in den vorliegenden Elektrolyten ist bekannt [14]. Das $[Fe(Cp)_2]^{+/0}$ -Redoxpaar hat ein Formalpotential von +0,31 V vs. NHE (0,2 M $LiClO_4$ in Acetonitril, $T = 25^\circ C$) [16].

Zur Durchführung der Messungen wurden Potentiostate des Herstellers Metrohm Autolab B. V. (Utrecht, Niederlande) herangezogen (Modelle Autolab PGSTAT 100 und PGSTAT 128N). Die Geräte wurden über die Herstellersoftware GPES (Version 4.9) bzw. NOVA (Version 1.5 und 1.6) bedient.

Peakpotentiale und Peakströme wurden entweder manuell oder semiautomatisch über die NOVA-Software ermittelt. NOVA bietet verschiedene Peaksuchmodi an. Für diese Arbeit kamen die Optionen „Linear Curve Cursor“, „Linear Tangent“ oder „Linear“ in Frage. Ein Beispiel der Auswertung mittels Nova ist in Abbildung 5 zu sehen.

Die Ermittlung der Peakströme i_p bzw. Peakstromverhältnisse i_{pa}/i_{pc} erfolgte entweder über Extrapolation des Grundstroms oder über eine von Nicholson und Shain vorgeschlagene Gleichung [17]:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_0}{(i_{pc})_0} + \frac{0,485 \cdot (i_{sp})_0}{(i_{pc})_0} + 0,086 \quad \text{Gleichung 2}$$

Mit Gleichung 2 errechnet sich das Peakstromverhältnis aus den Peakströmen i_{pa} (anodisch) und i_{pc} (kathodisch), welche direkt aus dem cyclischen Voltammogramm, vom Nullpunkt der Stromachse aus, abgelesen werden. Das cyclische Voltammogramm muss jedoch grundstromkorrigiert sein und das Umschaltpotential i_{sp} muss mindestens 60/n mV vom Peakpotential entfernt sein.

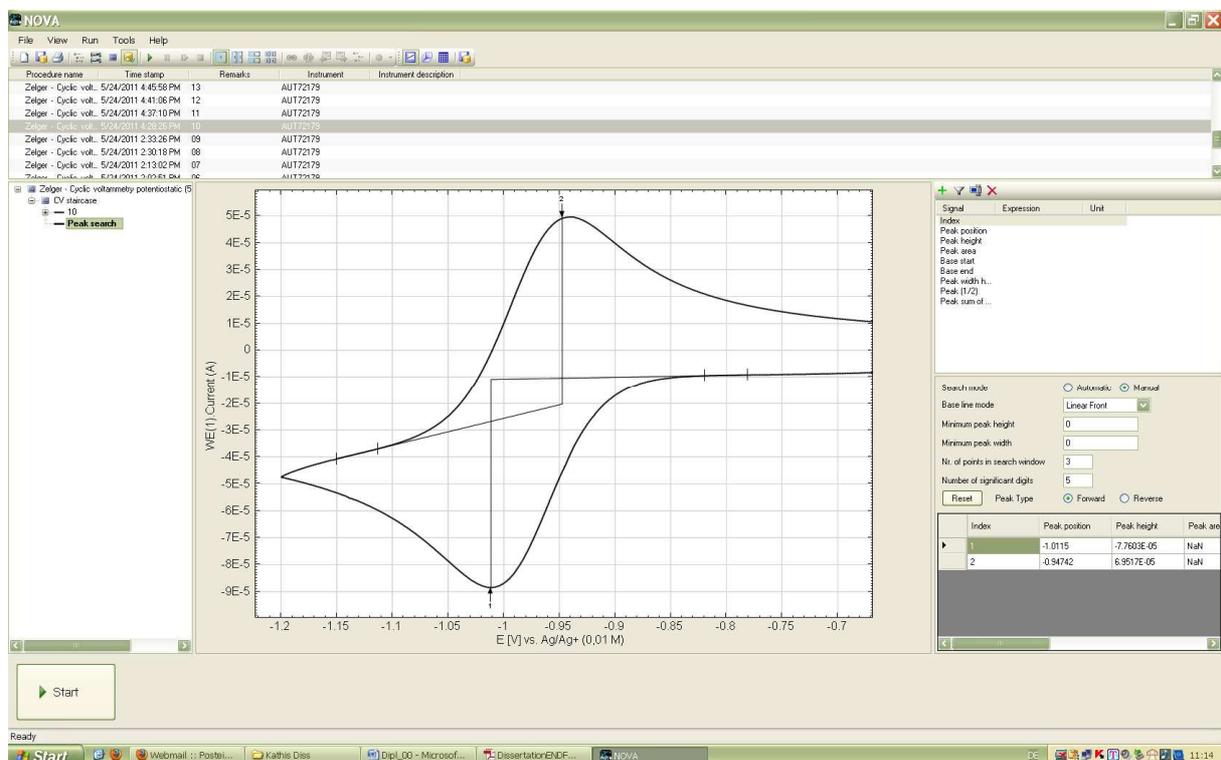


Abbildung 5: Auswertung mittels NOVA-Software des Herstellers Eco Chemie.

3.8 Chronoamperometrie

In der Chronoamperometrie wird ein Sprung vom Ruhepotential zu einem Potential bei dem ein faradayscher Strom fließt durchgeführt. Es wird der Zeitverlauf des Stromes aufgezeichnet [16], während der Aufzeichnung wird der Elektrolyt nicht durchmischt.

Es wurde derselbe experimentelle Aufbau und dieselben Geräte wie bei der cyclischen Voltammetrie verwendet.

3.9 Mittelwertbildung und Standardabweichung

Zur Mittelwertbildung wurden immer mindestens 3 Einzelwerte herangezogen, außer bei den Werten von i_{pcm} in Tabelle 14.

Die Standardabweichung s wurde nach Gleichung 3 berechnet, wobei x_i für einen Einzelwert steht, x' für den Mittelwert der Einzelwerte und m für die Anzahl der Einzelwerte.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x')^2}{m - 1}} \quad \text{Gleichung 3}$$

3.10 Simulation

In der vorliegenden Arbeit wurden Simulationen von cyclischen Voltammogrammen mittels der Software DigiSim durchgeführt. Diese Software ist ein Produkt des Herstellers Bioanalytical Systems Inc. (West Lafayette, USA), Version 3.03b (CV).

Zum Ausführen des Programmes wird ein Dongle des Herstellers benötigt. DigiSim wurde auf dem Betriebssystem Microsoft Windows 7 ausgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die Stabilität der K_2ReCl_6 -Lösungen

K_2ReCl_6 liegt in Lösung als Hexachlororhenat-Komplex $[ReCl_6]^{2-}$ vor. Um die chemische Stabilität der K_2ReCl_6 -Lösungen zu überprüfen, wurden von einer Lösung mit BmimBF₄ über einen Zeitraum von 2 Monaten wiederholt UV-Vis-Spektren aufgezeichnet. Dabei wurde immer dasselbe Spektrum, welches in Abbildung 6 zu sehen ist, gefunden. Diese Lösung, sowie alle anderen verwendeten Lösungen mit K_2ReCl_6 , zeigten dasselbe elektrochemische Verhalten wie in Abbildung 7. Dies lässt auf eine Langzeitstabilität der in dieser Arbeit verwendeten Lösungen schließen. Die später gezeigten Versuche wurden alle mit frisch zubereiteten Lösungen innerhalb weniger Tage durchgeführt.

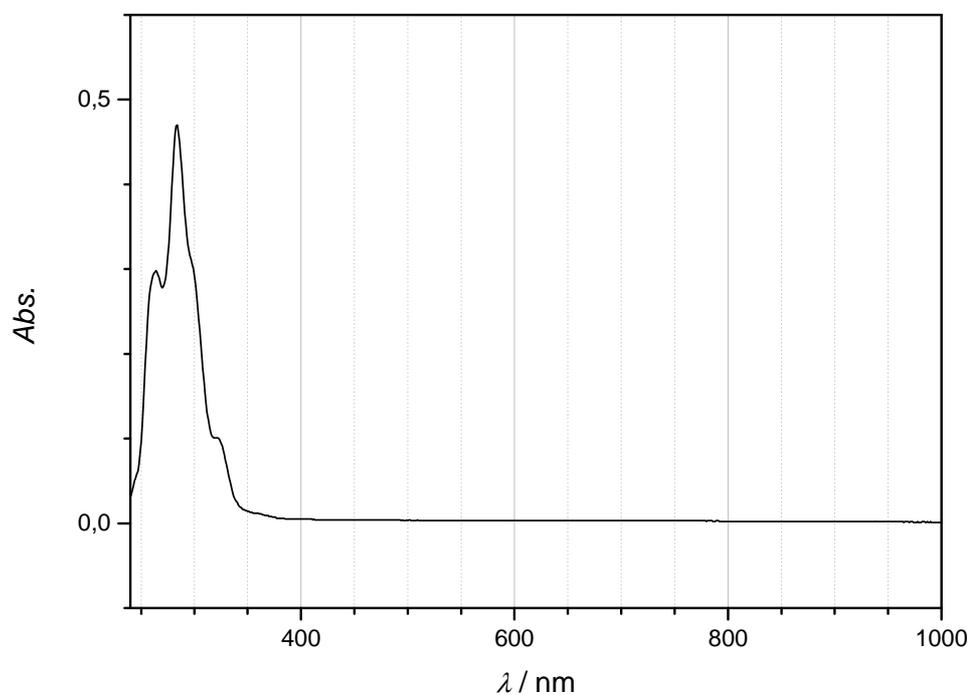


Abbildung 6: UV-Vis-Spektrum von 0,33 mM K_2ReCl_6 in BmimBF₄, Absorption vs. Wellenlänge λ , Schichtdicke der Küvette 1 mm, $T = 25\text{ °C}$.

Die hergestellten Hexachlororhenat-Lösungen zeigten Absorptionsbanden im UV-Vis-Bereich bei 263 nm und 283 nm, bei etwa 320 nm findet sich eine Schulter (Abbildung 6). Die gefundenen Absorptionsmerkmale stimmen mit der Literatur gut überein [10,11]. Aus der Langzeituntersuchung von K_2ReCl_6 in BmimBF₄ wurden die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden bestimmt. Diese betragen $1,40 \cdot 10^4 \pm 0,02 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (283 nm) und $8,87 \cdot 10^3 \pm 0,25 \cdot 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (263 nm), wobei der erstere bei $\lambda = 283 \text{ nm}$, aufgrund der kleineren Standardabweichung, für die Konzentrationsbestimmung zu bevorzugen ist.

Es traten große Schwierigkeiten mit einer Charge BmimBF₄ auf. Die Peaks 3 und 4 waren bei allen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wesentlich kleiner als sonst. Die Analysenzertifikate des Herstellers zeigten eine erhöhte Halogenidionenverunreinigung gegenüber den anderen Chargen. Da Halogenidionen, wie hier später gezeigt werden wird, eine Rolle in den elektrochemischen Prozessen spielen, wird die erhöhte Verunreinigung als Ursache des veränderten elektrochemischen Verhaltens vermutet.

4.2 Cyclisch voltammetrischer Überblick

Eine Übersicht über die Redoxprozesse von K₂ReCl₆ in BmimBF₄ und BmimPF₆ ist in Abbildung 7 zu sehen. In beiden Elektrolyten wurde an Glaskohlenstoff- und Platinelektroden dasselbe Verhalten gefunden.

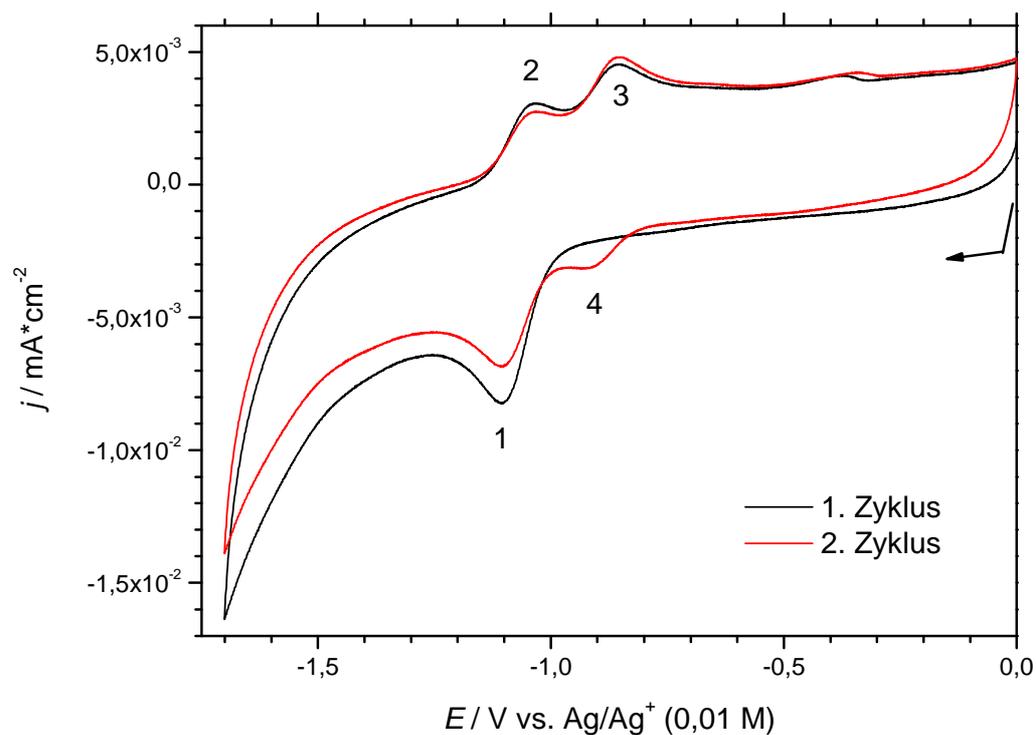


Abbildung 7: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K₂ReCl₆ in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff (Durchmesser d 3 mm), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Die Messung in Abbildung 7 beginnt bei 0 V und verläuft zunächst in kathodischer Richtung. Der Reduktion in Peak 1 folgen dann im anodischen Rückscan eine Oxidation in den Peaks 2 und 3. Anschließend folgt ein zweiter Zyklus. In diesem 2. Zyklus tritt vor dem Peak 1 ein zusätzlicher Peak 4 auf. Diese reproduzierbaren Peaks deuten aufgrund ihrer Peakpotentialdifferenzen ΔE_p von 70 mV

und 62 mV auf zusammengehörende Peakpaare hin, 1/2 und 3/4. Bei höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten verschwindet das Peakpaar 3/4 (Abbildung 8).

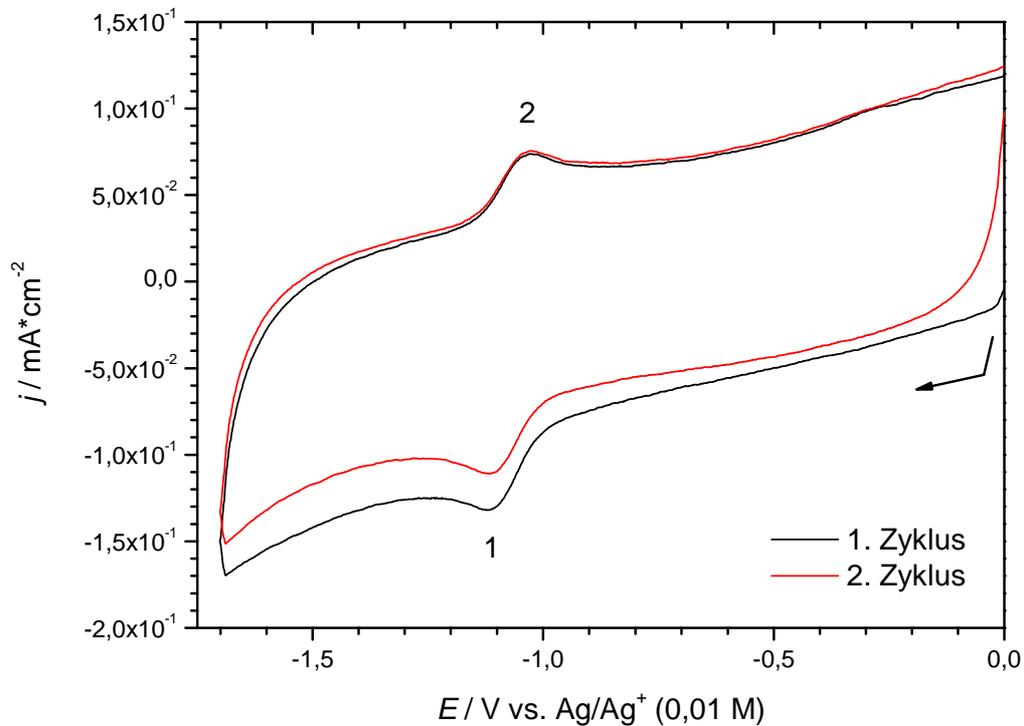


Abbildung 8: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

In den folgenden Abschnitten wird das Verhalten dieser Peaks genauer betrachtet, in Kapitel 4.6 folgt dann ein Überblick über die gefundenen Mechanismen. Abschließend werden noch Experimente und eine Simulation gezeigt, welche die vorgeschlagenen Mechanismen bekräftigen.

4.3 Peakpaar 1/2

4.3.1 Messungen bei Raumtemperatur

4.3.1.1 Peakpotentiale E_{p1}, E_{p2}

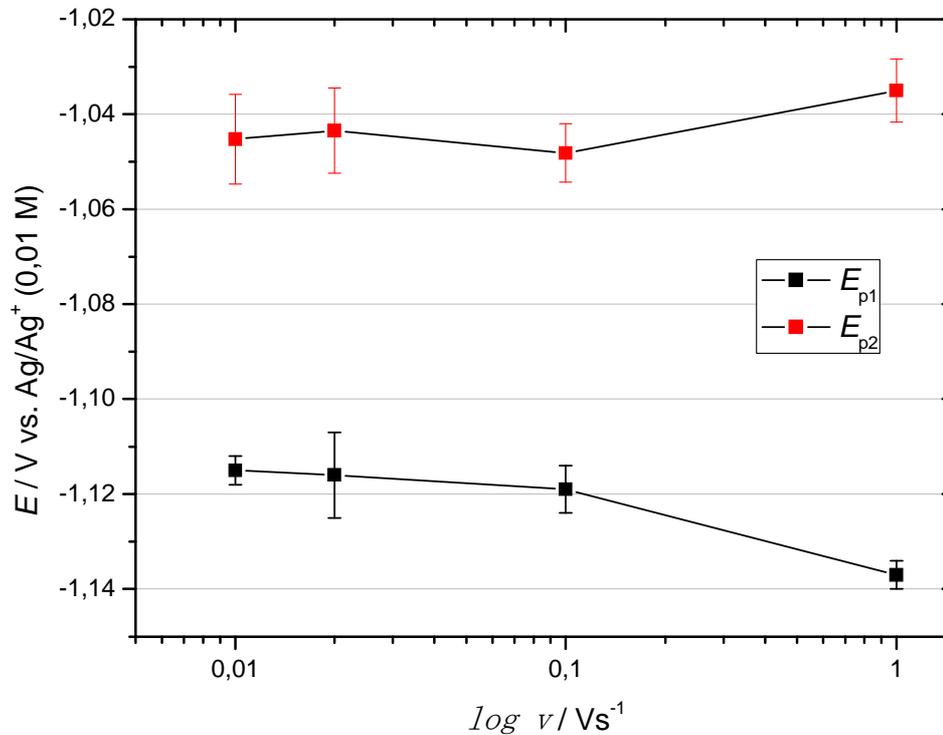


Abbildung 9: Peakpotentiale des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen v (Mittelwerte mit Standardabweichung), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, an Pt – Elektroden (Durchmesser d 3 mm), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 .

In Abbildung 9 sind die Peakpotentiale des Peakpaares 1/2 zu sehen. Das Peakpotential der Oxidation E_{p2} wird bei $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ deutlich positiver. Das Peakpotential der Reduktion E_{p1} sinkt von $v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$ bis $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$ leicht ab und wird bei $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ nochmals deutlich negativer.

Das symmetrische Auseinandergehen der Peakpotentiale bei $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ ist typisch für einen langsamen Elektronendurchtritt (siehe nächsten Abschnitt).

4.3.1.2 Peakpotentialdifferenz ΔE_p

Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p hat bei $v < 1 \text{ Vs}^{-1}$ einen konstanten Wert von etwa 70 mV (Tabelle 2), bei $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ steigt ΔE_p deutlich um 30 mV an. Der Anstieg der Peakpotentialdifferenz mit v ist typisch für einen langsamen Elektronendurchtritt, kann aber auch von einem iR -Abfall herrühren.

Tabelle 2: Peakpotentialdifferenz ΔE_p des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν , $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, an Pt – Elektroden ($d = 3\text{ mm}$), $1\text{ mM K}_2\text{ReCl}_6$ in BmimBF_4 ; zugrundeliegende Einzelwerte in Tabelle 3 am Ende dieses Abschnitts.

$\nu / \text{V s}^{-1}$	0,01	0,02	0,1	1
$\Delta E_p / \text{V}$	0,070 $\pm 0,008$	0,073 $\pm 0,006$	0,070 $\pm 0,005$	0,102 $\pm 0,009$

In der cyclischen Voltammetrie beträgt bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ die Peakpotentialdifferenz für einen reversiblen, diffusionskontrollierten Einelektronenaustausch etwa 59 mV (siehe Gleichung 4). Handelt es sich um einen Mehrelektronenaustausch verringert sich die Peakpotentialdifferenz [16 S.241].

$$\Delta E_p = \frac{59\text{ mV}}{n} \quad \text{Gleichung 4}$$

Im Falle eines langsamen Elektronendurchtritts durch die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt steigt die Peakpotentialdifferenz ab einer bestimmten Spannungsvorschubgeschwindigkeit mit ν .

Allgemein wird von einem langsamen Elektronendurchtritt gesprochen, wenn die Geschwindigkeitskonstante k^0 des Durchtritts im Vergleich zur Zeitskala des Experiments klein ist. Ein langsamer Elektronendurchtritt wird oft auch als quasi-reversibler oder irreversibler Elektronendurchtritt bezeichnet. Matsuda und Ayabe [16 S.239] haben für die LSV (linear sweep voltammetry) folgende Abgrenzungen für die Geschwindigkeit des Durchtritts vorgeschlagen:

- reversibel $k^0 \geq 0,3\text{ } \nu^{1/2}\text{ cm s}^{-1}$
- quasi-reversibel $0,3\text{ } \nu^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5}\text{ } \nu^{1/2}\text{ cm s}^{-1}$
- irreversibel $k^0 \leq 2 \times 10^{-5}\text{ } \nu^{1/2}\text{ cm s}^{-1}$

D.h. bei einem kleinen k^0 und kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ist der Elektronenaustausch trotzdem reversibel, mit einem ΔE_p von 59 mV . Ist der Durchtrittsfaktor α gleich $0,5$ und liegt ein langsamer Elektronendurchtritt vor, so wandern in der cyclischen Voltammetrie der kathodische und anodische Peak eines Peakpaares symmetrisch auseinander. D. h. das Peakpotential der Oxidation wird positiver, das der Reduktion wird negativer. Die Peakströme werden kleiner und die Halbpeakbreite wird größer. α ist im Exponenten der Butler-Volmer Gleichung zu finden, es beschreibt die Symmetrie des Elektronendurchtritts. Weicht α von $0,5$ ab, so haben bei einem langsamen Elektronendurchtritt der Vorwärts- und Rückpeak eines Peakpaares unterschiedliche Formen. Auch die Peakpotentiale gehen nicht mehr symmetrisch mit ν auseinander und zusammen. Bei steigendem α nimmt der Peakstrom des Vorwärtspeaks zu, der Peakstrom des Rückpeaks nimmt ab [18 S.35].

Ebenfalls zu einer Zunahme der Peakpotentialdifferenz mit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit kann ein sogenannter iR -Abfall führen. Ein iR -Abfall ist ein Spannungsabfall durch einen

unkompensierten ohmschen Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Ein genügend großer iR -Abfall zeigt in der cyclischen Voltammetrie generell dasselbe Erscheinungsbild wie ein langsamer Elektronendurchtritt, auch in der Peakform. Deshalb sollte im Experiment auf einen vernachlässigbar kleinen iR - Abfall geachtet werden oder er sollte kompensiert werden. Ein iR -Abfall beim Peakpotential lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta E = i_p \cdot R_u \quad \text{Gleichung 5}$$

In Gleichung 5 steht ΔE für den iR -Abfall, i_p für den Peakstrom und R_u für den unkompensierten Widerstand [16 S. 243].

In den Experimenten wurde als Referenzsubstanz Cobaltocenium/Cobaltocen (Cc, siehe Abschnitt 3.7) eingesetzt. Das Verhalten von Cc in den vorliegenden Elektrolyten ist durch eine andere Arbeit bereits bekannt [14]. Letzterer Arbeit zufolge sind Abweichungen in der Peakpotentialdifferenz von den theoretischen 59 mV (bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) auf einen unkompensierten iR -Abfall zurückzuführen.

Bei den experimentellen Bedingungen in Tabelle 2 (ν , Elektrolyt, Temperatur, Arbeitselektrodenmaterial) ist bekannt, dass Cc einen reversiblen Einelektronenaustausch hat [14]. Die Peakpotentialdifferenzen bei $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$, $0,02 \text{ Vs}^{-1}$ und $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ in Tabelle 2 sind etwas höher, als die theoretischen 59 mV (siehe Tabelle 2). Bei diesen ν sind aber die entsprechenden Peakpotentialdifferenzen der Referenzsubstanz Cc in allen Versuchen immer etwa gleich groß gewesen, wie die des Peakpaares 1/2. Daraus kann geschlossen werden, dass beim Peakpaar 1/2 auch ein **Einelektronenaustausch** vorliegt. Daher kann Gleichung 6 angeschrieben werden: die Ausgangssubstanz, ein Re(IV)-Komplex, wird zum entsprechenden Re(III)-Komplex reduziert.



Die erhöhte Peakpotentialdifferenz der Referenzsubstanz, wie bereits bekannt [14], ist auf einen unkompensierten iR -Abfall zurückzuführen. Somit sind auch die Peakpotentialdifferenzen in Tabelle 2 mit einem **unkompensierten iR -Abfall** behaftet. Bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ hat Cc in den Versuchen aber nicht so eine große Peakpotentialdifferenz gezeigt, wie das Peakpaar 1/2. Die Zunahme von ΔE_p um etwa 30 mV bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ ist durch einen iR -Abfall somit nicht zu erklären. Eine mögliche Ursache könnte ein langsamer Elektronendurchtritt sein.

Bei der Darstellung der Peakpotentiale in Abbildung 9 liegt somit auch ein iR -Abfall vor, da hier dieselben Daten verwendet wurden, wie in Tabelle 2. Das leichte Absinken von E_{p1} mit ν bei $\nu < 1 \text{ Vs}^{-1}$

kann daher von einem iR -Abfall herrühren: Wie nach Randles und Sevcik bekannt (Gleichung 7), steigt der Peakstrom i_p mit v . Somit steigt nach Gleichung 5 auch der iR -Abfall mit v .

$$i_p = 0,4463 \sqrt{\frac{F^3}{RT}} \sqrt{n^3 A \sqrt{D} c \sqrt{v}} \quad \text{Gleichung 7}$$

In Gleichung 7 steht F für die Faraday-Konstante, R für die allgemeine Gaskonstante, T für die Temperatur, n für die Anzahl der übertragenen Elektronen beim Elektronenaustausch, A für die Elektrodenfläche, c für die Anfangskonzentration der elektroaktiven Spezies, D für deren Diffusionskoeffizienten und v für die Spannungsvorschubgeschwindigkeit [16 S.231].

Tabelle 3: Peakpotentiale und Peakströme des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen v und T , an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,6$ V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M), in BmimBF₄, $E_{p/2}$... kathodisches Halbstufenpotential, E_{p85} ... kathodisches Potential bei 85,17 % des Peakstromes, D ... Diffusionskoeffizient.

$T / ^\circ\text{C}$	$v / \text{V s}^{-1}$	E_{pc} / V	$E_{p/2} / \text{V}$	E_{p85} / V	E_{pa} / V	i_{pc} / A	i_{pa} / A	$D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
25	0,01	-1,114	-1,053	-1,079	-1,030	-3,5E-07	2,6E-07	3,4E-08
25	0,01	-1,115	-1,052	-1,079	-1,046	-3,8E-07	2,5E-07	3,9E-08
25	0,01	-1,114	-1,050	-1,079	-1,049	-4,2E-07	2,3E-07	5,0E-08
25	0,01	-1,114	-1,047	-1,076	-1,046	-4,3E-07	2,2E-07	5,0E-08
25	0,01	-1,120	-1,054	-1,085	-1,056	-4,5E-07	2,1E-07	5,7E-08
25	0,02	-1,111	-1,049	-1,080	-1,034	-5,5E-07	4,0E-07	4,2E-08
25	0,02	-1,112	-1,052	-1,081	-1,046	-5,2E-07	4,1E-07	3,7E-08
25	0,02	-1,126	-1,064	-1,092	-1,051	-1,1E-06	8,5E-07	5,2E-08
25	0,1	-1,115	-1,057	-1,086	-1,044	-1,2E-06	1,1E-06	4,0E-08
25	0,1	-1,118	-1,058	-1,088	-1,042	-1,4E-06	1,0E-06	5,2E-08
25	0,1	-1,116	-1,059	-1,088	-1,053	-1,4E-06	1,1E-06	5,0E-08
25	0,1	-1,125	-1,060	-1,089	-1,054	-1,5E-06	1,1E-06	5,9E-08
25	1	-1,140	-1,067	-1,101	-1,027	-4,0E-06	2,9E-06	4,4E-08
25	1	-1,134	-1,068	-1,099	-1,038	-4,1E-06	3,3E-06	4,7E-08
25	1	-1,138	-1,069	-1,100	-1,039	-4,4E-06	3,2E-06	5,3E-08
45	0,01	-1,160	-	-	-1,066	-8,6E-07	1,7E-07	2,0E-07
45	0,1	-1,150	-	-	-1,057	-2,3E-06	1,1E-06	1,4E-07
45	1	-1,144	-	-	-1,057	-6,7E-06	4,6E-06	1,2E-07

4.3.1.3 Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$

Eine Möglichkeit einen langsamen Elektronentransfer zu erkennen bietet die Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$. Die Halbpeakbreite ist der Betrag der Differenz aus Peakpotential und Halbpeakpotential. Das Halbpeakpotential ist das Potential bei der Hälfte des Peakstromes. In Tabelle 4 ist die Halbpeakbreite von Peak 1 zu sehen.

Tabelle 4: Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$ von Peak 1 bei verschiedenen v , $T = 25\text{ °C}$, an Pt – Elektroden ($d = 3\text{ mm}$), $1\text{ mM K}_2\text{ReCl}_6$ in BmimBF_4 ; zugrundeliegende Einzelwerte siehe Tabelle 3.

$v / \text{V s}^{-1}$	0,01	0,02	0,1	1
$ E_p - E_{p/2} / \text{V}$	0,064 $\pm 0,002$	0,061 $\pm 0,001$	0,060 $\pm 0,004$	0,069 $\pm 0,004$

Für einen elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfer beträgt die Halbpeakbreite $56,5\text{ mV}$, Irreversibilität liegt bei $|E_p - E_{p/2}| > 95\text{ mV}$ vor und Systeme mit $56,5\text{ mV} < |E_p - E_{p/2}| < 95\text{ mV}$ werden als quasi-reversibel bezeichnet.

Bei $v = 0,01\text{ Vs}^{-1}$, $0,02\text{ Vs}^{-1}$ und $0,1\text{ Vs}^{-1}$ liegt die Halbpeakbreite von Peak 1 um die 60 mV . Wie bereits gesehen liegt bei diesen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten elektrochemische Reversibilität vor. Bei $v = 1\text{ Vs}^{-1}$ nimmt die Halbpeakbreite deutlich auf 69 mV zu. Dies spricht für einen Übergang zu elektrochemischer Quasi-Reversibilität bei $v > 0,1\text{ V s}^{-1}$.

4.3.1.4 Peakstrom 1

In Abbildung 10 ist der Peakstrom von Peak 1 zu sehen. Hier ist aus der linearen Regression (rote Gerade) bis zur Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 0,2\text{ Vs}^{-1}$ lineare Korrelation zu erkennen, bei $v > 0,2\text{ Vs}^{-1}$ weicht der Peakstrom von der Linearität leicht ab. D.h. ab $v = 0,5\text{ Vs}^{-1}$ ist die Elektrodenreaktion nicht mehr ein diffusionskontrollierter Prozess, sondern etwas anderes: Bei der Betrachtung der Peakpotentiale und Halbpeakbreite wurden bereits sehr starke Indizien gesammelt, dass zwischen $v = 0,1\text{ Vs}^{-1}$ und $v = 1\text{ Vs}^{-1}$ der Elektronendurchtritt im Vergleich zur Zeitskala des Experiments geschwindigkeitsbestimmend für die Elektrodenreaktion wird. Aus dem Verhalten der Peakströme wird bei $v > 0,2\text{ Vs}^{-1}$ (Abbildung 10) ein **langsamer Elektronendurchtritt** erkennbar.

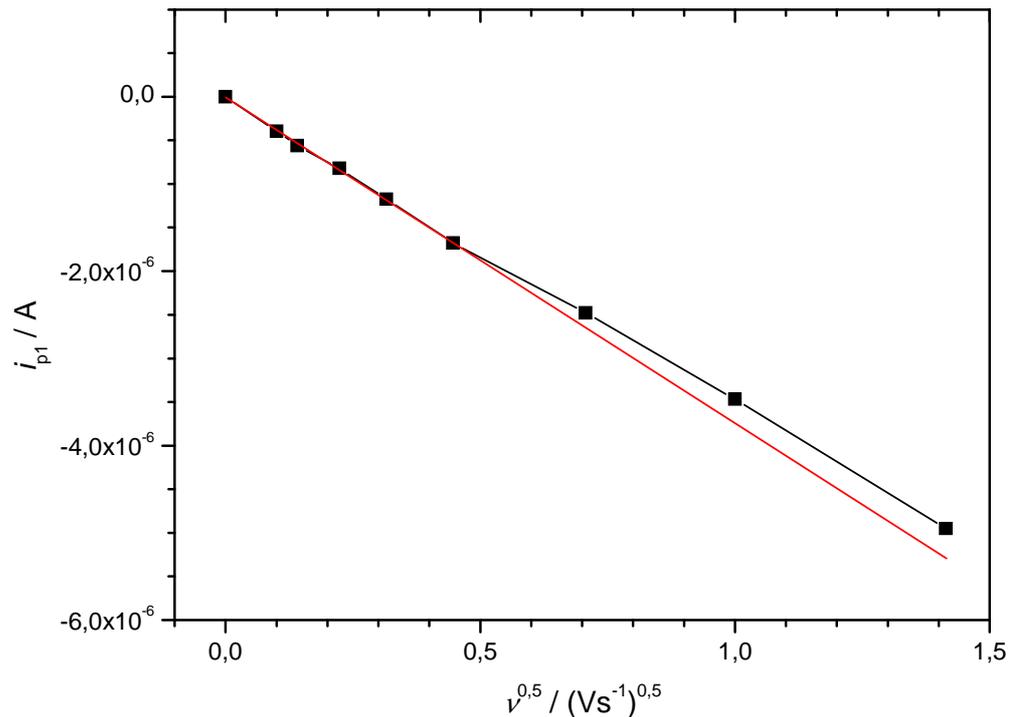


Abbildung 10: Kathodischer Peakstrom i_{p1} aufgetragen gegen die Quadratwurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{0,5}$ von Peak 1 mit linearer Regression (rote Kurve), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,2 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$.

An dieser Stelle wird die **maximale Geschwindigkeitskonstante für den Elektronendurchtritt k^0** bestimmt, welche nach Nicholson [16 S.242,19] aus den Peakpotentialdifferenzen abgeschätzt werden kann. Die Bestimmung von k^0 wird aus einer Einzelmessung gemacht. Details dieser Messung und die Daten der entsprechenden Messung der Referenzsubstanz Cc sind in Tabelle 5 zu sehen. Eine passende Messung der Referenzsubstanz Cc wird benötigt, um den Beitrag des iR -Abfalls zur Peakpotentialdifferenz zu berechnen.

Zuerst wird ΔE_p des Peakpaares 1/2 vom iR -Abfall bereinigt, dazu wird der unkompensierte Widerstand R_u über die Referenz Cc berechnet. Aus der Literatur wird ein passender, iR -kompensierter ΔE_p -Wert für Cc genommen (Tabelle 5, Cc_k). Beim Vergleichen mit dem gemessenen, unkompensierten ΔE_p -Wert von Cc (Tabelle 5, Cc_u), ist eine Differenz von 10 mV erkennbar. Diese 10 mV sind der iR -Abfall, der in der gezeigten Messung vorlag. Ein iR -Abfall liegt beim Hin- und Rückpeak vor, also werden die 10 mV auf beide Peakpotentiale aufgeteilt. Da Cc_u ein reversibles Peakpaar ist, ist $i_{pa} = i_{pc}$. Deswegen ist beim Hin- und Rückpeak der iR -Abfall gleich groß. Er beträgt jeweils 5 mV. Durch Umstellung von Gleichung 5 errechnet sich R_u zu $80 \text{ } \Omega$ (Gleichung 8).

Tabelle 5: Ausgewählte Daten verschiedener Spezies zu Bestimmung von k^0 , $T = 25 \text{ °C}$, $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$, an Glaskohlenstoffelektroden, in BmimBF₄, C_{Cu} ... Cobaltocenium/Cobaltocen aus derselben Messreihe wie Peakpaar 1/2, C_{Ck} ... Cobaltocenium/Cobaltocen aus der Literatur ([14], *iR*-Abfall weitgehend kompensiert).

Spezies	$\Delta E_p / \text{V}$	i_{pc} / A	i_{pa} / A
Peakpaar 1/2	0,1015	$4,650 \cdot 10^{-6}$	$2,577 \cdot 10^{-6}$
C_{Cu}	0,078	$6,8687 \cdot 10^{-5}$	$6,8686 \cdot 10^{-5}$
C_{Ck}	0,068	-	-

$$R_u = \frac{\Delta E_p}{i_p} = \frac{0,005\text{V}}{6,8686 \cdot 10^{-5}\text{A}} = 80\Omega \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\Delta E_{pk} = 0,1015\text{V} - 4,650 \cdot 10^{-6}\text{A} \cdot 80\Omega - 2,577 \cdot 10^{-6}\text{A} \cdot 80\Omega = 0,1009\text{V} \quad \text{Gleichung 9}$$

Mittels R_u und den Peakströmen von Peakpaar 1/2 kann die *iR*-korrigierte Peakpotentialdifferenz von Peakpaar 1/2 ΔE_{pk} errechnet werden (Gleichung 9). Mit $\Delta E_{pk} = 100,9 \text{ mV}$ wird aus einer Arbeitskurve von Nicholson (nachgebildet in Abbildung 11) der Wert ψ abgelesen, mit welchem über Gleichung 10 k^0 berechnet werden kann.

$$k^0 = \psi \sqrt{\pi D_0 \frac{nF\nu}{RT}} \quad \text{Gleichung 10}$$

Gleichung 10 beinhaltet die Vereinfachung, dass die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies gleich groß sind. Zur Berechnung wurde der in dieser Arbeit errechnete Wert D für die oxidierte Spezies $[\text{ReCl}_6]^-$ eingesetzt, $D = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (siehe nächsten Abschnitt). Zudem wurde zur Berechnung die Anzahl der ausgetauschten Elektronen $n = 1$ eingesetzt, die Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ As mol}^{-1}$, $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$, die allgemeine Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und die Temperatur $T = 298,1 \text{ K}$. Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers k^0 errechnet sich somit zu $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

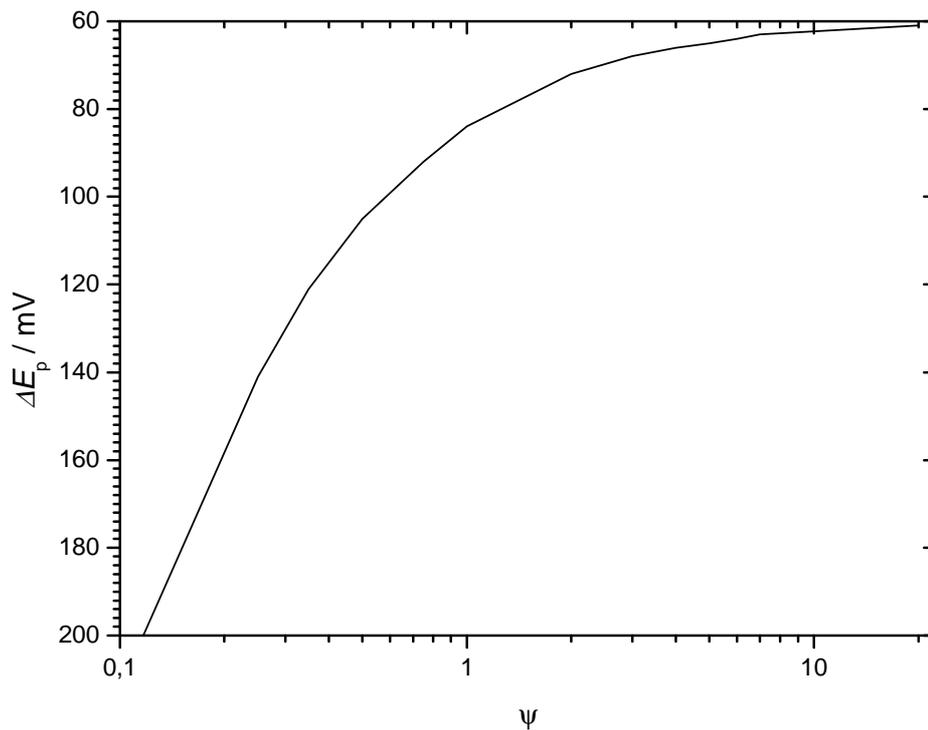


Abbildung 11: Peakpotentialdifferenz ΔE_p gegen ψ , zur Bestimmung von k^0 , erstellt aus tabellierten Werten nach Nicholson [19].

4.3.1.5 Peakstromverhältnis 1/2

Tabelle 6: Peakstromverhältnis i_{pa}/i_{pc} des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν , $T = 25^\circ\text{C}$, an Pt – Elektroden ($d = 3 \text{ mm}$), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,6 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 ; zugrundeliegende Einzelwerte siehe Tabelle 3.

$\nu / \text{V s}^{-1}$	0,01	0,02	0,1	1
i_{pa}/i_{pc}	0,59 $\pm 0,11$	0,77 $\pm 0,03$	0,81 $\pm 0,09$	0,75 $\pm 0,04$

Ein Peakstromverhältnis i_{pa}/i_{pc} kleiner 1 kann durch eine chemische Folgereaktion auf den Elektronentransfer in Peak 1 oder durch einen langsamen Elektronendurchtritt mit $\alpha \neq 0,5$ hervorgerufen werden. Letzterer Fall scheint bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ aufzutreten (Tabelle 6), bei $\nu = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$, $0,02 \text{ Vs}^{-1}$ und $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ liegt aber, wie in den letzten Abschnitten gesehen, kein langsamer Elektronendurchtritt vor. Bei $\nu \leq 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ tritt auf den Elektronenaustausch also eine chemische Folgereaktion auf, ein sogenannter EC-Mechanismus.

Wenn dem Elektronenaustausch, Reduktion (Oxidation), eine chemische Reaktion der reduzierten (oxidierten) Spezies folgt, wird dieses System auch EC-Mechanismus genannt. In diesem Fall kann es in der cyclischen Voltammetrie, gegenüber einem reversiblen Elektronentransfer, zu verschiedenen

Veränderungen in den Potentialen und Strömen kommen [16 S.496,20,21 S.43]. Eine Übersicht über mögliche Veränderungen ist in Tabelle 7 zu sehen.

Tabelle 7: Änderung der cyclisch voltammetrischen Merkmale gegenüber einem reversiblen Elektronentransfer E_r bei Änderung der Parameter. weg ... Peakpotential des Vorwärtspieks E_p bewegt sich vom Formalpotential $E^{0'}$ weg, hin ... E_p bewegt sich zu $E^{0'}$ hin, i_p ... Peakstrom des Vorwärtspieks, i_{pa}/i_{pc} ... Peakstromverhältnis, C_r ... reversible chemische Folgereaktion, C_i ... irreversible chemische Folgereaktion; Parameter: v ... Spannungsvorschubgeschwindigkeit, k ... Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion, K ... Gleichgewichtskonstante.

Eigenschaften → Parameter ↓	$E_r C_r$			$E_r C_i$		
	E_p	i_p	i_{pa}/i_{pc}	E_p	i_p	i_{pa}/i_{pc}
v steigt	weg	steigt	sinkt	weg	sinkt	steigt
k steigt	hin	sinkt	sinkt	hin	steigt	sinkt
K steigt	weg	steigt	sinkt	-	-	-

Das Verhalten in Tabelle 6 bei $v \leq 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ lässt sich folgendermaßen erklären: Bei gleichbleibendem Umschaltpotential E_λ wird mit zunehmender v die Zeitspanne zwischen Peak 1 und 2 kleiner. Somit kann weniger $[\text{ReCl}_6]^{3-}$, was ja bei Peak 2 wieder zurückoxidiert wird, über eine chemische Folgereaktion wegagieren. Mit steigendem v bleibt demnach mehr $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ in der nernstschen Diffusionsschicht erhalten. Nach Gleichung 7 steigt daher i_{p2} (Peakstrom von Peak 2), mit v steigt somit auch i_{pa}/i_{pc} .

Laut Tabelle 7 liegt beim EC-Mechanismus in Peak 1, aufgrund der steigenden Peakstromverhältnisse mit v , eine **irreversible chemische Folgereaktion** vor (siehe auch [20 S.722]). Nun gilt: Für $v \leq 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ liegt ein $E_r C_i$ -Mechanismus vor und bei $v > 0,2 \text{ Vs}^{-1}$ ein $E_q C_i$ -Mechanismus (E_q ... quasi-reversibler Elektronenaustausch). Unter Peak 1 wird somit die Ausgangsspezies $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ zur Spezies $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ reduziert (Gleichung 6), welche dann durch eine irreversible chemische Reaktion zur einer unbekannt Spezies weiterreagiert. Letztere unbekannt Spezies wird vorerst einmal Spezies A genannt (Gleichung 11).



Gleichung 11

Bei einem reversiblen Elektronenaustausch liegt das **Formalpotential $E^{0'}$** bei 85,17 % des Peakstromes. Dieser Wert bleibt bei einem E_C -Mechanismus (wie bei Peak 1) trotzdem sehr zuverlässig innerhalb eines 3/n mV-Bereichs, was in der Größenordnung des experimentellen Fehlers liegt [17]. Aus den Potentialen bei 85,17 % von i_{p1} (Tabelle 3, E_{p85}) wurde somit das Formalpotential

des Peakpaares 1/2 ermittelt. Bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt der Mittelwert $-1,084 \pm 0,005 \text{ V}$. Bei dieser Berechnung wurden die Potentiale bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ nicht berücksichtigt, da diese durch den langsamen Elektronentransfer verschoben sind.

Aus dem Peakstromverhältnis und der Zeit zwischen Formal- und Umschaltpotential lässt sich die **Geschwindigkeitskonstante k** der chemischen Folgereaktion berechnen [17]. Nicholson und Shain haben in einer Tabelle Daten angegeben (Tabelle XI [20]), aus denen ein Diagramm zur Ermittlung vom Produkt $k \cdot \tau$ über das Peakstromverhältnis erstellt werden kann. Dieses Diagramm wurde erstellt und ist am Ende dieses Abschnitts in Abbildung 13 zu sehen. τ ist die Zeit in Sekunden, welche zwischen $E^{0'}$ und dem Umschaltpotential liegt und errechnet sich aus Gleichung 12. Mit τ wurden aus dem Produkt $k \cdot \tau$ die Geschwindigkeitskonstanten bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet, der Mittelwert für k beträgt $2,4 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Aufgrund der Verfälschung des Formalpotentials wurden hier wiederum die Werte für $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ weggelassen.

$$\tau = \frac{E^{0'} - E_{\lambda}}{\nu} \quad \text{Gleichung 12}$$

$$D = \frac{(i_p)^2 RT}{(0,4463)^2 F^3 n^3 A^2 c^2 \nu} \quad \text{Gleichung 13}$$

Durch Umstellung von Gleichung 7 nach Randles und Sevcik auf Gleichung 13 kann aus dem Peakstrom i_p [A] von Peaks 1 der **Diffusionskoeffizient D** der Ausgangsspezies $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ermittelt werden (Werte in Tabelle 3). Da ein Einelektronenaustausch vorliegt ist n gleich 1, die Fläche der Scheibenelektrode beträgt $7,068 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ (Durchmesser 3 mm), die Ausgangskonzentration von K_2ReCl_6 beträgt $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/mL}$, die Faraday-Konstante F beträgt $96485 \text{ As mol}^{-1}$ und die Allgemeine Gaskonstante R beträgt $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Bei einer Temperatur von $298,15 \text{ K}$ ergibt sich für D ein Mittelwert von $4,7 \cdot 10^{-8} \pm 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Ebenfalls wurden hier die Peakströme bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ aufgrund der Veränderung durch den langsamen Elektronendurchtritt weggelassen.

Der Wert von D ist als Näherung anzusehen, da durch den EC-Mechanismus die Peakströme vom reversiblen Verhalten abweichen.

In Abbildung 12 sind noch einmal die Peakpotentiale von Peak 1 zu sehen. Bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ wurde ein langsamer Elektronendurchtritt festgestellt. Das Absinken mit ν bei $\nu < 1 \text{ Vs}^{-1}$ ist typisch für einen EC-Mechanismus, wie in Tabelle 7 gezeigt wurde. Es handelt sich hier also um eine Überlagerung von iR -Abfall und EC-Mechanismus, welche beide das Peakpotential mit zunehmender ν negativer machen.

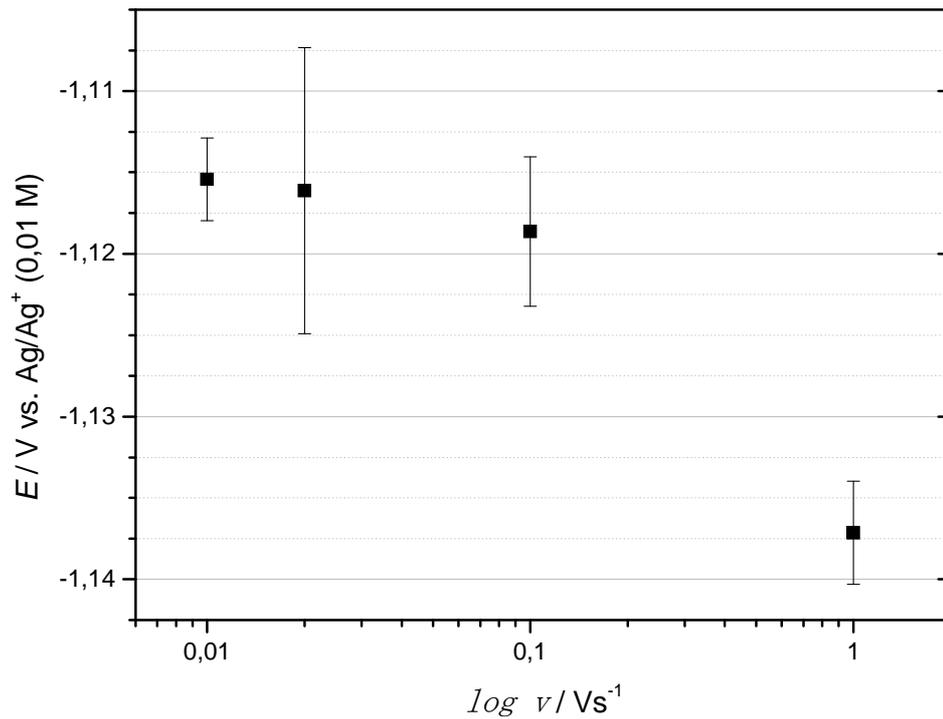


Abbildung 12: Kathodische Peakpotentiale des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen v mit linearer Regression, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Mittelwerte mit Standardabweichungen), an Pt – Elektroden ($d = 3 \text{ mm}$), $1 \text{ mM K}_2\text{ReCl}_6$ in BmimBF_4 .

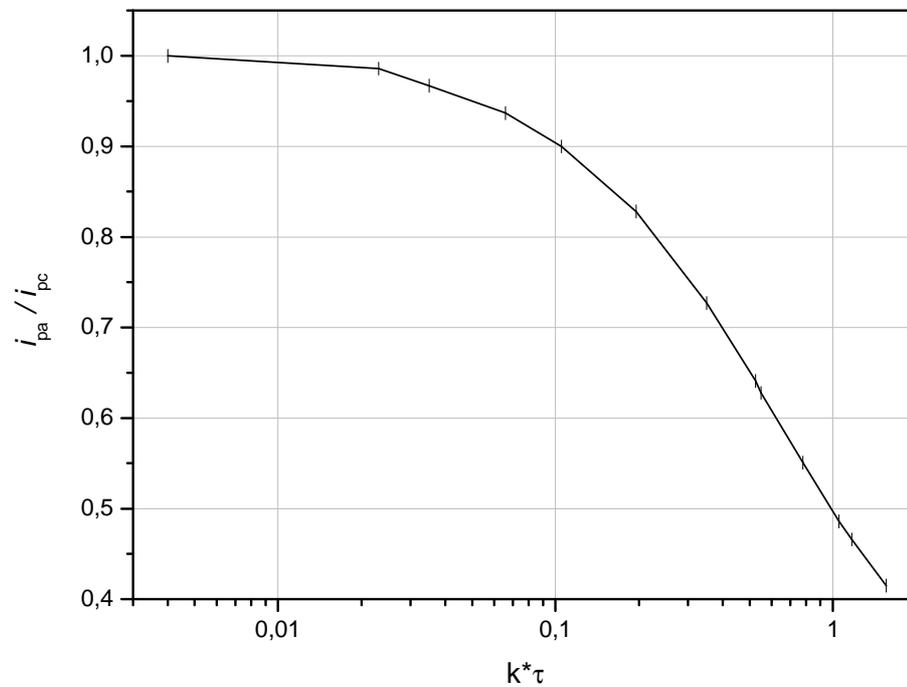


Abbildung 13: Peakstromverhältnis vs. $k \cdot \tau$ nach Nicholson und Shain [20], k ... Geschwindigkeitskonstante der chemischen Folgereaktion, τ ... siehe Gleichung 12.

4.3.2 Temperaturvariation

4.3.2.1 Peakpotentiale E_{p1}, E_{p2}

In Abbildung 14 sind die kathodischen Peakpotentiale bei $T = 65\text{ °C}$ zu sehen, zum Vergleich wurden auch jene bei $T = 25\text{ °C}$ aufgetragen. Die anodischen Peakpotentiale konnten bei $T = 65\text{ °C}$ nicht ausgewertet werden, da Peak 2 bei dieser Temperatur nur mehr leicht erkennbar bis nicht mehr vorhanden war. Deshalb fehlen hier die anodischen Peakpotentiale. In Abbildung 15 ist eine Messung bei $T = 65\text{ °C}$ zu sehen, wo E_{p2} noch erkennbar ist. In dieser Abbildung ist zu erkennen, warum bei hohen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten keine kathodischen Peakpotentiale mehr bestimmt werden konnten: die Peaks haben sich zu einer Art Stufe verändert. Der Elektrolyt der Messung in Abbildung 15 ist jener mit der erhöhten Halogenidionenverunreinigung, die Abwesenheit des Peakpaares 3/4 kann durch den homogenen Elektronenaustausch in Lösung (wird in Abschnitt 4.6 näher erklärt) zustande kommen.

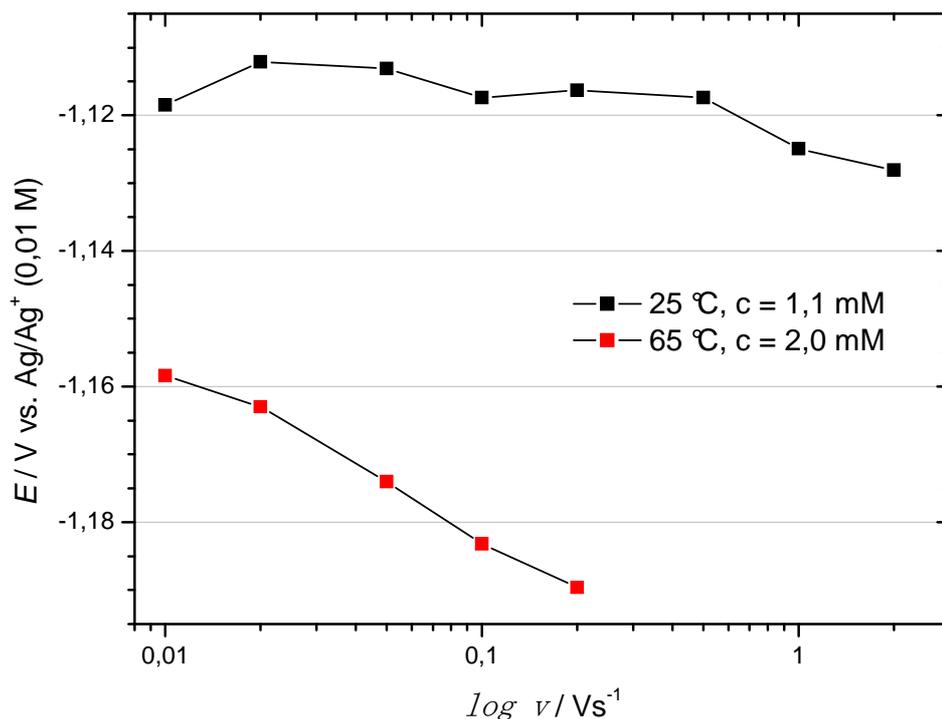


Abbildung 14: Kathodische Peakpotentiale E_{p1} des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen v , bei verschiedenen T , bei verschiedenen Konzentrationen c von K_2ReCl_6 , an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), in BmimBF_4 .

Aus den Versuchen bei 25 °C ist bekannt, dass bei $v \leq 0,2\text{ Vs}^{-1}$ kein langsamer Elektronendurchtritt vorliegt, aber eine chemische Folgereaktion auf den Elektronendurchtritt unter Peak 1. Aus der

Peakpotentialdifferenz von C_c in diesem Versuch kann, durch den Vergleich mit Literaturwerten, ein iR -Abfall festgestellt werden. Für die starke Abnahme von E_{p1} mit zunehmender ν bei 65 °C ist somit eine additive Überlagerung aus iR -Abfall und EC-Mechanismus verantwortlich.

Die merkliche Verschiebung aller Potentiale zu negativeren Potentialen (etwa 40 mV), gegenüber den Peakpotentialen bei 25 °C, kann durch eine Potentialveränderung der Referenzelektrode erklärt werden. Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, taucht in den temperierten Elektrolyten nur die Spitze der Haber-Luggin-Kapillare ein, welche höchstens ein Fünftel des Volumens der Referenzelektrode ausmacht. Die Referenzelektrode ist auch noch über Glas mit dem temperierten Mantel kontaktiert. Dies führt dazu, dass die Temperierung der Referenzelektrode von der des Elektrolyten immer etwas abweicht, die Temperatur der Referenzelektrode wurde nicht mitgemessen. Eine Abweichung in der Temperatur führt zu einer Änderung des Potentials der Referenzelektrode.

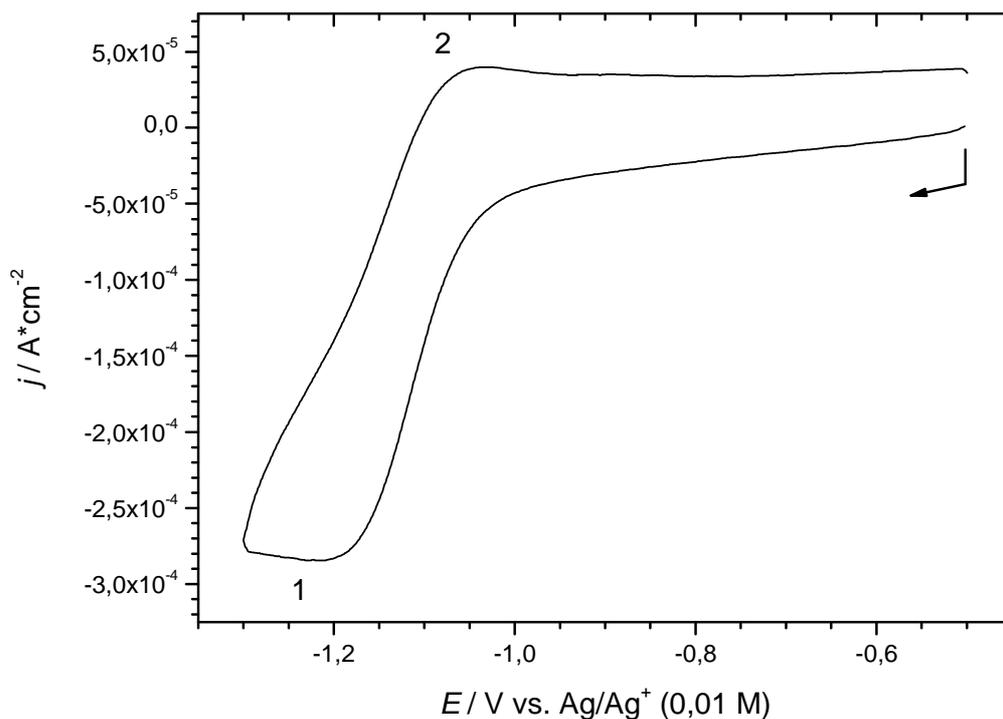


Abbildung 15: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,5$ Vs^{-1} , $T = 65^\circ C$;

4.3.2.2 Peakpotentialdifferenz ΔE_p

Aufgrund der kaum erkennbaren bis nicht vorhandenen anodischen Rückpeaks (Peak 2) konnte das ΔE_p - ν -Verhalten nicht untersucht werden.

4.3.2.3 Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$

In Tabelle 8 sind die Halbpeakbreiten von Peak 1 bei 65 °C zu sehen, die gezeigten Werte sind Einzelwerte von aufeinanderfolgenden Messungen. Bei den gemessenen ν , von 0,01 Vs⁻¹ bis 0,2 Vs⁻¹, steigt $|E_p - E_{p/2}|$ mit ν von 77 mV auf 84 mV an.

Tabelle 8: Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$ von Peak 1 bei verschiedenen ν , $T = 65$ °C, an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), 2 mM K₂ReCl₆ in BmimBF₄, Einzelwerte.

$\nu / \text{V s}^{-1}$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
$ E_p - E_{p/2} / \text{V}$	0,077	0,075	0,079	0,083	0,084

Dieses Verhalten spricht für einen quasi-reversiblen Elektronentransfer über den ganzen Bereich. Es wurde aber bereits gefunden, dass bei $\nu \leq 0,02 \text{ V s}^{-1}$ ein reversibler Elektronendurchtritt vorliegt. Ein iR -Abfall zeigt in der cyclischen Voltammetrie dasselbe Erscheinungsbild wie ein langsamer Elektronentransfer. Da in diesem Versuch das Vorhandensein eines iR -Abfalls festgestellt wurde, wird das hier gefundene Verhalten der Halbpeakbreite dem iR -Abfall zugerechnet.

4.3.2.4 Peakstrom 1

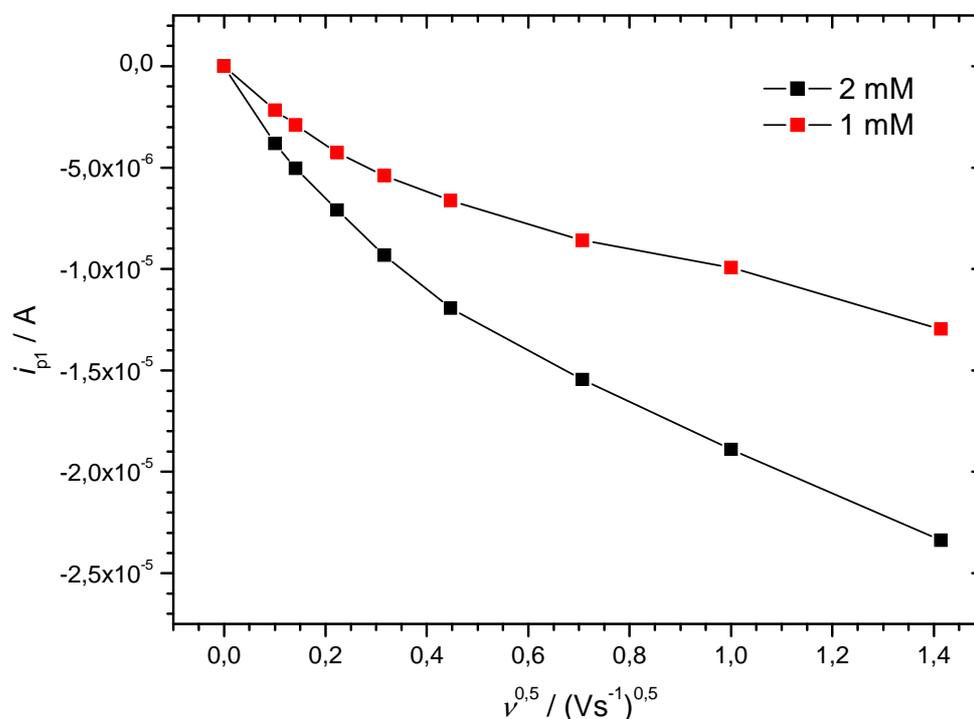


Abbildung 16: Kathodischer Peakstrom i_{p1} von Peak 1 als Funktion der Quadratwurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v^{0,5}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,3 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (0,01 M), in BmimBF₄; Konzentration an K₂ReCl₆: Kurve mit roten Punkten 1 mM, schwarze Punkte 2 mM.

In Abbildung 16 sind Peakströme von zwei Messreihen zu sehen, bei welchen unterschiedliche K₂ReCl₆-Konzentrationen vorlagen (1 mM und 2 mM). Die dargestellten Einzelwerte der Messreihen wurden in aufeinanderfolgenden Messungen erfasst. Wie in der Abbildung ersichtlich, ergeben sich bei der Auftragung der Peakströme gegen $v^{0,5}$ zwei nichtlineare Kurven.

Die Interpretation dieses nichtlinearen Verhaltens ist nicht möglich, da bei der Elektrodenreaktion unter Peak 1 zu viele Variablen mitspielen: ein langsamer Elektronendurchtritt, ein EC-Mechanismus, und, wie später noch zu sehen sein werden, ein homogener Elektronenaustausch in Lösung.

4.3.2.5 Peakstromverhältnis 1/2

In Abbildung 17 sind drei cyclisch voltammetrische Messungen zu sehen, welche mit Ausnahme der Temperatur identisch durchgeführt wurden. Der Peakstrom von Peak 1 nimmt hier mit zunehmender Temperatur zu, dies lässt sich aus Gleichung 7 nach Randles und Sevcik [16] erklären: Mit zunehmender Temperatur nimmt die Viskosität der ionischen Flüssigkeit ab. Dies führt zu größeren

Diffusionskoeffizienten D der Ionen in Lösung und somit zu einem größeren Peakstrom i_p . In Gleichung 7 ist auch die Temperatur enthalten, und zwar umgekehrt proportional. Es überwiegt jedoch die Zunahme des Diffusionskoeffizienten.

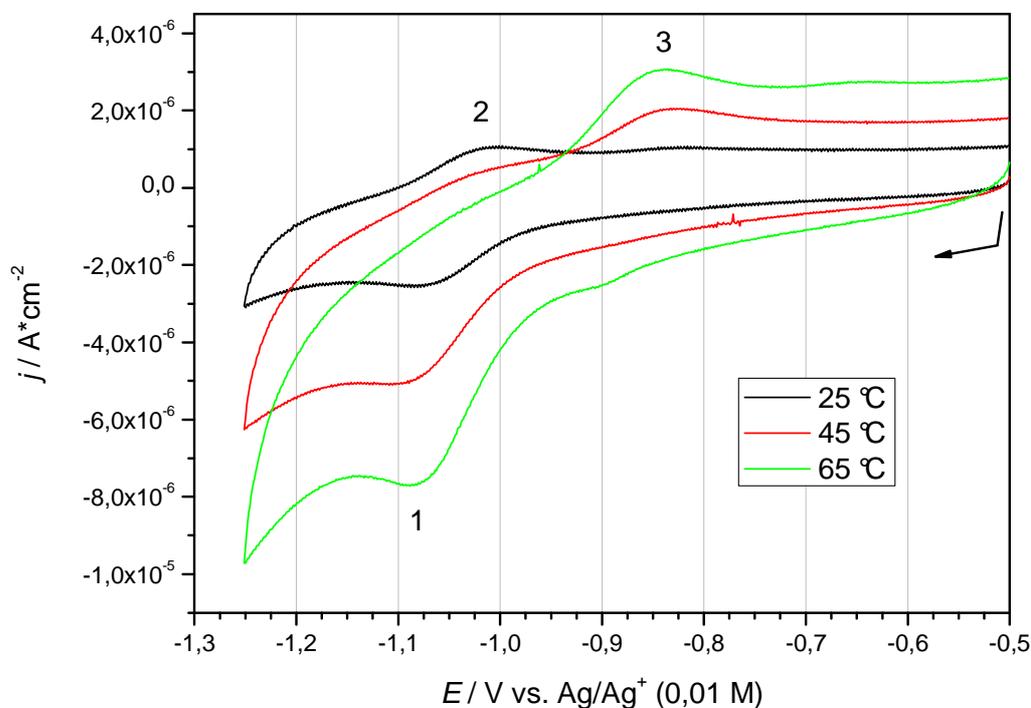


Abbildung 17: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimPF_6$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff (Durchmesser d 3 mm), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 45°C und 65°C ;

In Abbildung 17 ist das Verschwinden von Peak 2 mit zunehmender Temperatur klar zu erkennen, i_{pa}/i_{pc} nimmt also mit zunehmender Temperatur ab. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Mit zunehmender Temperatur nehmen die Geschwindigkeiten von chemischen Reaktionen zu. Bei erhöhter Temperatur kann somit nach Gleichung 11 mehr $[ReCl_6]^{3-}$ zu A abreagieren, daher steht weniger $[ReCl_6]^{3-}$ für die Rückoxidation zur Verfügung, Peak 2 wird somit kleiner. Hier wird die **chemische Folgereaktion** auf den Elektronentransfer sehr deutlich.

4.4 Peakpaar 3/4

4.4.1 Messungen bei Raumtemperatur

4.4.1.1 Peakpotentiale E_{p3} , E_{p4}

In den cyclischen Voltammogrammen waren die Peaks 3 und 4, im Vergleich zu den Peaks 1 und 2, um ein vielfaches kleiner (Abbildung 18). Ihre Peakform war meist eher breit (wie in Abbildung 18 bei Peak 4 erkennbar). Peak 4 konnte von der Form her meist nicht mehr als Peak bezeichnet werden,

sondern eher als Stufe. Deshalb ist bei den meisten ermittelten Peakpotentialen E_{p4} von einer größeren Ungenauigkeit auszugehen. Außerdem trat das Peakpaar 3/4 nur bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v auf. Aus diesen Gründen konnten nur eine begrenzte Anzahl cyclischer Voltammogramme aufgezeichnet werden, auf denen die Peaks 3 und 4 komplett auswertbar waren. Alle gewonnenen Daten sind am Ende dieses Abschnitts in Tabelle 10 zu finden, wobei fehlerbehaftete Werte hervorgehoben wurden. Eines der komplett auswertbaren cyclischen Voltammogramme ist in Abbildung 18 zu sehen (Wiederholung von Abbildung 7).

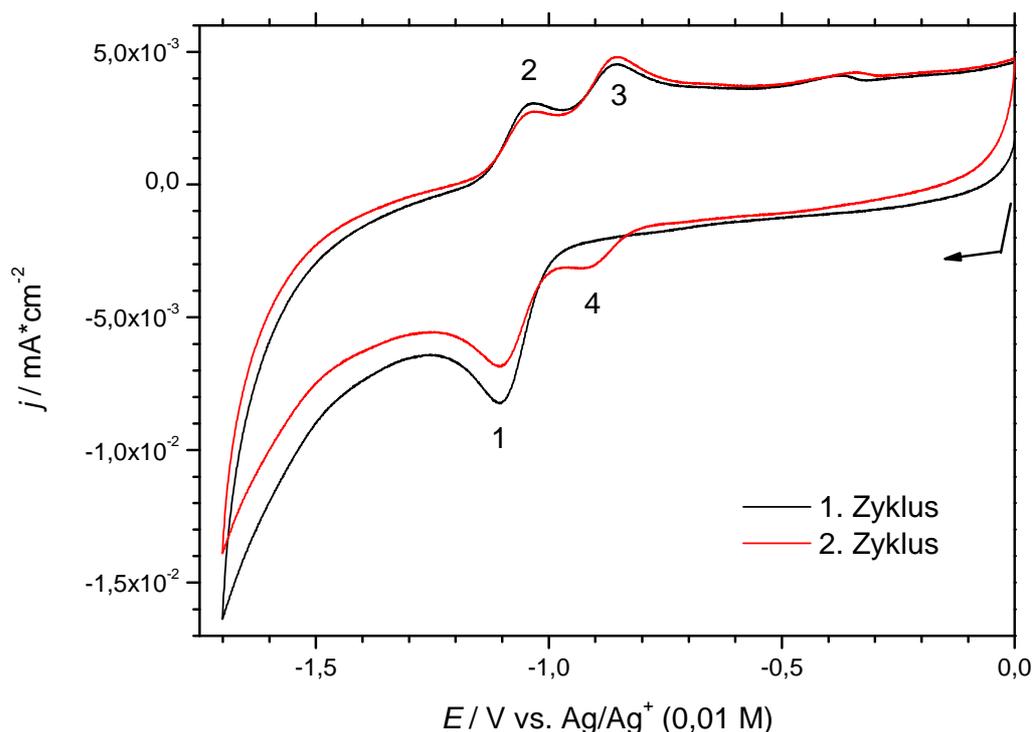


Abbildung 18: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $v = 0,02$ Vs^{-1} , $T = 25^\circ C$.

Wegen der wenigen vorhandenen Daten und möglicherweise unterschiedlichen iR -Abfälle, wurden in den folgenden Auswertungen, Zwecks besserer Vergleichbarkeit, teilweise nur Daten von aufeinanderfolgenden Messungen einzelner Versuchsreihen verglichen.

In Abbildung 19 ist ein cyclisches Voltammogramm bei $v = 0,1$ Vs^{-1} zu sehen. Bei weiterem Erhöhen von v auf 1 Vs^{-1} (Abbildung 20) verschwindet das Peakpaar 3/4 komplett. Gleichzeitig mit v nimmt das Peakstromverhältnis von Peakpaar 1/2 von 0,39 auf 0,86 zu.

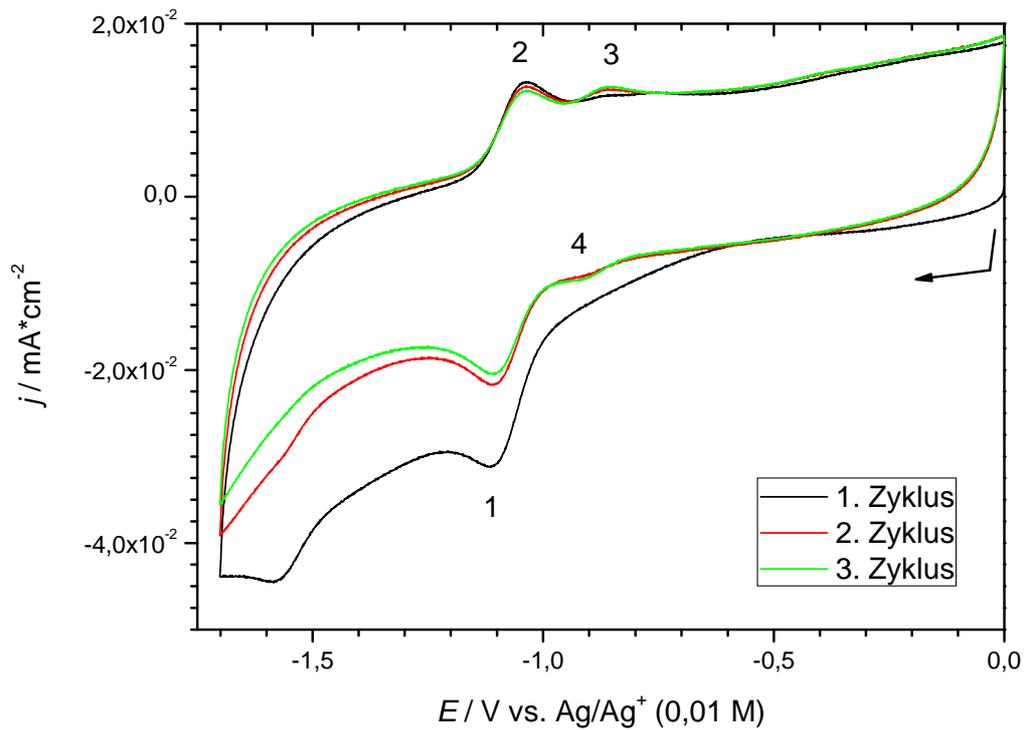


Abbildung 19: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1$ Vs $^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

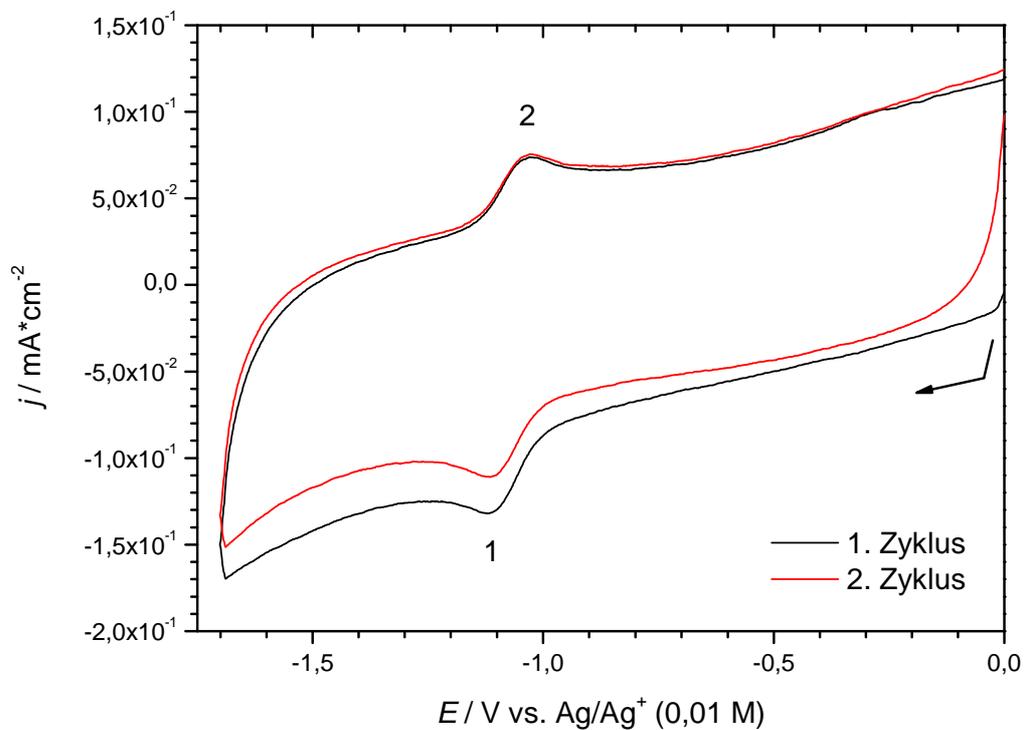


Abbildung 20: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert, Wiederholung von Abbildung 8) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 1$ Vs $^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Dieses Verschwinden des Peakpaares 3/4 bei zunehmender ν legt folgenden Sachverhalt nahe: die oxidierte Spezies in Peak 3 ist Produkt der Folgereaktion in Peak 1. In Abbildung 18 sind noch beide Peakpaare zu sehen. Wird nun aber ν erhöht (Abbildung 20), so wird der Zeitraum bis zum Erreichen von Peak 3 kleiner. Es kann somit nach Gleichung 11 weniger oxidierbare Spezies gebildet werden und Peak 3 verschwindet. Da in Peak 3 die elektroaktive Spezies zur Rückreduktion in 4 nicht produziert wurde, verschwindet auch Peak 4. In Abbildung 21 ist ein weiteres Indiz für diesen Sachverhalt zu sehen: Im 2. und im 3. Zyklus wird Peak 3 größer, während die Peakströme des Peakpaares 1/2 abnehmen. D.h. es muss im 2. und im 3. Zyklus an der Elektrodenoberfläche wieder zusätzlich die unter 3 oxidierbare Spezies entstanden sein. Die in Peak 3 elektroaktive Spezies ist also ein **Folgeprodukt aus Gleichung 11**.

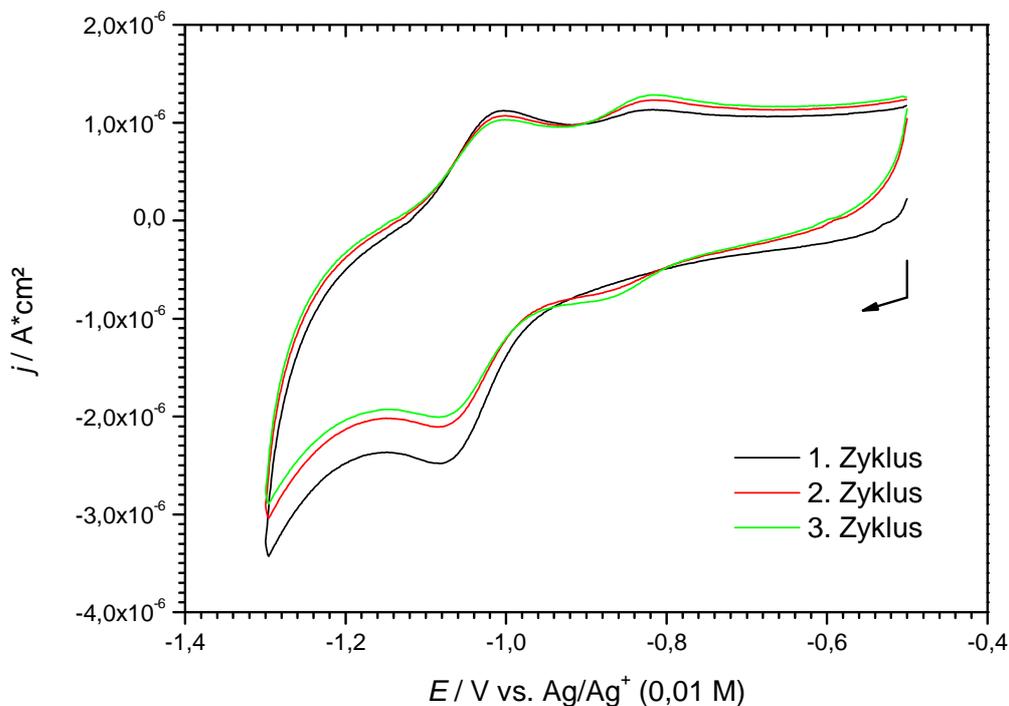


Abbildung 21: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimPF_6$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,02$ Vs $^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Die ermittelten Peakpotentiale für das Peakpaar 3/4 bei 25°C sind in Tabelle 9 zu sehen. Die Werte für E_{p4} sind aufgrund der Stufenform der meisten Peaks nur als Näherung anzusehen.

Für Peak 3 wird bei den gezeigten ν ein konstantes Peakpotential festgestellt, was für E_{p3} auf ein gleiches elektrochemisches Verhalten bei den gezeigten ν schließen lässt.

Tabelle 9: Peakpotentiale der Peaks 3 und 4 bei verschiedenen ν , 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $T = 25^\circ C$.

$\nu / V s^{-1}$	0,02	0,1
E_{p3} / V	-0,857 \pm 0,003	-0,857 \pm 0,003
E_{p4} / V	-0,911 \pm 0,008	-0,930

Tabelle 10: Potentiale und Peakströme des Peakpaares 3/4 bei verschiedenen Temperaturen T , Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ν und Elektrolyten, an Glaskohlenstoffelektroden ($d = 3$ mm), die Potentiale E beziehen sich auf Ag/Ag^+ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 , E_p ... Peakpotential, ΔE_p ... Peakpotentialdifferenz, $E^{0'}$... Formalpotential (Mittelwert aus den Peakpotentialen), $|E_p - E_{p/2}|$... Halbpeakbreite, aufgrund der Stufenform von Peak 4 sind die roten Werte als weniger zuverlässig anzusehen. Das Umschaltpotential E_λ lag für die Messungen mit $BmimPF_6$ bei -1,25 V, mit $BmimBF_4$ lag es bei -1,7 V.

$T / ^\circ C$	$\nu / V s^{-1}$	Elektrolyt	E_{p4} / V	E_{p3} / V	$\Delta E_p / V$	$E^{0'} / V$	i_{p4} / A	$ E_p - E_{p/2} / mV$
25	0,02	$BmimBF_4$	-0,920	-0,859	0,062	-0,890	-9,9E-08	54
25	0,02	$BmimBF_4$	-0,907	-0,854	0,053	-0,880	-1,0E-07	-
25	0,02	$BmimBF_4$	-0,907	-0,859	0,048	-0,883	-1,1E-07	-
25	0,1	$BmimBF_4$	-0,930	-0,859	0,071	-0,894	-1,0E-07	-
25	0,1	$BmimBF_4$	-	-0,859	-	-	-9,8E-08	-
25	0,1	$BmimBF_4$	-	-0,853	-	-	-1,4E-07	-
25	0,1	$BmimBF_4$	-	-0,857	-	-	-1,1E-07	-
25	0,02	$BmimPF_6$	-0,885	-0,817	0,068	-0,851	-1,1E-08	-
25	0,02	$BmimPF_6$	-0,885	-0,812	0,073	-0,848	-1,9E-08	-
45	0,02	$BmimPF_6$	-0,900	-0,829	0,071	-0,865	-5,1E-08	-
45	0,1	$BmimPF_6$	-0,907	-0,830	0,077	-0,869	-8,9E-08	-
65	0,02	$BmimPF_6$	-0,911	-0,843	0,069	-0,877	-8,9E-08	-
65	0,1	$BmimPF_6$	-0,917	-0,840	0,078	-0,878	-2,1E-07	62
65	0,1	$BmimPF_6$	-0,915	-0,838	0,078	-0,876	-1,9E-07	61

4.4.1.2 Peakpotentialdifferenz ΔE_p

Bei 25 °C kann aufgrund der häufigen Stufenform von Peak 4 nur eine gut auswertbare Peakpotentialdifferenz angegeben werden, und zwar jene aus der Messung in Abbildung 18. Hier beträgt ΔE_p bei $\nu = 0,02 V s^{-1}$ gleich 62 mV. Die Referenzsubstanz Cobaltocenium/Cobaltocen zeigte in derselben Versuchsreihe bei gleichem ν eine dementsprechende Peakpotentialdifferenz, somit liegt für das Peakpaar 3/4 ein **Einelektronenaustausch** vor.

Das **Formalpotential** für das Peakpaar 3/4 wird auch aus dieser einen zuverlässig auswertbaren Messung festgelegt: $E^{0'}$ beträgt somit (bei 25 °C) -0,890 V vs. Ag/Ag^+ (0,01 M).

4.4.1.3 Halbpeakbreite $|E_p - E_{p/2}|$

Wegen des vorgelagerten Peaks 2 konnten für Peak 3 kein Grundstrom und somit auch kein Peakstrom bestimmt werden. Daher lässt sich für Peak 3 auch die Halbpeakbreite nicht bestimmen.

Bei Peak 4 hingegen ist der Peakstrom bestimmbar, jedoch lässt sich hier das Peakpotential nicht zuverlässig bestimmen (Stufenform).

Wiederum ist der einzig bestimmbare Wert jener aus der Messung in Abbildung 18. Bei $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ beträgt die Halbpeakbreite somit 54 mV. Dies spricht für einen **elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer** bei $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

4.4.1.4 Peakstrom 4

Wie im vorherigen Abschnitt bereits besprochen, kann der Peakstrom i_{p3} nicht ermittelt werden und somit auch kein Peakstromverhältnis für 3/4.

Der Peakstrom von 4 ist aufgrund der Ablesbarkeit des Grundstromes aus dem 2. Zyklus (siehe Abbildung 18) bestimmbar. Durch die breiten Peaks ändert sich der Peakstrom in der Peakspitze kaum und daher ist ein ungenaues Peakpotential auch nicht problematisch. Die ermittelten Peakströme für 4 sind in Tabelle 11 zu sehen.

Tabelle 11: Kathodischer Peakstrom i_{p4} bei verschiedenen ν , $T = 25 \text{ °C}$, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 .

$\nu / \text{V s}^{-1}$	0,02		0,1	
i_{p4} / A	-1,0E-07	$\pm 0,4\text{E-}08$	-1,1E-07	$\pm 0,2\text{E-}07$

4.4.1.5 Peakstromverhältnis 3/4

Aufgrund der Unbestimmbarkeit von i_{p3} kann kein Peakstromverhältnis ermittelt werden.

Wenn in den cyclisch voltammetrischen Untersuchungen im ersten Zyklus Peak 3 zu sehen war, war im 2. Zyklus stets auch immer Peak 4 zu erkennen. Es kann daher wenigstens gesagt werden, dass die Elektrodenreaktion **chemisch reversibel** ist.

4.4.2 Temperaturvariation

4.4.2.1 Peakpotentiale E_{p3}, E_{p4}

Tabelle 12: Peakpotentiale und Peakpotentialdifferenzen der Peaks 3 und 4 bei verschiedenen Temperaturen und ν , 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$).

$\nu / \text{V s}^{-1}$	0,02			0,1	
	25	45	65	45	65
E_{p3} / V	-0,815	-0,829	-0,843	-0,830	-0,839
E_{p4} / V	-0,885	-0,900	-0,911	-0,907	-0,916
$\Delta E_p / \text{V}$	0,070	0,071	0,069	0,077	0,078

Aus Tabelle 12 ist mit zunehmender Temperatur für $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ eine gleich starke Verschiebung aller Peakpotentiale zu negativeren Potentialen zu erkennen, da ΔE_p etwa gleich bleibt. Für $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ ist auch eine gleich starke Verschiebung aller Peakpotentiale zu negativeren Potentialen bei zunehmender Temperatur zu beobachten. Diese gleichmäßige Verschiebung beider Peakpotentiale mit der Temperatur kann durch eine Verschiebung des Potentials der Referenzelektrode erklärt werden.

4.4.2.2 Peakpotentialdifferenz ΔE_p

Es konnten bei 45 °C und 65 °C einige einzelne Peakpotentialdifferenzen für $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ und $0,1 \text{ V s}^{-1}$ aufgezeichnet werden. Dabei sind wegen des häufig stufenförmigen Peaks 4 nur zwei zuverlässig, alle Werte sind in Tabelle 10 zu sehen.

4.4.2.3 Peakstrom 4

Die Peakströme von 3 können aufgrund der Unbestimmtheit des Grundstromes durch den vorgelagerten Peak 2 nicht bestimmt werden.

Die Werte für i_{p4} bei $T > 25 \text{ °C}$ sind in Tabelle 10 zu finden. Dabei fällt auf, dass bei den Messungen in BmimPF₆ die Peakströme eine Zehnerpotenz kleiner sind als bei denen in BmimBF₄. Dies liegt am negativeren Umschaltpotential bei den Messungen in BmimBF₄. Da die oxidierte Spezies in 3 aus einer Folgereaktion in Peak 1 entsteht, kann bei einem negativeren Umschaltpotential mehr Spezies für die Oxidation in Peak 3 entstehen. Somit ist auch mehr elektroaktive Spezies für die Reduktion in Peak 4 vorhanden. i_{p4} wird also mit negativerem Umschaltpotential größer.

4.4.2.4 Peakstromverhältnis 3/4

Aufgrund der Unbestimmbarkeit von i_{p3} kann kein Peakstromverhältnis ermittelt werden.

In den cyclisch voltammetrischen Untersuchungen war beim Auftreten von Peak 3 im ersten Zyklus im zweiten Zyklus stets auch immer Peak 4 zu erkennen. Daher kann gesagt werden, dass die Elektrodenreaktion **chemisch reversibel** ist.

4.5 Spektroelektrochemische Untersuchungen

4.5.1 UV-Vis-Spektroelektrochemie

Für die Identität der unter Peak 3 involvierten Spezies kommt nur ein Produkt der Folgereaktion von $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ in Frage, wie in Abschnitt 4.4.1.1 festgestellt wurde.

Bei der Suche nach der Identität der unbekanntenen Spezies unter Peak 3 wurden spektroelektrochemische Methoden (SEC) angewendet. Hierbei wurden die UV-Vis-Spektroskopie und die cyclische Voltammetrie bzw. die Chronoamperometrie simultan betrieben. Experimentelle Details sind in Abschnitt 3 zu finden. Bei der Reduktion von K_2ReCl_6 wurde dabei die Spektren in Abbildung 22 gefunden.

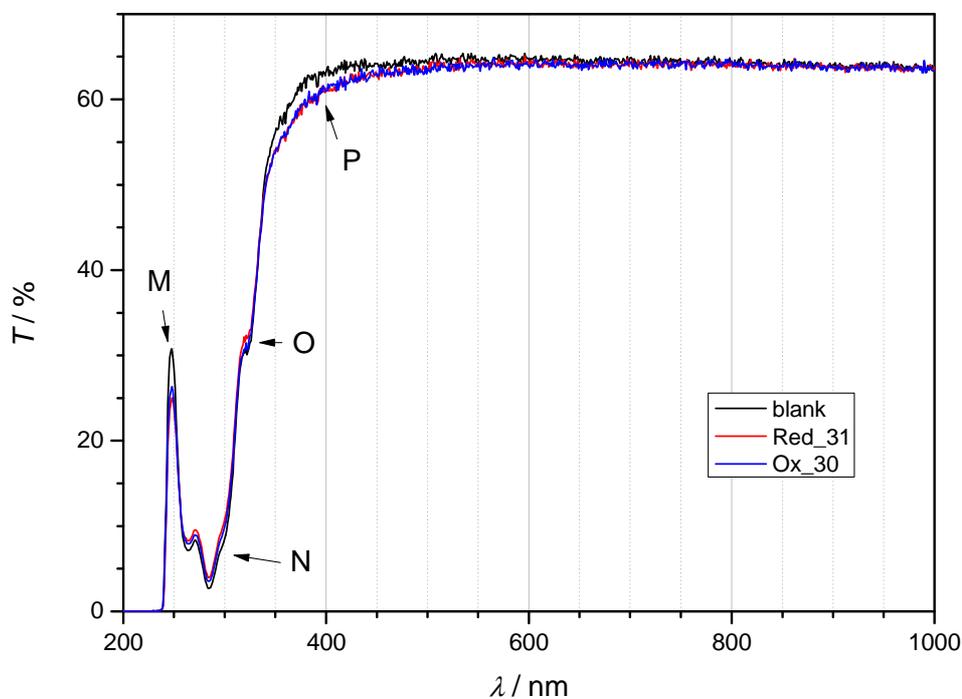


Abbildung 22: UV-Vis-Spektren während der Chronoamperometrie, 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 , WE = CE = Pt, RE = Ag/AgCl, $T = 25^\circ\text{C}$, T ... Transmission, λ ... Wellenlänge, Red_31 ... 31 Minuten reduzieren bei $E = -1,170\text{ V}$ vs. Ag/Ag $^+$ (0,01 M), Ox_30 ... 30 Minuten oxidieren bei $E = -0,760\text{ V}$.

Beim Versuch in Abbildung 22 wurde vor der Reduktion das Spektrum „blank“ vermessen, was der über lange Zeit stabilen Absorption der Ausgangsspezies K_2ReCl_6 entspricht (siehe Abschnitt 4.1). Dann wurde bei einem Potential $E = -1,170\text{ V}$ vs. Ag/Ag $^+$ (0,01 M) reduziert. Am Ende der Reduktion, nach 31 Minuten am Reduktionspotential, wurde das Spektrum „Red_31“ vermessen. Dann wurde bei einem Potential $E = -0,760\text{ V}$ oxidiert. Am Ende der Oxidation, in deren 30. Minute, wurde das Spektrum „Ox_30“ aufgezeichnet. Das Spektrum hat sich während dem Versuch in den Punkten M

(250 nm), N (300 nm), O (320 nm) und P (375 nm) verändert, die Veränderungen sind in Abbildung 23 deutlicher zu sehen, welche denselben Versuch zeigt. Hier wurde von jedem Spektrum das Spektrum der Ausgangssubstanz „blank“ abgezogen, um auch kleine Veränderungen sichtbar zu machen. Die mit „Red_“ bezeichneten Kurven beziehen sich auf die anfängliche Reduktion, die Zahlen beziehen sich auf die Minute der Reduktion oder Oxidation, in der das Spektrum aufgezeichnet wurde.

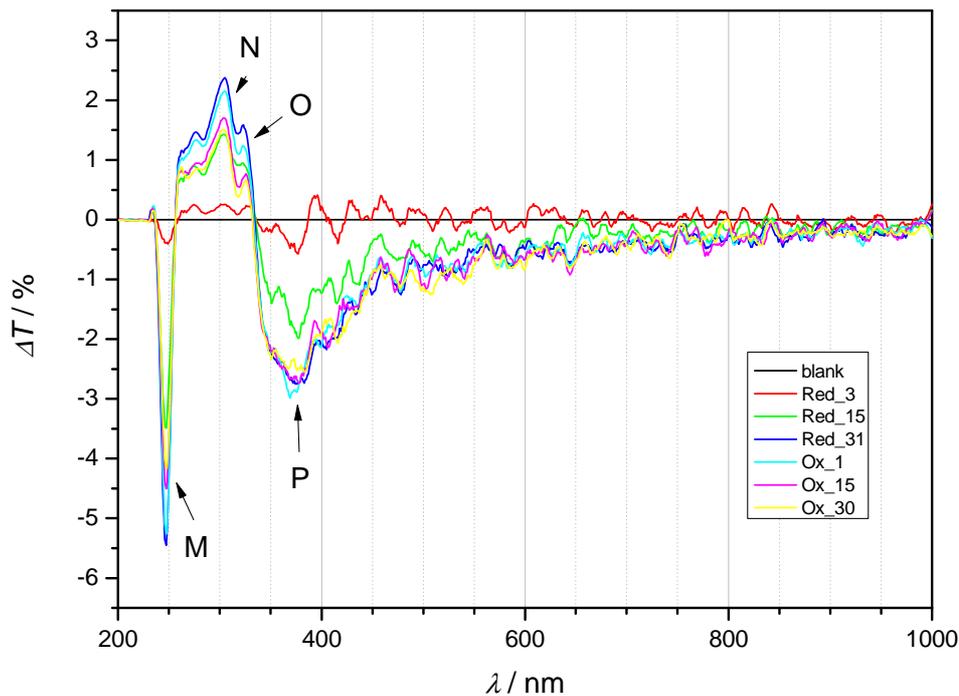
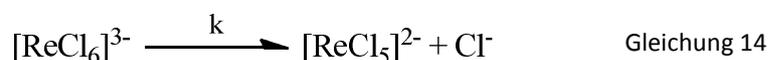


Abbildung 23: Differenz-Diagramm von UV-Vis-Spektren, Chronoamperometrie, 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 , WE = CE = Pt, RE = Ag/AgCl, $T = 25^\circ\text{C}$, ΔT ... Transmissionsdifferenz, λ ... Wellenlänge, genaue Beschreibung siehe anliegenden Text.

Bei M wächst die Absorption bei der Reduktion und sinkt wieder mit der Oxidation. Bei P steigt die Absorption bei der Reduktion interessanterweise an und sinkt bei der Oxidation nicht mehr ab. Die Bande bei M ergibt sich wahrscheinlich nur aus der bei dieser Wellenlänge beginnenden Intransparenz des Elektrolyten. Alle Veränderungen zum Ausgangsspektrum spielen sich im Bereich weniger Prozent Transmission ab. Trotz der halbstündigen Reduktion sind keine neuen Peaks aufgetaucht. Bei einer halbstündigen Reduktion sollte die Konzentration von gebildeten Spezies groß genug werden, um sie mittels UV-Vis-Spektroskopie feststellen zu können.

Eine Auflistung der spektroskopischen Eigenschaften von potentiellen Rhenium-Chlor-Verbindungen haben Handrogiannis et al. zusammengestellt [10]. Da in den Versuchen oberhalb einer Wellenlänge von 500 nm keinerlei Absorptionsbanden gefunden wurden, konnten sämtliche bekannte, mehrkernige Rheniumverbindungen für die gesuchte Spezies ausgeschlossen werden.

Brown et al. [13] haben für die chemische Folgereaktion von $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ eine Chloridabspaltung zu $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ vorgeschlagen. Sie haben dabei, wie in der vorliegenden Arbeit, in aprotischen Elektrolyten bei Raumtemperatur gearbeitet. Es soll hier deshalb auch von dieser Folgereaktion zum fünffach koordinierten Pentachlororhenat ausgegangen werden (Gleichung 14).



Da die Peaks 2 und 3 sich auf der Potentialachse nahe stehen, ist von einer strukturellen Ähnlichkeit der involvierten Spezies auszugehen. Im Rückscan (Oxidation) wird die Spezies bei Peak 3 erst nach der Spezies in Peak 2 oxidiert. Dies bedeutet, dass die Spezies bei 3 schwerer zu oxidieren ist, als jene bei Peak 2. Die Spezies $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ wäre demnach ein guter Kandidat für Peak 3, da sie aufgrund der geringeren negativen Ladung schwerer zu oxidieren wäre (entziehen eines Elektrons), als $[\text{ReCl}_6]^{3-}$. Außerdem ist $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ der Verbindung $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ strukturell ähnlich. Aus diesen Gründen wird für die elektroaktive Spezies unter Peak 3 die Spezies $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ vorgeschlagen. Für das Peakpaar 3/4 kann hieraus der Elektronenaustausch in Gleichung 15 angegeben werden.



Die Re(IV)-Verbindung $[\text{ReCl}_5]^-$ passt als Spezies für Peak 4 auch gut ins Bild. Da $[\text{ReCl}_5]^-$ weniger negativ geladen ist als $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, ist sie auch leichter zu reduzieren als $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ und wird somit vor der Verbindung $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ reduziert (Reduktionspeak 4 tritt vor 1 auf). Ebenfalls ist die strukturelle Ähnlichkeit bei naheliegenden Peakpotentials vorhanden.

4.5.2 ESR-Spektroelektrochemie

Mithilfe spezieller elektrochemischer Zellen ist es auch möglich in-situ-Elektronenspinresonanz zu betreiben.

Ziel war es mittels in-situ-ESR Informationen über die in den Redoxprozessen involvierten Re-Spezies zu sammeln. Nachdem aber bei Raumtemperatur, als auch bei 77 K (flüssiger Stickstoff), keine ESR-Aktivität in der Ausgangslösung (1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4) zu finden war, wurden die Untersuchungen mittels ESR eingestellt.

4.6 Überblick Mechanismen

In Abbildung 24 ist ein Überblick über die bisher gefundenen Mechanismen zu sehen, sie bilden zusammen einen ECE-Mechanismus. Während der Redoxprozesse liegen in der Diffusionsschicht vor der Elektrodenoberfläche die verschiedenen Spezies nebeneinander vor. Es kann dabei zwischen den verschiedenen Spezies in Lösung zum homogenen Elektronenaustausch kommen (engl. solution electron-transfer, SET [22]). Die durch SET ablaufende Reaktion ist in Gleichung 16 zu sehen.

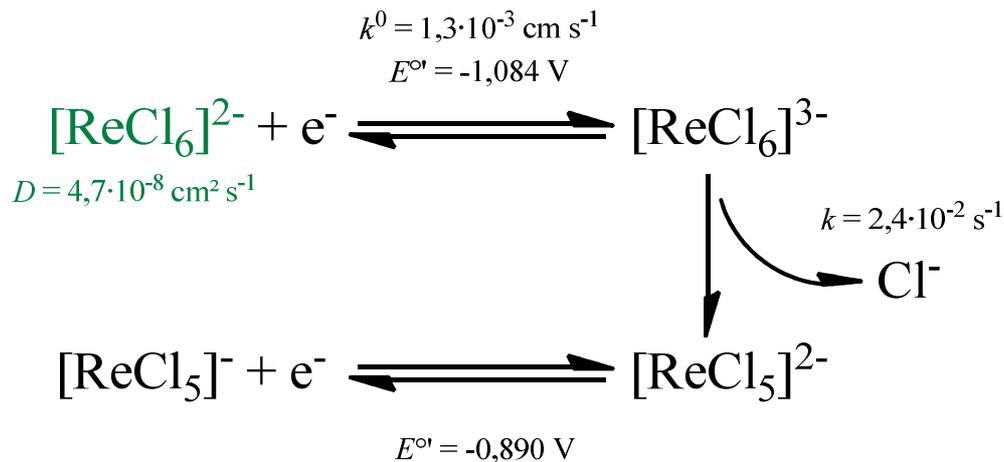
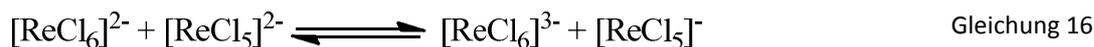


Abbildung 24: ECE-Mechanismus, V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M), die grün markierte Spezies ist die Ausgangssubstanz.



Die Gleichgewichtskonstante des SET ist durch die Formalpotentiale der Redoxpaare festgelegt. Aufgrund der irreversiblen Folgereaktion zur Spezies $[\text{ReCl}_5]^{2-}$, liegt das Gleichgewicht des homogenen Ladungsaustauschs in Gleichung 16 beim Hinscan ganz auf der linken Seite. Erst im Rückscan, sobald $[\text{ReCl}_5]^-$ entsteht, wird der SET wirksam.

4.7 Zugabe von Chloridionen

Um den vorgeschlagenen ECE-Mechanismus in Abbildung 24 zu überprüfen, wurden weitere Untersuchungen angestellt.

In einem Versuch wurden zur K_2ReCl_6 -Lösung Chloridionen in der Form von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BmimCl) zugegeben, um dann die Veränderungen im elektrochemischen Verhalten zu beobachten. Um den Elektrolyten möglichst wenig zu verändern, wurde das 1-Butyl-3-

methylimidazolium-Kation (Bmim) ausgewählt. Die Zugabe vom festen getrocknetem BmimCl hat das Volumen des Elektrolyten und somit die Konzentrationsverhältnisse nicht verändert.

In Abbildung 25 ist ein cyclisches Voltammogramm (CV) mit den Peaks 1, 2, 3 und 4 zu sehen. Der Elektrolyt dieser Messung enthält bereits einen 10-fachen molaren Überschuss an Chloridionen gegenüber K_2ReCl_6 .

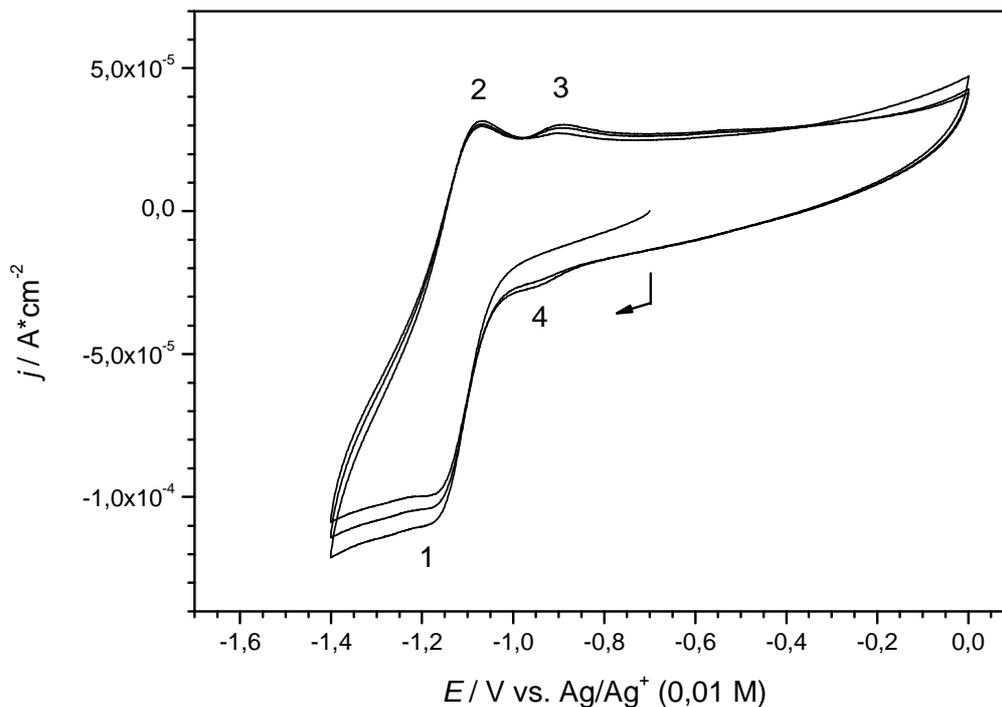


Abbildung 25: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 20 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, 3 Zyklen.

Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde dann weiteres BmimCl auf einen 100-fachen Überschuss zugegeben. Anschließend wurde wieder das gleiche CV aufgenommen, wie in der letzten Abbildung: die Peaks 3 und 4 waren verschwunden (Abbildung 26). Erklären lässt sich dies durch eine Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite von $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ (Gleichung 14), aufgrund der hohen Chloridkonzentration. Folglich wird die Reaktionsgeschwindigkeit k kleiner, sodass die produzierte Menge an $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ kleiner wird. Die Peaks 3 und 4 sind unter diesen Messbedingungen nicht mehr sichtbar. Da weniger $[\text{ReCl}_6]^{3-}$ abreagiert, nimmt das Peakstromverhältnis von 1/2 zu (Abbildung 28). Wird dieselbe Messung mit einem negativeren Umschaltpotential wiederholt (Abbildung 27), so ergibt sich mehr Zeit für die Bildung von $[\text{ReCl}_5]^{2-}$ und die Peaks 3 und 4 sind wieder sichtbar.

Die Zunahme von Peak 2 mit der Chloridionenkonzentration und das damit verbundene Verschwinden von 1/2 ist in Abbildung 28 nochmals dargestellt. Hier zeigt die schwarze Kurve den 5-

fachen molaren Überschuss an Chloridionen gegenüber K_2ReCl_6 , die rote den 10-fachen und die grüne Kurve den 100-fachen Überschuss.

Die elektrochemischen Messergebnisse unter Chloridionenzugabe unterstützen somit den vorgeschlagenen ECE-Mechanismus.

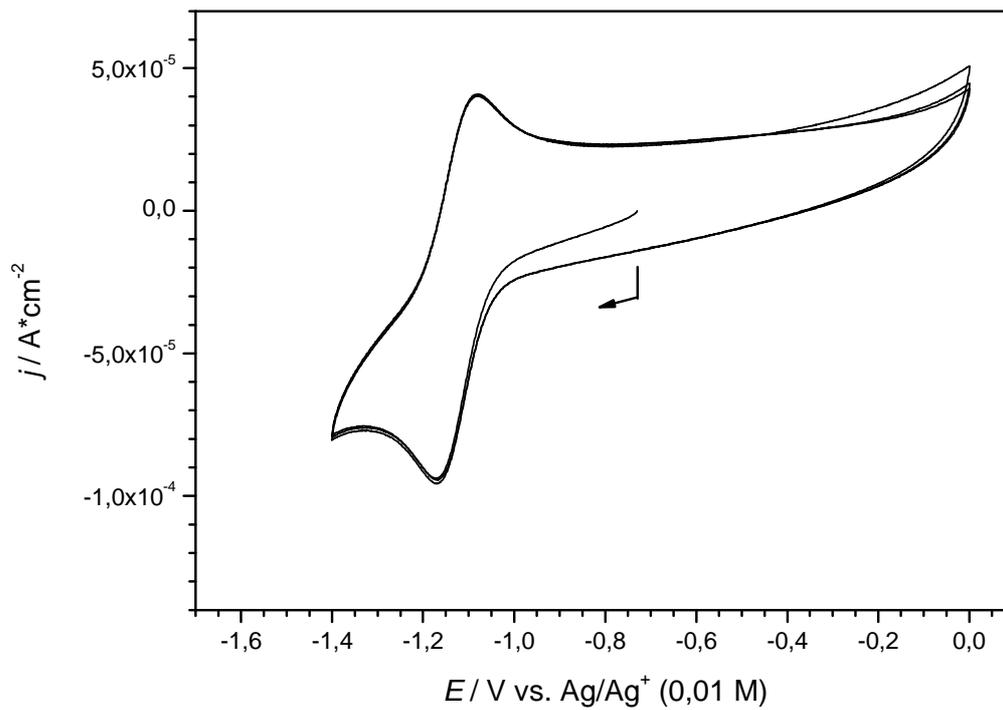


Abbildung 26: : Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 200 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, 3 Zyklen.

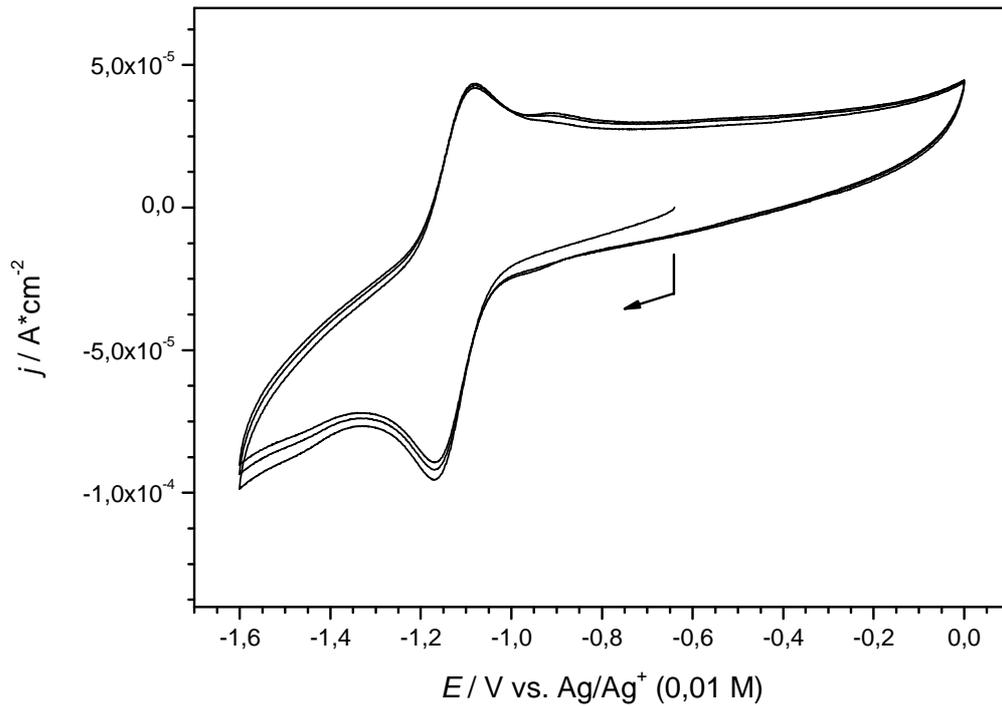


Abbildung 27: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 200 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 Zyklen.

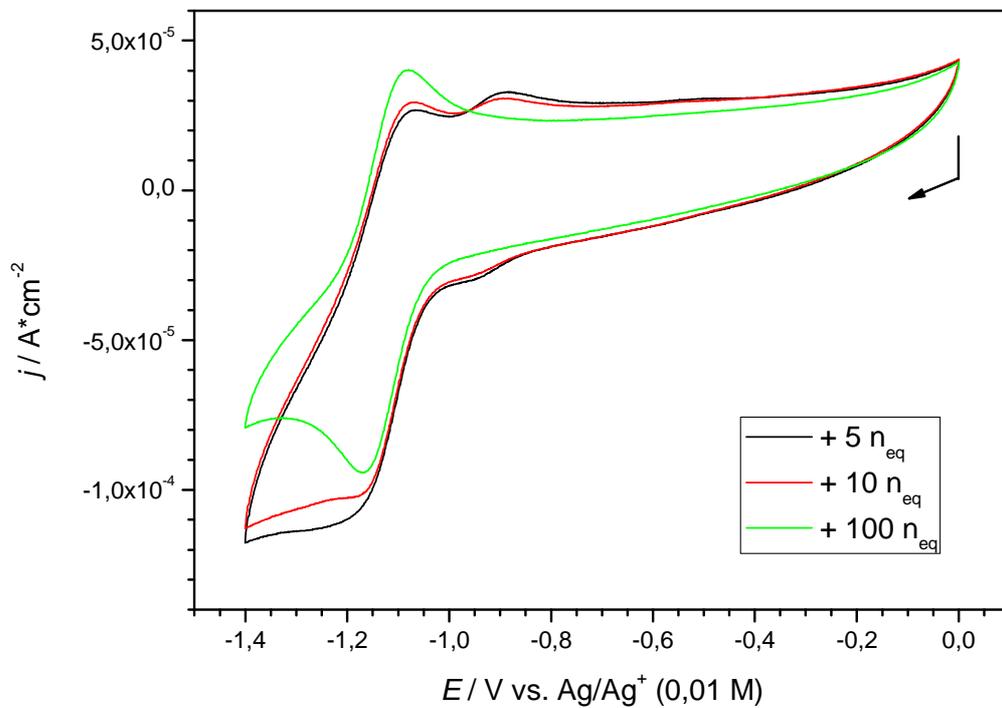


Abbildung 28: Cyclische Voltammogramme (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, die schwarze, rote und grüne

Kurve zeigt jeweils eine Messung mit 5-, 10- und 100-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 , es ist jeweils der 3. Zyklus gezeigt.

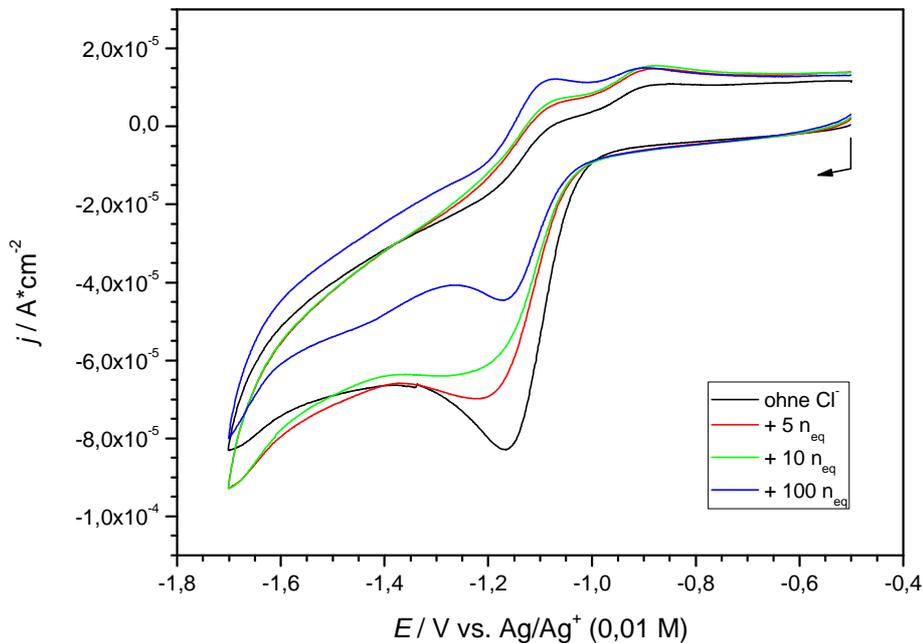


Abbildung 29: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, die rote, grüne und blaue Kurve zeigt jeweils eine Messung mit 5-, 10- und 100-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 (Tabelle 13).

In Abbildung 29 sind cyclische Voltammogramme mit unterschiedlichen Cl^- -Zugaben zum Elektrolyten sichtbar, die elektrochemischen Eigenschaften der Peaks sind in Tabelle 13 zu finden. Bei einer Zugabe von einem 5-fachen molaren Überschuss an Cl^- gegenüber K_2ReCl_6 (schwarze und rote Kurve) fällt der Peakstrom von A um 23 % ab, bei einem 10-fachen Überschuss um 32 % und bei 100-fachem Überschuss um 55 %. Laut Theorie dürfte es aber bei einem Übergang vom E_rC_r -Mechanismus zu einem E_r -Mechanismus maximal einen Abfall von etwa 10 % geben [21 S.43]. Weitere Ausführungen dazu im nächsten Abschnitt.

Tabelle 13: Kathodische Peakstrom und -potential von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{eq}}(\text{Cl}^-)$... molarer Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 .

$n_{\text{eq}}(\text{Cl}^-) / \text{mol}$	i_{pc} / A	E_{pc} / V
-	5,3E-06	-1,169
5	4,1E-06	-1,219
10	3,6E-06	-1,293
100	2,4E-06	-1,172

4.8 Änderung der Viskosität durch Chloridionen

Zur weiteren Untersuchung der Abweichung des Peakstromes von der Theorie (Abbildung 29) wurde der Einfluss der Chloridzugabe auf die Viskosität des Elektrolyten untersucht.

Dazu wurde das Referenzredoxpaar Cobaltocenium/Cobaltocen herangezogen. Bei einer Temperatur von 25 °C wurden cyclische Voltammogramme des reversiblen Elektronentransfers von $[Cc]^{+/0}$ in $BmimBF_4$ aufgenommen. In mehreren Schritten wurden dann Chloridionen zum Elektrolyten zugegeben und jeweils wieder cyclische Voltammogramme aufgezeichnet. Die dadurch ermittelten elektrochemischen Eigenschaften sind in Tabelle 14 zu sehen, Abbildung 30 zeigt zwei CV's dieser Messreihe. Die Verschiebung der Peakpotentiale ist über die Nernst-Gleichung zu erklären: da hier mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode gearbeitet wurde (Ag-Draht mit AgCl-Überzug), verändert sich mit der Chloridzugabe das Referenzelektrodenpotential zu negativeren Werten, deshalb werden die Peakpotentiale stets positiver.

Tabelle 14: Elektrochemische Eigenschaften von 4 mM Cc in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Platin, E vs. Ag/AgCl, $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25 \text{ °C}$, $n_{eq}(Cl^-)$... molarer Chloridionenüberschuss gegenüber Cc, i_{pcm} ... Mittelwert aus i_{pc} .

$n_{eq}(Cl^-) / \text{mol}$	i_{pc} / A	i_{pcm} / A	i_{pa} / A	i_{pa} / i_{pc}	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$\Delta E_p / \text{V}$
-	-7,8E-05	-7,7E-05	6,9E-05	0,89	-1,012	-0,947	0,064
-	-7,7E-05		7,0E-05	0,91	-1,011	-0,946	0,065
5	-7,4E-05	-7,4E-05	7,1E-05	0,96	-0,942	-0,878	0,064
5	-7,4E-05		7,1E-05	0,96	-0,942	-0,878	0,064
10	-7,6E-05	-7,5E-05	7,3E-05	0,95	-0,938	-0,865	0,072
10	-7,4E-05		7,2E-05	0,97	-0,934	-0,865	0,069
100	-6,6E-05	-6,5E-05	6,3E-05	0,96	-0,916	-0,844	0,071
100	-6,4E-05		6,1E-05	0,96	-0,907	-0,838	0,069

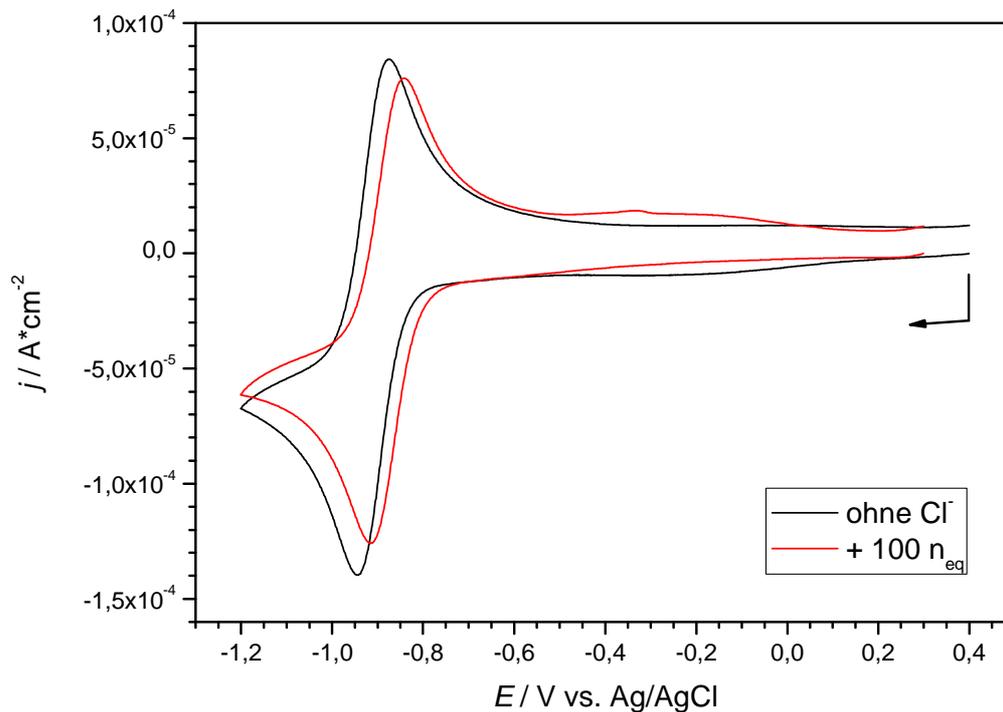


Abbildung 30: Cyclische Voltammogramme (nicht grundstromkorrigiert) von 4 mM Cc in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Platin, $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, RE = Ag/AgCl, die rote Kurve zeigt eine Messung mit 10-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber Cc.

Bei einer Zugabe von einem 5- und einem 10-fachen molaren Überschuss an BmimCl gegenüber Cc verkleinert sich der Peakstrom nur um etwa 3 % (siehe Mittelwerte der Peakströme bei der jeweiligen Zugabe), bei einem 100-fachen Überschuss sinkt der Peakstrom um 16 % ab.

Dieses Verhalten lässt sich durch eine Erhöhung der Viskosität des Elektrolyten durch Zugabe von BmimCl erklären. Die Erhöhung der Viskosität führt zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Cc und somit zu einem geringeren Peakstrom (siehe Gleichung 7).

Der Effekt der Viskositätszunahme auf den Peakstrom ist bei 5- und 10-fachem Überschuss an BmimCl etwa gleich groß. Bei der Hexachlororhenatreduktion in Abbildung 29 fällt der Peakstrom zwischen 5- und 10-fachem Überschuss aber nochmals deutlich ab. Die Verringerung des Peakstromes beträgt dort auf den chloridfreien Fall 23 % und 32 %. Hier überlagert die Peakstromverringerng des EC-Mechanismus die Peakstromverringerng durch die Viskositätsveränderung. Der große Unterschied in den Peakströmen zwischen 5- und 10-fachem Überschuss in Abbildung 29 muss aber vom EC-Mechanismus kommen, da die Viskositätszunahme zwischen 5- und 10-fachem Überschuss keinen so großen Unterschied macht. Diese abnehmende Tendenz des Peakstromes bei abnehmender Folgereaktionsgeschwindigkeit k deutet auf eine **irreversible Folgereaktion** bei Peak 1 hin (siehe Tabelle 7).

Die starke Abnahme der Peakströme gegenüber der Theorie in Abbildung 29 wird somit durch einen kumulativen Effekt aus EC-Mechanismus und Viskositätsveränderung erklärt.

4.9 Simulation

Der in Abbildung 24 gezeigte ECE-Mechanismus wurde zur Überprüfung mittels der Software DigiSim simuliert.

Üblicherweise wird eine Simulation durch die Eingabe von grundstromkorrigierten Serien von Messkurven bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten, Konzentrationen und Temperaturen angepasst bzw. gefittet. Aus so einer Anpassung können dann fehlende elektrochemische Kennwerte des Redoxsystems ermittelt werden. In dieser Arbeit lagen aber nicht genügend Daten vor um diese Anpassung vorzunehmen. Die Analyse der Mechanismen in der vorliegenden Arbeit basiert auf einer relativ kleinen Datenmenge, zudem ist das vorliegende Redoxsystem sehr komplex (langsamer Elektronendurchtritt, EC-Mechanismus, SET). Um zu kontrollieren, ob der vorgeschlagene Mechanismus zumindest die Grundzüge des realen Verhaltens wiedergibt, wurde trotzdem eine Simulation durchgeführt.

In der Simulation werden der vorgeschlagene ECE-Mechanismus und die experimentell ermittelten Kennwerte (Formalpotentiale, Geschwindigkeitskonstanten, Diffusionskoeffizienten) eingegeben. Fehlende, zur Simulation nötige Kennwerte des Mechanismus wurden abgeschätzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass auch größere Veränderungen der abgeschätzten Kennwerte das elektrochemische Verhalten des Systems bei 25 °C nur geringfügig änderten. Die Parameter der Simulationen sind am Ende des Abschnitts in Tabelle 15 zu sehen. In Abbildung 31 ist eine Simulation vom cyclischen Voltammogramm aus Abbildung 32 (Wiederholung von Abbildung 18) zu sehen. Die beiden cyclischen Voltammogramme zeigen qualitativ dasselbe Verhalten. Die Simulation zeigt mit steigender Zyklenzahl auch die Abnahme der Peakströme von Peakpaar 1/2, und die Zunahme von i_{p3} und i_{p4} (Vergleiche Abbildung 21). Ebenfalls konnte der breite, beinahe stufenförmige Peak 4 in der Simulation wiedergefunden werden.

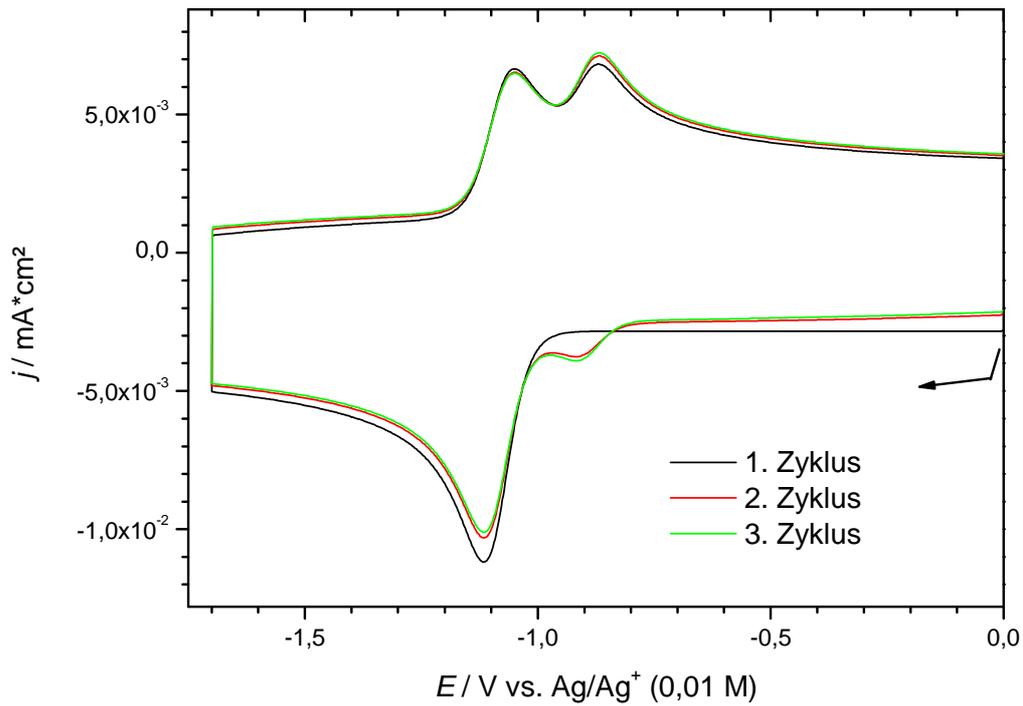


Abbildung 31: Mittels DIGISIM Software simuliertes cyclisches Voltammogramm, $c(A) = 1 \text{ mM}$ (Spezies A entspricht in den Versuchen der Substanz K_2ReCl_6), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, Elektrodendurchmesser $d = 3 \text{ mm}$.

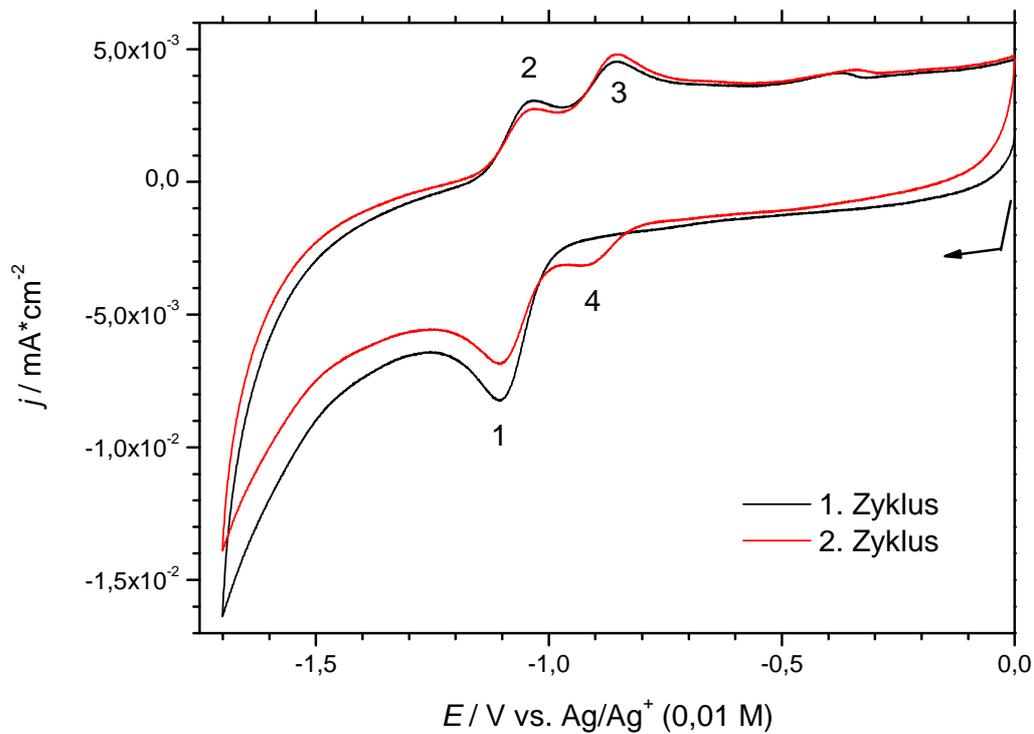


Abbildung 32: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von $1 \text{ mM K}_2\text{ReCl}_6$ in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3 \text{ mm}$), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

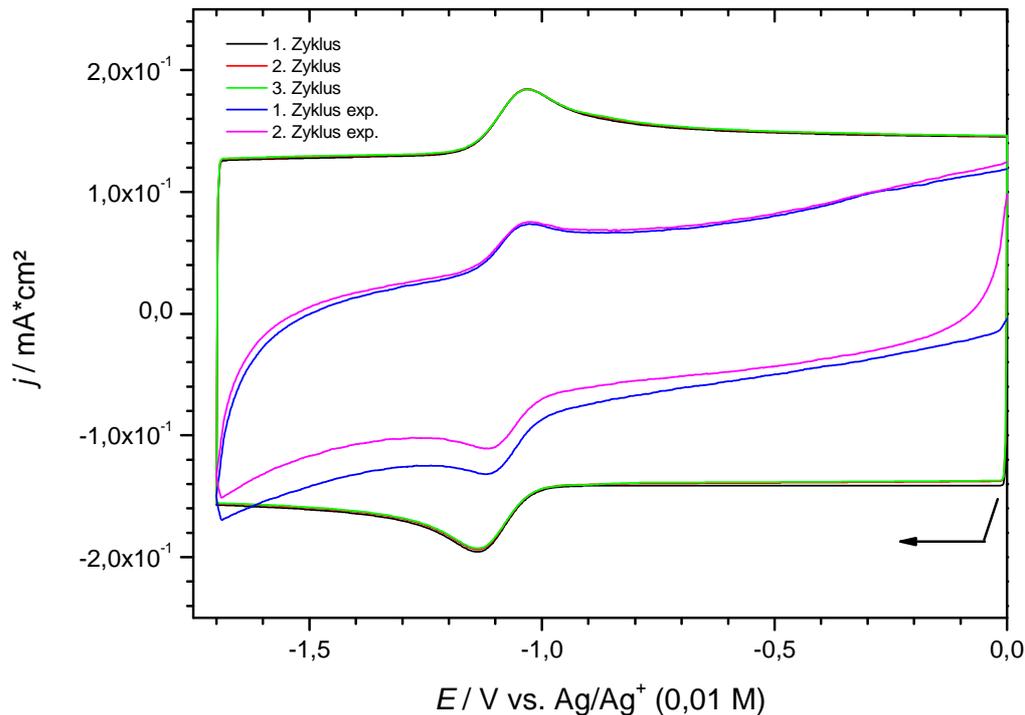


Abbildung 33: Mittels DIGISIM Software simuliertes cyclisches Voltammogramm und zum Vergleich ein experimentelles CV (Abbildung 20), $c(A) = 1 \text{ mM}$ (Spezies A entspricht in den Versuchen der Substanz K_2ReCl_6), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$, Elektrodendurchmesser $d = 3 \text{ mm}$.

Wie in den realen Versuchen, verschwindet bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ das Peakpaar 3/4, und das Peakstromverhältnis von Peakpaar 1/2 nimmt zu (Abbildung 33). In Abbildung 33 ist zum Vergleich auch ein experimentelles cyclisches Voltammogramm enthalten. Hier erkennt man, dass die abgeschätzte Doppelschichtkapazität der Simulation größer ist als die reale. In der Simulation bei $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ beträgt die Peakpotentialdifferenz 107 mV, in dieser ist auch der mitsimulierte iR -Abfall (unkompensierter Widerstand $100 \text{ }\Omega$) enthalten.

Durch die manuelle Variation der Geschwindigkeitskonstante des SET kann beobachtet werden, dass der SET erst im 2. und den folgenden Zyklen einen Einfluss auf das Aussehen der cyclischen Voltammogramme hat.

Bei Simulationen höherer Temperaturen, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ und $65 \text{ }^\circ\text{C}$, konnte das Verschwinden von Peakpaar 3/4 mit zunehmender ν auch gefunden werden. Jedoch nimmt i_{p2} nicht so stark ab wie in den Versuchen. i_{p2} sollte bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr vorhanden sein (Vergleiche Abbildung 17), in der Simulation ist es aber noch deutlich zu sehen. Daraufhin wurde erfolgreich eine manuelle Feinabstimmung von k und der Gleichgewichtskonstante K der Folgereaktion vorgenommen. Das cyclische Voltammogramm zeigte dann aber bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr das elektrochemische Verhalten des Versuchs. Eine bessere Ermittlung von k und K wäre daher der nächste Schritt. Außerdem ist die Geschwindigkeit des SET

nicht bekannt und es besteht auch die Möglichkeit eines Gleichgewichts zwischen $[\text{ReCl}_5]^-$ und $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ nach Gleichung 17.



Aus diesen Gründen wäre für eine bessere Simulation eine Anpassung mit grundstromkorrigierten Messkurven unumgänglich. Jedenfalls konnte mittels Simulation von Einzelmessungen das experimentelle elektrochemische Verhalten bei 25 °C wiedergegeben werden, was den vorgeschlagenen ECE-Mechanismus stützt.

Tabelle 15: Parameter der DigiSim-Simulation, für alle Substanzen wurde $D = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt, Anfangskonzentrationen: $c(\text{A}) = 1 \text{ mM}$; unkompensierter Widerstand $R_u = 100 \text{ } \Omega$, Doppelschichtkapazität $10 \text{ } \mu\text{F}$, planare Elektrodengeometrie, semi-infinite Diffusion. K_{eq} ... Gleichgewichtskonstante, k^f ... Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion;

Mechanismus	Parameter
A + e- = B	$E^{0r} = -1,084 \text{ V}$
	$\alpha = 0,5$
	$k^0 = 0,0013 \text{ cm s}^{-1}$
B = C	$K_{\text{eq}} = 2 \text{ mol L}^{-1}$
	$k^f = 0,024 \text{ s}^{-1}$
D + e- = C	$E^{0r} = -0,89 \text{ V}$
	$\alpha = 0,5$
	$k^0 = 10000 \text{ cm s}^{-1}$
A + C = B + D	$k^f = 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

5 Zusammenfassung

Die Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von Kaliumhexachlororhenat in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten war die Aufgabenstellung dieser Arbeit. Als Untersuchungsmethode wurde hauptsächlich die cyclische Voltammetrie angewendet.

Bei Untersuchungen in 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat wurden in den cyclischen Voltammogrammen zwei nahegelegene Peakpaare gefunden. Aus den Peakpotentialdifferenzen ΔE_p wurde bei beiden ein Einelektronenaustausch festgestellt. Die Formalpotentiale der Elektronenübergänge betragen -1,084 V und -0,890 V (V vs. Ag/Ag⁺ 0,01 M).

Bei ersterem Redoxpaar konnte aus den Peakpotentialdifferenzen ΔE_p und den Halbpeakbreiten die kinetische Limitierung des Elektronenaustausches gefunden werden. Der Beitrag des unkompensierten Lösungswiderstands zu ΔE_p wurde durch die gleichzeitige Messung des Standardredoxpaars Cobaltocenium/Cobaltocen abgeschätzt und rechnerisch eliminiert. Aus ΔE_p wurde die maximale Geschwindigkeitskonstante zu $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ermittelt. Aus den Peakströmen wurde der Diffusionskoeffizient der Ausgangsspezies zu $4,7 \cdot 10^{-8} \pm 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ errechnet.

In UV-Vis-spektroelektrochemischen Untersuchungen konnten mehrkernige Rhenium-Spezies für die Identität des zweiten Redoxpaares ausgeschlossen werden. Aus den elektrochemischen Versuchen bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und Temperaturen wird eine irreversible chemische Reaktion vorgeschlagen, durch die eine Spezies entsteht, die im zweiten Redoxpaar reversibel oxidiert und reduziert werden kann. Somit wird insgesamt ein ECE-Mechanismus postuliert, der in Abbildung 34 mit den elektrochemischen Kennwerten zu sehen ist.

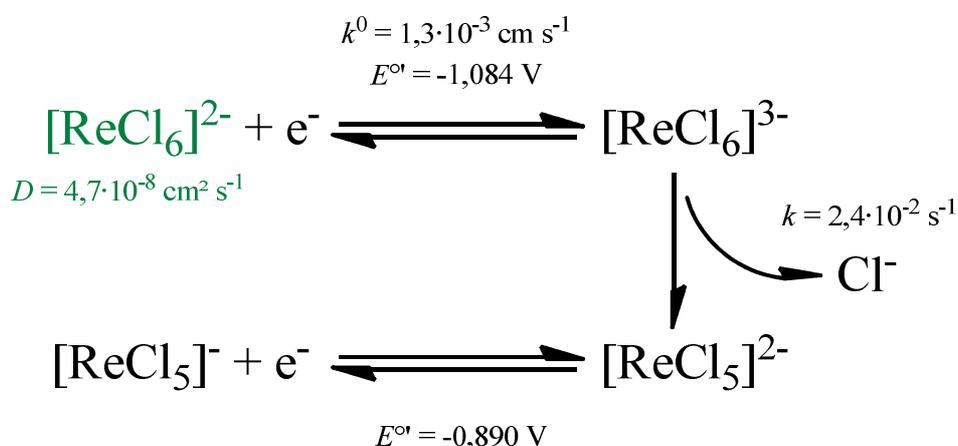
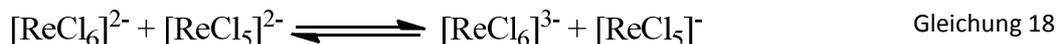


Abbildung 34: ECE-Mechanismus, V vs. Ag/Ag⁺ (0,01 M), die grün markierte Spezies ist die Ausgangssubstanz, Wiederholung von Abbildung 24.

Für diesen ECE-Mechanismus ist auch ein homogener Elektronenaustausch (SET) zu berücksichtigen (Gleichung 18). Die Gleichgewichtskonstante des SET ist durch die Formalpotentiale der Redoxpaare festgelegt.



Aus dem Peakstromverhältnis und der Zeit zwischen Formal- und Umschaltpotential wurde die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion zu $2,4 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Beim zweiten Peakpaar wurde bei allen Temperaturen chemische Reversibilität gefunden.

Durch die Zugabe eines 100-fachen Überschusses von Chloridionen zur Versuchslösung konnte die irreversible chemische Folgereaktion unterdrückt werden. Dieses Ergebnis bekräftigt den vorgeschlagenen ECE-Mechanismus.

In den Versuchen konnten die heterogene Geschwindigkeitskonstante des zweiten Redoxpaares, sowie die Geschwindigkeit des homogenen Elektronenaustausches, als auch die Gleichgewichtskonstante der chemischen Folgereaktion nicht bestimmt werden. Bei letzterer kann aber gesagt werden, dass aufgrund der Irreversibilität der Reaktion die Gleichgewichtskonstante größer als 1 sein muss.

In den Versuchen gab es große Schwierigkeiten mit einer Elektrolytencharge. Das bisher beschriebene elektrochemische Verhalten zeigte sich in einer Charge quantitativ verschieden, das zweite Redoxpaar trat wesentlich schwächer auf als üblich. Da Halogenidionen eine große Rolle in den beschriebenen elektrochemischen Prozessen spielen, wird als Ursache eine erhöhte Halogenidionenverunreinigung vermutet. Für die allgemein schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen werden daher auch unterschiedliche Halogenidionenverunreinigungen zwischen den Chargen vermutet.

Die schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen hat zu einer geringen Menge an auswertbaren Daten geführt, folglich konnte auch keine mit Messkurven gefittete Simulation durchgeführt werden. Daher war es auch nicht möglich die fehlenden elektrochemischen Kennwerte des Redoxsystems über die Simulation zu ermitteln. Durch Eingabe der aus den Messdaten ermittelten Kennwerte konnte aber eine Simulation durchgeführt werden, welche das experimentelle elektrochemische Verhalten bei 25 °C für verschiedene Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wiedergibt.

6 Anhang

6.1 Literatur

- [1] Georg Thieme Verlag KG. *Thieme RÖMPP Online*, <http://www.roempp.com/prod/>
- [2] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, 5. ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, pp. 670.
- [3] A. J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, 1st ed. **1974**.
- [4] www.metalprices.com
- [5] Arbeitsgruppe Pulvermetallurgie Forschungszentrum Jülich. *Pulvermetallurgie*, <http://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/DE/Leistungen/HerstellungsverfahrenGeraete/Pulvermetallurgie.html> **22. Juni 2011**.
- [6] V. Pointner, Dissertation, Technische Universität Graz, **2007**.
- [7] A. Affoune, J. Bouteillon, J. C. Poignet, *Proc. - Electrochem. Soc.* 90-17 (**1990**) 471-480.
- [8] S. A. Kuznetsov, A. B. Smirnov, A. N. Shchetkovsky, A. L. Etenko, *NATO ASI Ser., Ser. 3.* 53 (**1998**) 219-226.
- [9] D. A. Danilov, V. A. Volkovich, B. D. Vasin, D. E. Aleksandrov, I. B. Polovov, T. R. Griffiths, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 63 (**2008**) 371-376.
- [10] E. M. Hondrogiannis, G. Mamantov, *J. Electrochem. Soc.* 142 (**1995**) 2532-2538.
- [11] S. K. D. Strubinger, I. W. Sun, W. E. Cleland Jr., C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 29 (**1990**) 4246-4252.
- [12] S. K. D. Strubinger, I. W. Sun, W. E. Cleland Jr., C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* 29 (**1990**) 993-999.
- [13] A. R. Brown, K. J. Taylor, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (**1998**) 2401-2404.
- [14] K. Schmut, Dissertation, Technische Universität Graz, **2010**.
- [15] S. Li, X. Li, X. Lu, S. Zhang, X. Zhang, Q. Zhou, *Ionic Liquids - Physicochemical Properties*, 1st ed., Elsevier **2009**.
- [16] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons **2001**.
- [17] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 38 (**1966**) 1406-1406.
- [18] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry - Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, 1st ed., VCH **1993**.
- [19] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* 37 (**1965**) 1351-1355.
- [20] R. S. Nicholson, I. Shain, *Analyt. Chem.* 36 (**1964**) 706-723.
- [21] B. Gollas, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1991**.
- [22] D. H. Evans, *Chem. Rev.* 90 (**1990**) 739-751.
-

6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spezielle Eigenschaften ausgewählter ionischer Flüssigkeiten, T_m ... Schmelzpunkt, ρ ... Dichte, η ... dynamische Viskosität, σ ... elektrische Leitfähigkeit [14 S.35,15 S.71].....	2
Tabelle 2: Peakpotentialdifferenz ΔE_p des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν , $T = 25$ °C, an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ ; zugrundeliegende Einzelwerte in Tabelle 3 am Ende dieses Abschnitts.....	14
Tabelle 3: Peakpotentiale und Peakströme des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν und T , an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,6$ V vs. Ag/Ag ⁺ (0,01 M), in BmimBF ₄ , $E_{p/2}$... kathodisches Halbstufenpotential, E_{p85} ... kathodisches Potential bei 85,17 % des Peakstromes, D ... Diffusionskoeffizient.....	16
Tabelle 4: Halbpeakbreite $ E_p - E_{p/2} $ von Peak 1 bei verschiedenen ν , $T = 25$ °C, an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ ; zugrundeliegende Einzelwerte siehe Tabelle 3.....	17
Tabelle 5: Ausgewählte Daten verschiedener Spezies zu Bestimmung von k^0 , $T = 25$ °C, $\nu = 1$ V s ⁻¹ , an Glaskohlenstoffelektroden, in BmimBF ₄ , Cc _u ... Cobaltocenium/Cobaltocen aus derselben Messreihe wie Peakpaar 1/2, Cc _k ... Cobaltocenium/Cobaltocen aus der Literatur ([14], iR -Abfall weitgehend kompensiert).	19
Tabelle 6: Peakstromverhältnis i_{pa}/i_{pc} des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν , $T = 25$ °C, an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,6$ V vs. Ag/Ag ⁺ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ ; zugrundeliegende Einzelwerte siehe Tabelle 3.....	20
Tabelle 7: Änderung der cyclisch voltammetrischen Merkmale gegenüber einem reversiblen Elektronentransfer E_r bei Änderung der Parameter. weg ... Peakpotential des Vorwärtspicks E_p bewegt sich vom Formalpotential $E^{0'}$ weg, hin ... E_p bewegt sich zu $E^{0'}$ hin, i_p ... Peakstrom des Vorwärtspicks, i_{pa}/i_{pc} ... Peakstromverhältnis, C _r ... reversible chemische Folgereaktion, C _i ... irreversible chemische Folgereaktion; Parameter: ν ... Spannungsvorschubgeschwindigkeit, k ... Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion, K ... Gleichgewichtskonstante.....	21
Tabelle 8: Halbpeakbreite $ E_p - E_{p/2} $ von Peak 1 bei verschiedenen ν , $T = 65$ °C, an Pt – Elektroden ($d = 3$ mm), 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ , Einzelwerte.....	26
Tabelle 9: Peakpotentiale der Peaks 3 und 4 bei verschiedenen ν , 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $T = 25$ °C.	32

Tabelle 10: Potentiale und Peakströme des Peakpaares 3/4 bei verschiedenen Temperaturen T , Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v und Elektrolyten, an Glaskohlenstoffelektroden ($d = 3$ mm), die Potentiale E beziehen sich auf Ag/Ag^+ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 , E_p ... Peakpotential, ΔE_p ... Peakpotentialdifferenz, $E^{0'}$... Formalpotential (Mittelwert aus den Peakpotentialen), $|E_p - E_{p/2}|$... Halbpeakbreite, aufgrund der Stufenform von Peak 4 sind die roten Werte als weniger zuverlässig anzusehen. Das Umschaltpotential E_λ lag für die Messungen mit BmimPF_6 bei -1,25 V, mit BmimBF_4 lag es bei -1,7 V..... 32

Tabelle 11: Kathodischer Peakstrom i_{p4} bei verschiedenen v , $T = 25$ °C, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,7$ V vs. Ag/Ag^+ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 33

Tabelle 12: Peakpotentiale und Peakpotentialdifferenzen der Peaks 3 und 4 bei verschiedenen Temperaturen und v , 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_6 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm). 33

Tabelle 13: Kathodische Peakstrom und -potential von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $v = 0,02$ Vs^{-1} , $T = 65$ °C, $n_{\text{eq}}(\text{Cl}^-)$... molarer Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 42

Tabelle 14: Elektrochemische Eigenschaften von 4 mM Cc in BmimBF_4 an einer Arbeitselektrode aus Platin, E vs. Ag/AgCl , $v = 0,1$ Vs^{-1} , $T = 25$ °C, $n_{\text{eq}}(\text{Cl}^-)$... molarer Chloridionenüberschuss gegenüber Cc, i_{pcm} ... Mittelwert aus i_{pc} 43

Tabelle 15: Parameter der DigiSim-Simulation, für alle Substanzen wurde $D = 4,7 \cdot 10^{-8}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ eingesetzt, Anfangskonzentrationen: $c(A) = 1$ mM; unkompenzierter Widerstand $R_u = 100$ Ω , Doppelschichtkapazität 10 μF , planare Elektrodengeometrie, semi-infinite Diffusion. K_{eq} ... Gleichgewichtskonstante, k^f ... Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion; 48

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Teflon-Vakuumapparatur mit 2 Kühlfallen und Öl-Drehschieberpumpe.	3
Abbildung 2: Entfernen des Sauerstoffs aus der Referenzlösung.	4
Abbildung 3: Versuchsaufbau des spektroelektrochemischen Experiments, links unten im Bild ist die Messzelle mit Referenz- (RE), Arbeits- (WE) und Gegenelektrode (CE) zu sehen.....	5
Abbildung 4: Aufbau der Messzelle mit Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE).	6
Abbildung 5: Auswertung mittels NOVA-Software des Herstellers Eco Chemie.....	8
Abbildung 6:UV-Vis-Spektrum von 0,33 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$, Absorption vs. Wellenlänge λ , Schichtdicke der Küvette 1 mm, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	10
Abbildung 7: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff (Durchmesser d 3 mm), $\nu = 0,02\text{ Vs}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	11
Abbildung 8: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3\text{ mm}$), $\nu = 1\text{ Vs}^{-1}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	12
Abbildung 9: Peakpotentiale des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν (Mittelwerte mit Standardabweichung), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, an Pt – Elektroden (Durchmesser d 3 mm), 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$	13
Abbildung 10: Kathodischer Peakstrom i_{p1} aufgetragen gegen die Quadratwurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\nu^{0,5}$ von Peak 1 mit linearer Regression (rote Kurve), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,2\text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (0,01 M), 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$	18
Abbildung 11: Peakpotentialdifferenz ΔE_p gegen ψ , zur Bestimmung von k^0 , erstellt aus tabellierten Werten nach Nicholson [19].....	20
Abbildung 12: Kathodische Peakpotentiale des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν mit linearer Regression, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (Mittelwerte mit Standardabweichungen), an Pt – Elektroden ($d = 3\text{ mm}$), 1 mM K_2ReCl_6 in $BmimBF_4$	23

Abbildung 13: Peakstromverhältnis vs. $k \cdot \tau$ nach Nicholson und Shain [20], k ... Geschwindigkeitskonstante der chemischen Folgereaktion, τ ... siehe Gleichung 12.	23
Abbildung 14: Kathodische Peakpotentiale E_{p1} des Peakpaares 1/2 bei verschiedenen ν , bei verschiedenen T , bei verschiedenen Konzentrationen c von K_2ReCl_6 , an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), in BmimBF ₄	24
Abbildung 15: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,5$ Vs ⁻¹ , $T = 65^\circ\text{C}$;	25
Abbildung 16: Kathodischer Peakstrom i_{p1} von Peak 1 als Funktion der Quadratwurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\nu^{0,5}$, $T = 65$ °C, an Glaskohlenstoffelektroden (Durchmesser d 3 mm), Umschaltpotential $E_\lambda = -1,3$ V vs. Ag/Ag ⁺ (0,01 M), in BmimBF ₄ ; Konzentration an K_2ReCl_6 : Kurve mit roten Punkten 1 mM, schwarze Punkte 2 mM.	27
Abbildung 17: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimPF ₆ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff (Durchmesser d 3 mm), $\nu = 0,02$ Vs ⁻¹ , $T = 25^\circ\text{C}$, 45°C und 65°C ;	28
Abbildung 18: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,02$ Vs ⁻¹ , $T = 25^\circ\text{C}$	29
Abbildung 19: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1$ Vs ⁻¹ , $T = 25^\circ\text{C}$	30
Abbildung 20: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert, Wiederholung von Abbildung 8) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 1$ Vs ⁻¹ , $T = 25^\circ\text{C}$	30
Abbildung 21: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimPF ₆ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,02$ Vs ⁻¹ , $T = 25^\circ\text{C}$	31
Abbildung 22: UV-Vis-Spektren während der Chronoamperometrie, 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ , WE = CE = Pt, RE = Ag/AgCl, $T = 25$ °C, T ... Transmission, λ ... Wellenlänge, Red_31 ... 31 Minuten reduzieren bei $E = -1,170$ V vs. Ag/Ag ⁺ (0,01 M), Ox_30 ... 30 Minuten oxidieren bei $E = -0,760$ V.	35
Abbildung 23: Differenz-Diagramm von UV-Vis-Spektren, Chronoamperometrie, 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF ₄ , WE = CE = Pt, RE = Ag/AgCl, $T = 25$ °C, ΔT ... Transmissionsdifferenz, λ ... Wellenlänge, genaue Beschreibung siehe anliegenden Text.	36

- Abbildung 24: ECE-Mechanismus, V vs. Ag/Ag^+ (0,01 M), die grün markierte Spezies ist die Ausgangssubstanz. 38
- Abbildung 25: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 20 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, 3 Zyklen. 39
- Abbildung 26: : Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 200 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, 3 Zyklen. 40
- Abbildung 27: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 mit 200 mM BmimCl in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, 3 Zyklen. 41
- Abbildung 28: Cyclische Voltammogramme (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, die schwarze, rote und grüne Kurve zeigt jeweils eine Messung mit 5-, 10- und 100-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 , es ist jeweils der 3. Zyklus gezeigt. 41
- Abbildung 29: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 2 mM K_2ReCl_6 in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 65$ °C, die rote, grüne und blaue Kurve zeigt jeweils eine Messung mit 5-, 10- und 100-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber K_2ReCl_6 (Tabelle 13). 42
- Abbildung 30: Cyclische Voltammogramme (nicht grundstromkorrigiert) von 4 mM Cc in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Platin, $\nu = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25$ °C, RE = Ag/AgCl, die rote Kurve zeigt eine Messung mit 10-fachem molarem Chloridionenüberschuss gegenüber Cc. 44
- Abbildung 31: Mittels DIGISIM Software simuliertes cyclisches Voltammogramm, $c(\text{A}) = 1$ mM (Spezies A entspricht in den Versuchen der Substanz K_2ReCl_6), $T = 25$ °C, $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, Elektrodendurchmesser $d = 3$ mm. 46
- Abbildung 32: Cyclisches Voltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) von 1 mM K_2ReCl_6 in BmimBF₄ an einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff ($d = 3$ mm), $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$, $T = 25$ °C. 46
- Abbildung 33: Mittels DIGISIM Software simuliertes cyclisches Voltammogramm und zum Vergleich ein experimentelles CV (Abbildung 20), $c(\text{A}) = 1$ mM (Spezies A entspricht in den Versuchen der Substanz K_2ReCl_6), $T = 25$ °C, $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$, Elektrodendurchmesser $d = 3$ mm. 47
-

Abbildung 34: ECE-Mechanismus, V vs. Ag/Ag^+ (0,01 M), die grün markierte Spezies ist die Ausgangssubstanz, Wiederholung von Abbildung 24. 49
