

Katharina Schmut

**Elektrochemische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus  
wässrigen Elektrolyten und ionischen Flüssigkeiten**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
einer Doktorin der technischen Wissenschaften

erreicht an der  
Technischen Universität Graz

betreut durch Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Univ.-Doz. Bernhard Gollas

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Technische Universität Graz

**2010**



#### EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am 31. Mai 2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen Jänner 2006 und Mai 2010 am Institut für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz in der Arbeitsgruppe von Dr. B. Gollas angefertigt.

Die primäre Aufgabenstellung „Die elektrochemische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus wässrigen Elektrolyten“ wurde im Rahmen des Projekts ESURF 3b (*Elektrochemische Oberflächenbehandlung*) des Kompetenzzentrums ECHEM vergeben.

Im Zuge interner Veränderungen des Zentrums wurde die Aufgabenstellung ab August 2008 mit Fokus auf ionische Flüssigkeiten erweitert und im ARIoL-Projekt (*Anodische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten*) des Kompetenzzentrums CEST fertiggestellt.

Die Kooperationspartner der Industrie waren Akzo Nobel (NL), Andritz AG (A) und Atotech Deutschland GmbH (D).

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen</b>	<b>vii</b>
<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Mikroreaktionstechnik</b>	<b>3</b>
<b>2 Problemstellung und Gliederung der Arbeit</b>	<b>5</b>
<b>II Grundlagen</b>	<b>7</b>
<b>3 Fügeverfahren für Titan</b>	<b>9</b>
3.1 Eigenschaften und Verwendung von Titan . . . . .	9
3.1.1 Korrosionsbeständigkeit an der Luft . . . . .	14
3.1.2 Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Lösungen . . . . .	15
3.2 Fügeverfahren . . . . .	16
3.2.1 Schweißen . . . . .	16
3.2.2 Löten . . . . .	17
3.2.3 Isothermes Diffusionslöten . . . . .	17
3.3 Aktivierung für das galvanische Beschichten aus wässrigen Lösungen . . . . .	20
3.3.1 Aktivierung in wässrigen, nicht fluoridhaltigen sauren Lösungen . . . . .	21
3.3.2 Aktivierung in Flusssäure und fluoridhaltigen Lösungen . . . . .	22
<b>4 Ionische Flüssigkeiten</b>	<b>23</b>
4.1 Historische Entwicklung . . . . .	24
4.2 Anwendungen . . . . .	25
4.3 Zusammensetzung . . . . .	27
4.3.1 Kationische Bausteine . . . . .	28
4.3.2 Anionische Bausteine . . . . .	29
4.3.3 Imidazolium-basierende ionische Flüssigkeiten . . . . .	30
4.4 Eigenschaften . . . . .	31
4.4.1 Thermische Eigenschaften . . . . .	32
4.4.2 Viskosität . . . . .	33
4.4.3 Flüchtigkeit . . . . .	34
4.4.4 Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	34
4.4.5 Dichte . . . . .	34
4.4.6 Reinheit . . . . .	35
4.5 Bezugselektrodensysteme . . . . .	36

4.5.1	Allgemeines zu Referenzelektroden . . . . .	36
4.5.2	Referenzelektroden in ionischen Flüssigkeiten . . . . .	38
4.6	Elektrochemische Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten . . . . .	40
4.7	Silberabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten . . . . .	41
<b>III</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>45</b>
5.1	Chemikalien und Materialien . . . . .	45
5.1.1	Chemikalien . . . . .	45
5.1.2	Ionische Flüssigkeiten . . . . .	46
5.1.3	Substrate . . . . .	46
5.1.4	Bäder . . . . .	47
5.1.5	Geräte . . . . .	48
5.1.6	Sonstiges . . . . .	48
5.2	Probencharakterisierung . . . . .	50
5.2.1	Cyclische Voltammetrie . . . . .	50
5.2.2	Rotierende Scheibenelektrode . . . . .	52
5.2.3	KARL-FISCHER-Titration . . . . .	53
5.2.4	REM/EDX . . . . .	53
5.2.5	Röntgendiffraktometrie . . . . .	54
5.2.6	Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	54
5.3	Standardprozeduren . . . . .	55
5.3.1	Herstellung der Elektroden . . . . .	55
5.3.2	Vorversuche zur Haftfestigkeit galvanischer Beschichtungen . . . . .	55
5.3.3	Diffusionslötten und Zugversuche . . . . .	56
5.3.4	Trocknen von ionischen Flüssigkeiten . . . . .	56
5.4	Vorbehandlung von Ti-6Al-4V . . . . .	57
5.5	Beschichtungsverfahren von Ti-6Al-4V aus wässrigen Lösungen . . . . .	58
5.5.1	Elektrochemische Gold-Palladium-Abscheidung . . . . .	58
5.5.2	Stromlose Nickel- und Goldabscheidung . . . . .	58
5.5.3	Stromlose Nickel-Phosphor-Abscheidung . . . . .	60
5.5.4	Zinkatverfahren . . . . .	61
5.5.5	Chemische Goldbeschichtung . . . . .	61
5.5.6	Beschichtung mit Ag bzw. dem Niedertemperatursystem Ag-Sn . . . . .	62
5.6	Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten . . . . .	63
5.6.1	Geräteeinstellungen . . . . .	63
5.6.2	Zellaufbau . . . . .	63
5.6.3	Experimente mit cyclischer Voltammetrie . . . . .	64
5.6.4	Experimente mit der rotierenden Scheibenelektrode . . . . .	65
<b>IV</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Galvanische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus wässrigen Elektrolyten</b>	<b>69</b>

6.1	Vorbehandlung . . . . .	69
6.1.1	Vorbehandlung mit sauren, fluoridischen Lösungen . . . . .	69
6.1.2	Vorbehandlung mit Oxalsäure . . . . .	74
6.2	Elektrochemische Beschichtungen . . . . .	76
6.2.1	Elektrochemische Gold-Palladium-Abscheidung . . . . .	76
6.2.2	Stromlose Nickel- und Goldabscheidung . . . . .	85
6.2.3	Versuche zur Silberzementation auf Ti-6Al-4V . . . . .	90
6.2.4	Abscheidung von Nickel-Phosphor-Schichten . . . . .	91
6.2.5	Weitere Versuche . . . . .	94
6.3	Schlussfolgerung . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Elektrochemische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>97</b>
7.1	Elektrochemische Stabilität an Glaskohlenstoff und Platin . . . . .	97
7.2	Die $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+0}]$ -Redoxreaktion an Glaskohlenstoff und Platin . . . . .	101
7.2.1	Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ . . . . .	106
7.2.2	Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p$ . . . . .	108
7.2.3	Peakströme $i_p^{\text{red}}$ und $i_p^{\text{ox}}$ . . . . .	113
7.2.4	Peakstromverhältnis $ i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}} $ . . . . .	113
7.2.5	Diffusionskoeffizient $D_{+0}$ . . . . .	116
7.3	Die $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+0}]$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V . . . . .	125
7.3.1	Interpretation typischer CV-Kennwerte der $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+0}]$ -Redoxreaktion	125
7.3.2	Variation des Potentialbereichs . . . . .	130
7.4	Silberabscheidungsprozess an Glaskohlenstoff und Platin . . . . .	139
7.4.1	Glaskohlenstoff . . . . .	139
7.4.2	Platin . . . . .	145
7.5	Silberabscheidungsprozess an Ti-6Al-4V . . . . .	149
7.5.1	Auswertung der CV-Experimente . . . . .	149
7.5.2	Silberzementation . . . . .	153
<b>V</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>174</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>178</b>
	<b>Appendix</b>	<b>181</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>201</b>



# Abkürzungen

## Römische Symbole

$a$	a) Wärmemenausdehnungskoeffizient b) Aktivität
$A$	Elektrodenfläche
Atom-%	Atomprozent
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat
[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfon)imid
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
$C$	Konzentration
[Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+ / 0</sup>	Cobaltocenium/Cobaltocen-Redoxpaar
Cp	Cyclopentadienyl
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{+ / 0}$	Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies
deion.	deionisiert
$e$	Elementarladung
$E$	Elektrodenpotential
$E(t)$	zeitabhängiges Potential
$E^0$	Standardpotential
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{eff}}$	effektives Potential
$E_{\text{p}}^{\text{ox}}$	Oxidationspeakpotential
$E_{\text{p}}^{\text{red}}$	Reduktionspeakpotential
$\Delta E_{\text{p}}$	Peakpotentialdifferenz
$E_{\text{sp}}$	Umschaltpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
$E_1$	Startpotential
$E_2$	Endpotential

---

EW	elektrochemisches Potentialfenster ( <i>electrochemical window</i> )
$[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$	Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar
$F_p$	Schmelzpunkt
Gew.-%	Gewichtsprozent
$i$	elektrischer Strom
$i_C$	kapazitiver Strom
$i_F$	FARADAY'scher Strom
$i_{\text{lim}}$	Diffusionsgrenzstrom
$i_p^{\text{ox}}$	Oxidationspeakstrom
$i_p^{\text{red}}$	Reduktionspeakstrom
$(i_p^{\text{ox}})_0$	Oxidationspeakstrom, bezogen auf die grundstromkorrigierte Nulllinie
$(i_p^{\text{red}})_0$	Reduktionspeakstrom, bezogen auf die grundstromkorrigierte Nulllinie
$(i_{\text{sp}})_0$	Strom beim Umschaltpotential, bezogen auf die grundstromkorrigierte Nulllinie
$I$	Stromdichte
IL	ionische Flüssigkeit ( <i>ionic liquid</i> )
$k^0$	heterogene Geschwindigkeitskonstante
LM	Lösungsmittel
M	molare Masse
Mol-%	Molprozent
MW	Mittelwert
$n$	Anzahl umgesetzter Elektronen
OCP	Ruhepotential ( <i>open circuit potential</i> )
ox	bezogen auf den oxidierten Zustand
p	Peak
$Q$	elektrische Ladung
$r$	hydrodynamischer Radius
R	Alkylrest
$R$	OHM'scher Widerstand
red	bezogen auf den reduzierten Zustand
rpm	Umdrehungen pro Minute ( <i>revolutions per minute</i> )
$t$	a) Zeit b) Behandlungsdauer
$T$	absolute Temperatur

---

$T_d$	Zersetzungstemperatur
$T_g$	Glastemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_R$	Raumtemperatur
$T_\beta$	$\beta$ -Transus
$v$	Vorschubgeschwindigkeit
Vol.-%	Volumsprozent
$z$	Ionenwertigkeit

### Griechische Symbole

$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\beta$	Adsorptionskoeffizient
$\delta$	Diffusionsschichtdicke
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	a) Überspannung b) kinematische Viskosität
$\nu$	a) Viskosität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	a) Standardabweichung b) elektrische Leitfähigkeit
$\omega$	Kreisfrequenz

### Akronyme

CE	Gegenelektrode ( <i>counter electrode</i> )
CV	cyclische Voltammetrie
EDX	energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse ( <i>energy-dispersive analysis of X-rays</i> )
RDE	rotierende Scheibenelektrode ( <i>rotating disc electrode</i> )
RE	Referenzelektrode ( <i>reference electrode</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
WE	Arbeitslektrode ( <i>working electrode</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <i>X-ray diffraction</i> )
XRF	Röntgenfluoreszenz ( <i>X-ray fluorescence</i> )

## Konstanten

$F$	FARADAY-Konstante (96 485 C mol <sup>-1</sup> )
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante (1.3806504 x 10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> )
$R$	allgemeine Gaskonstante (8.314472 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )

**Teil I**

**Einleitung**



# 1 Mikroreaktionstechnik

Die Mikroreaktionstechnik ist ein relativ junges Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik und beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Umsetzung chemischer Reaktionen in mikrostrukturierten Bauteilen. Diese weisen innere Abmessungen zwischen 100 nm und  $< 1$  mm auf. Die geringen Abmessungen der dreidimensionalen Reaktionsräume eröffnen Eigenschaftsverbesserungen in der Reaktionsführung bezüglich Produktqualität, -ausbeute und Selektivität vieler chemischer Prozesse wie Flüssigphasen-, Gasphasen- und Gas-Flüssigphasen-Reaktionen, und die Erschließung neuer Reaktionswege. Mit *Siprocess* stellte Siemens 2006 erstmals ein offenes, modular gebautes Mikroprozesssystem mit integrierter Automatisierung vor, das die Anwendung der Mikroverfahrenstechnik wesentlich erleichterte [1].

Atotech hat für die Herstellung von Mikrokühlsystemen (*Ardex Liquid Coolers for Outstanding Performance*), die in elektronischen Bauelementen, beispielsweise in Prozessoren, insbesondere Central Processing Units (CPUs) und Leistungselektronik-Bauelementen, eingesetzt werden, ein Verfahren entwickelt, mikrostrukturierte Blechen aus Kupfer mit einem Lotsystem galvanisch zu beschichten, welche in der Folge durch isothermes Diffusionslöten gefügt werden können. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das sich gut für das Fügen von mikrostrukturierten Bauteilen eignet [2]. Das Substrat wird hierbei nur relativ geringen Temperaturen (400 °C) ausgesetzt, wodurch die Mikrostruktur im Platteninneren nicht zerstört wird. Im Gegensatz zu konventionellen Lötverfahren, bei denen die fertige Lotlegierung direkt auf das Substrat aufgebracht wird, entsteht die gewünschte Legierung beim Diffusionslöten erst während des Lötvorgangs aus zwei oder mehr Komponenten. Bei richtiger Wahl der Zusammensetzung kann die Wiederaufschmelztemperatur einer derartigen Lotlegierung weit über der Schmelztemperatur der niedrigstschmelzenden Einzelkomponente liegen.

Von den vielen möglichen Kombinationen von Lotmetallen stellte sich vor allem Silber-Zinn als besonders geeignet heraus. Im Rahmen seiner Dissertation am *Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe* der TU Graz beschäftigte sich mein Arbeitskollege Robert SAUERBREY speziell mit Ag-Sn- und Ag-In-Fügeschichtssystemen für das Diffusionslöten von Nicrofer 3220 [3]. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen, wurde das Fügeschichtssystem Ag-Sn auch in der vorliegenden Arbeit behandelt.

An einen Mikroreaktor, in dem unterschiedlichste chemische Reaktionen bei variierenden Reaktionszeiten, Temperaturen und Druck durchgeführt werden sollen, wird vor allem der Anspruch gestellt, vielen Chemikalien und aggressiven Bedingungen inert zu sein. Hier erschienen für die vorliegende Arbeit Titan und seine Legierungen als Substratmaterialien erster Wahl.



## 2 Problemstellung und Gliederung der Arbeit

### Problemstellung

Titan als solches ist sehr reaktionsfähig. Wann immer es der Luft oder dem Sauerstoff in irgendeinem Medium ausgesetzt wird, bildet es sofort einen dünnen, fest haftenden Oxidfilm. Dieser Oberflächenfilm verleiht dem Titan seine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit in einer großen Anzahl verschiedenster korrodierender Medien, u.a. in starken Säuren. Unter der Voraussetzung, dass ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, bleibt der Oxidfilm erhalten und bildet sich praktisch sofort wieder, wenn er mechanisch beschädigt wird. Die galvanische Abscheidung von Metall auf Titan und dessen Legierungen ist in der Regel durch diese nicht leitende Oxidschicht auf der Titanoberfläche, die sich in Kontakt mit Luft oder Wasser sofort bildet, sehr schwierig durchführbar.

Ausgehend von der Art und Weise, wie bei der Atotech Berlin GmbH Mikrokühler hergestellt werden und auf Basis eines besonders korrosionsbeständigen Materials, nämlich der Titanlegierung Ti-6Al-4V sollte ihm Rahmen dieser Arbeit Grundlagenforschung zur Herstellung chemischer Mikroreaktoren betrieben werden.

### Zur Strukturierung der Dissertation

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Arbeitspaketen, in denen mit unterschiedlichen Vorgehensweisen die galvanische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus einerseits wässrigen Elektrolyten, andererseits ionischen Flüssigkeiten untersucht wurde.

Im folgenden Teil II „Grundlagen“ der vorliegenden Arbeit werden einerseits für die angestellten Untersuchungen relevanten Informationen zu Ti und seinen Legierungen als Substratmaterial präsentiert, andererseits wird die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten inklusive maßgeblicher Informationen zum aktuellen Stand der Technik bezüglich ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte in der Elektrochemie vorgestellt.

In Teil III findet sich die detaillierte Auflistung der benötigten Arbeitsmaterialien und Gerätschaften sowie die Beschreibung der experimentellen Abläufe.

Teil IV umfasst sämtliche Ergebnisse der durchgeführten Versuche und deren Interpretationen zu den Abscheidungsverfahren auf Ti-6Al-4V aus wässrigen Lösungen sowie der in ionischen Flüssigkeiten durchgeführten elektrochemischen Versuche.



**Teil II**

**Grundlagen**



## 3 Fügeverfahren für Titan

### 3.1 Eigenschaften und Verwendung von Titan

Titan, das 22. Element im Periodensystem der chemischen Elemente, ist kein seltener Bestandteil der Erdkruste. Es liegt mit einem Vorkommen von 0.6% an der 9. Stelle aller Elemente und ist das vierthäufigste Metall. Dabei tritt Titan nie elementar auf. Als Übergangsmetall bildet es in seinen Verbindungen die Oxidationsstufen  $-I$  bis  $+IV$  aus, wobei  $+IV$  die beständigste Stufe ist. Entsprechend seinem negativen Standardpotential ( $E^0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^0) = -1.63 \text{ V}$ ) ist es ein unedles Metall. Allerdings wird es durch die Bildung einer Oxidschicht an der Luft bereits bei Raumtemperatur passiviert und somit korrosionsbeständig gegenüber Luft, Meerwasser, Alkalilaugen, Alkohol und den meisten Säuren.

Titan ist ein High-Tech-Material, das aus der Technik hoch belasteter Werkstücke nicht mehr wegzudenken ist. Es verfügt über außergewöhnliche und innovative Vorzüge gegenüber anderen Werkstoffen. Dazu zählen vor allem seine guten Festigkeitseigenschaften (Bruchfestigkeit zwischen 1000 - 1200 MPa) [4], die im Bereich von vergüteten Stählen liegen und welche bis in Temperaturbereiche von 200 - 500 °C beibehalten werden können. Je nach Legierung beträgt die Zugfestigkeit zwischen 300 - 900 N mm<sup>-2</sup>. Mit einem spezifischen Gewicht von 4.51 g cm<sup>-3</sup> ist Titan um etwa die Hälfte leichter als Stahl. Es ist des Weiteren antimagnetisch, wodurch es, selbst im Umfeld starker Wirbelstromfelder, in denen andere Metalle extrem stark aufheizen, nahezu unempfindlich wird. Sein thermischer Ausdehnungskoeffizient liegt leicht unter dem von Stahl und beträgt nur rund 40% des Koeffizienten von Aluminium. In Tabelle 3.1 werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Titans mit denen des Eisens, Aluminiums und Edelstahl verglichen. Extreme mechanische und thermische Belastbarkeit und Biokompatibilität sind weitere wichtige Gründe für die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieses Elements.

Titan kommt in der Erde nicht elementar vor, sondern wird aus Ilmenit oder Rutil gewonnen. Das zurzeit am häufigsten angewandte Verfahren zur Metallgewinnung wurde 1939 vom Luxemburger William KROLL entwickelt. Ausgehend von Titanschwamm, in dem TiO<sub>2</sub> angereichert vorliegt, wird dieses in der Hitze mit Chlor zu TiCl<sub>4</sub> umgesetzt und anschließend durch flüssiges Magnesium zu Ti<sup>0</sup> reduziert. Der dann vorliegende Zustand des Werkstoffes wird als Titankuchen bezeichnet. Dieser wird schließlich unter Schutzgas oder in Vakuumatmosphäre im Lichtbogenofen umgeschmolzen. Der gesamte Prozess ist sehr energie- und zeitaufwendig, was sich im hohen Preis für das reine Metall niederschlägt. Dieser liegt derzeit etwa bei dem Zehnfachen von Stahl mit vergleichbarer Festigkeit.

Reintitan kommt in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen vor. Unterhalb vom 882 °C liegt es als hexagonales  $\alpha$ -Ti vor und geht bei höheren Temperaturen in die kubisch raumzentrierte  $\beta$ -Kristallstruktur über [5, S. 1ff]. Die Übergangstemperatur von  $\alpha$  zu  $\beta$  wird Transus  $\beta$  ( $T_\beta$ ) genannt.

**Tabelle 3.1:** Physikalische Eigenschaften von Titan im Vergleich zu anderen Werkstoffen [4]

	Ti	rostfreier Edelstahl	Fe	Al
Ordnungszahl	22		26	13
Atommasse	47.88		65.85	26.97
Dichte /g cm <sup>-3</sup>	4.50	7.93	7.86	2.70
Schmelzpunkt /°C	1670	1420	1535	658
Siedepunkt /°C	3535		3235	1800
spezifische Wärme /cal K <sup>-1</sup>	0.125	0.120	0.109	0.211
Schmelzwärme /Kcal mol <sup>-1</sup>	5		3.6	2.5
Ausdehnungskoeffizient bei 25 °C /*10 <sup>-6</sup> mm K <sup>-1</sup>	8.5		11.2	22.9
Elastizitätsmodul /N mm <sup>-2</sup>	110 000	194 000	204 000	71 000

Es wurden verschiedene Titanbasiswerkstoffe entwickelt, welche grob in zwei Kategorien eingeteilt werden:

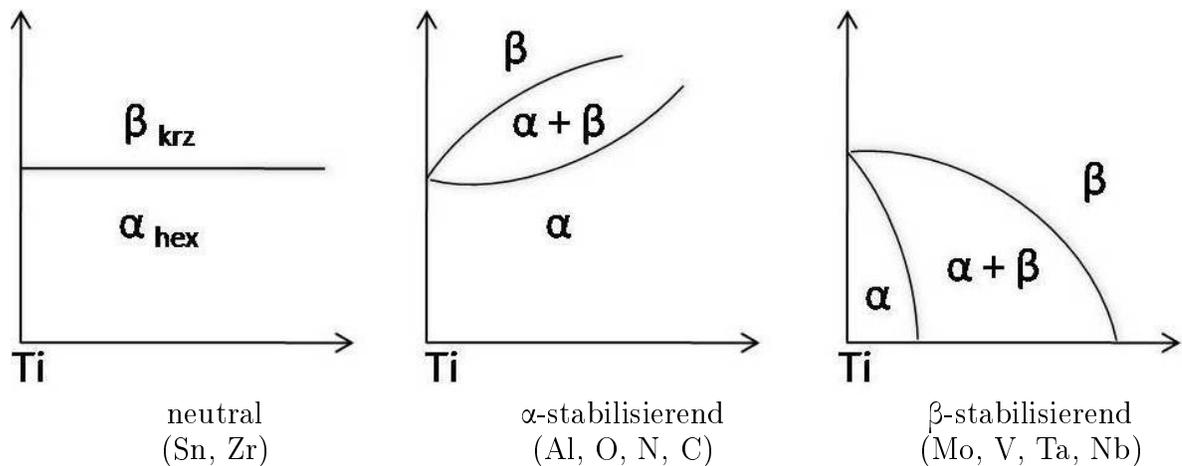
**Reintitan** (CP, *commercially pure*) ist aus > 99.2% Titan zuzüglich der Begleitelemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Eisen zusammengesetzt. Es besitzt etwa die Festigkeit von Aluminiumlegierungen und zeichnet sich zusätzlich durch hohe Korrosionsbeständigkeit aus.

**Titanlegierungen** werden mit 2 - 20% an Legierungselementen wie Aluminium, Vanadium, Zinn, Zirkonium, Chrom etc. angereichert. Titan wird je nach Anwendungsfall häufig in legierter Form verwendet, wobei die Legierungselemente stabilisierend wirken und sich entweder die  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder ( $\alpha+\beta$ )-Phase bildet, wobei diese Bezeichnungen nach der Art der Gefügestruktur gewählt wurden. Die ersten Auswirkungen der Legierungselemente sind eine mehr oder weniger starke Stabilisierung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phase bei Raumtemperatur. In Abbildung 3.1 wird die Wirkung verschiedener Legierungselemente auf die Phasenbildung dargestellt. Die  $\alpha$ -Elemente erhöhen den Wert von  $T_\beta$  und die  $\beta$ -Elemente senken ihn. Diese Phasen wirken sich außerdem auf die mechanischen Eigenschaften der Legierung aus. Je nachdem, welcher Gittertyp des Titans durch entsprechende Legierungselemente stabilisiert wird, unterscheidet man:

**$\alpha$ -Legierungen** haben hohe Anteile an Aluminium und erreichen gute Festigkeit bei sehr guter Korrosionsbeständigkeit bis zu Temperaturen zwischen 300 - 500 °C. Bei den mechanischen Eigenschaften ist ihre gute Schweißbarkeit infolge der Unempfindlichkeit gegen Wärmebehandlungen hervorzuheben. Eine Kaltverformungsbehandlung ist schwierig, da der Werkstoff bei hohen Umformgraden zur Bildung von Oberflächenrissen neigt. Jene  $\alpha$ -Legierungen, die geringe Anteile an  $\beta$ -Phase enthalten, werden als near- $\alpha$ -Legierungen bezeichnet. Ihre Eigenschaften sind mit denen der reinen  $\alpha$ -Legierungen vergleichbar.

**$\beta$ -Legierungen** haben höhere Anteile an  $\beta$ -stabilisierenden Legierungsbestandteilen. Zusätzlich zur  $\beta$ -Phase liegen hier auch noch geringe Anteile ( $< 5\%$ ) der  $\alpha$ -Phase vor. Durch Wärmebehandlung lassen sich sehr hohe Festigkeitswerte erzielen. Ihre extrem hohe Korrosionsbeständigkeit ermöglicht die Verwendung als chirurgische Implantate.  $\beta$ -Legierungen werden vorwiegend in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzt, weil sie hohe spezifische mechanische Eigenschaften sowie gute Korrosionsbeständigkeit zeigen [6]. Auf Grund des niedrigen  $T_\beta$  lassen sie sich gut verformen.

**$(\alpha+\beta)$ -Legierungen** weisen Legierungsbestandteile wie Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Tantal, Columbium auf. Diese Legierungen enthalten einen oder mehrere  $\alpha$ -Stabilisatoren und zusätzlich mindestens ein  $\beta$ -stabilisierendes Legierungselement. Das Gefüge enthält deutlich mehr Anteile an  $\beta$ -Phase als die near- $\alpha$ -Legierungen.



**Abbildung 3.1:** Beeinflussung der  $\alpha$ - $\beta$ -Phasenumwandlung von Titan durch Zusatz von Legierungselementen [5]

### Ti-6Al-4V

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde vorwiegend Ti-6Al-4V als Substrat verwendet (Tabelle 3.2). Ti-6Al-4V ist die meist verwendete Titanlegierung und nimmt etwa 50% des gesamten Titanmarktes ein. Es handelt sich um eine  $(\alpha+\beta)$ -Legierung, die eine Kombination von hoher Festigkeit, geringem Gewicht, guter Formbarkeit und Korrosionsbeständigkeit bietet (Tabelle 3.3), was sie weltweit zu einem Standardmaterial in der Luftfahrtindustrie gemacht hat. An Luftatmosphäre und in Wasser bildet Ti-6Al-4V augenblicklich und spontan eine stabile, ganzflächige und gut haftende Oxidschicht an seiner Oberfläche. Dies führt zu seiner exzellenten Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Medien, unter anderem in Meerwasser, oxidierenden Säuren, chloridischen Lösungen und Laugen.

**Tabelle 3.2:** Zusammensetzung von Ti-6Al-4V in Gew.-% (DIN 17851) [7]

Aluminium	Vanadium	andere (Fe, O, N, C, H)	Titan
5.5 - 6.75	3.5 - 4.5	< 0.5	Rest

**Tabelle 3.3:** Typische physikalische Eigenschaften von Ti-6Al-4V

Eigenschaften	typische Werte
Dichte	4.42 g cm <sup>-3</sup>
Schmelzbereich	1649 ± 15 °C
spezifische Wärme	560 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
volumetrischer elektrischer Widerstand	170 Ω cm
thermische Leitfähigkeit	7.2 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
mittlerer Koeffizient thermischer Expansion (0-300 °C)	9.2 · 10 <sup>-6</sup> K
β-Transus	999 ± 15 °C

Titan besitzt eine Vielzahl von Anwendungsgebieten und Applikationen. Diese werden nach drei Qualitätsmerkmalen eingeteilt:

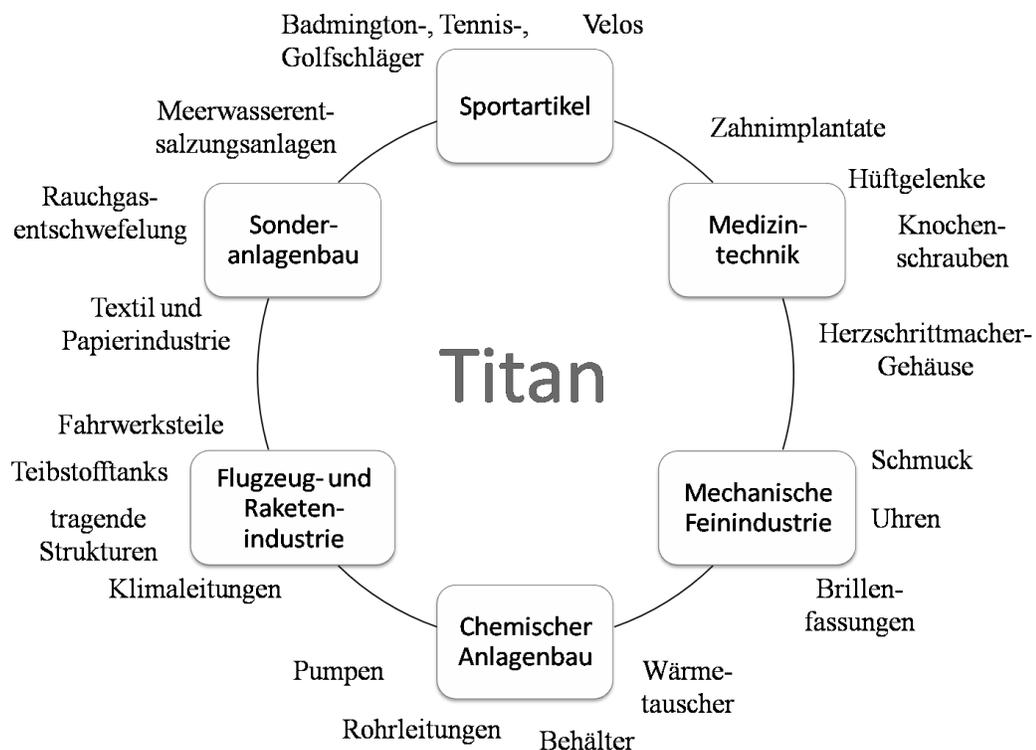
**Beständigkeit gegenüber korrodierenden Medien:** Titan ist ungiftig und biologische Nachteile beim Einsatz im menschlichen Körper sind zurzeit nicht bekannt. Ein immens wichtiger Anwendungsbereich liegt daher in der Medizintechnik, beispielsweise bei der Herstellung von Knochenersatz oder -stützen, von Herzschrittmachern oder Zahnimplantaten. So lösten die bisher aus Titan hergestellten Implantate, im Gegensatz zu Nickel, keinerlei Allergien aus. Außerdem wird so die Kombinationsmöglichkeit von Eigenschaften wie der Festigkeit, der Ermüdungsfestigkeit, des geringen spezifischen Gewichts mit seiner herausragenden Korrosionsbeständigkeit und Biokompatibilität ausgenutzt. Aufgrund der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit von Titan wird es ebenfalls in Bereichen der Rohrleitungen von Gas- und Ölverarbeitung verwendet oder im Behälterbau für den Transport von hochaggressiven Stoffen.

**Struktur- und Temperatureigenschaften:** Auch in der Architektur findet Titan häufige Anwendung. Dieses Element, mit seinem Schmelzpunkt von 1670 °C, ist durch das Japanische Bauministerium als „nichtbrennbares Material“ für Bedachung und Fassaden zertifiziert. Unisoliertes Titan kann Feuer tests widerstehen, bei denen die Metalltemperatur 1100 °C erreicht. Das GUGGENHEIM-Museum in Bilbao hat durch seine 32 000 m<sup>2</sup> Titanblechverkleidung die Aufmerksamkeit von Designern und Architekten auf dieses Material gelenkt. Mittlerweile gibt es mehrere Prestigebauten, wie etwa das VAN GOGH-Museum in Amsterdam und das Glasgower Museum der Wissenschaft, die umfangreich Titan für Dach und Fassade genutzt haben. Wegen seiner außergewöhnlichen matt-silbrigen Optik in Kombination zu seiner Materialbeständigkeit hat Titan auch in der Herstellung von Uhren und Schmuck seinen festen Platz eingenommen.

**Verhältnis der hohen Festigkeit zur geringen Dichte:** Titan ist für den Maschinen- und Anlagenbau genauso wie für die Automobil-, Luft- und Raumfahrtindustrie von großer Bedeutung, da das Zusammenspiel zwischen seiner hohen Festigkeit und der geringen Dichte im Vergleich zu anderen Metallen von Vorteil ist. Mitte des 20. Jahrhunderts erlebte die Titanindustrie einen enormen Aufschwung, nämlich als die Nachfrage für leichte und temperaturbeständige Materialien für den Flugzeugbau zunahm. Auch in der Sparte der Sportgeräte, wie etwa bei Fahrrädern, Kletterausrüstungen und Schlägern für diverse Sportarten führt Titan zu relevanten Gewichtsverringerungen.

In Abbildung 3.2 werden die wichtigsten Anwendungsgebiete aufgezeigt, für welche der mittlerweile jährliche Gesamtverbrauch von 470 000 t Titan benötigt wird [8, S. 95ff]. Der Spitzenreiter ist hierbei die Luftfahrtindustrie mit 190 000 t/a.

Ein breites Feld von Titanlegierungen ermöglicht es Designern, maßgeschneiderte Materialien für unterschiedlichste Bedürfnisse und Applikationen zu kreieren. Ein weitgehend verwendetes Identifikationssystem für verschiedene Qualitätsstufen von *commercially pure* (CP) Titan und seinen Legierungen, welches aussagekräftige Daten sowohl zu Festigkeit als auch zu Korrosionsbeständigkeit gibt, wird durch den US-amerikanischen Standard ASTM (*American Society for Testing and Materials*) spezifiziert. Demnach werden Titan und seine Legierungen mit *Grade 1 - 35* bezeichnet [9], wobei *Grade 1 - 4* den Reinheitsgrad von CP-Titan angeben. Reintitan hat die Werkstoffnummer 3.7034; der wirtschaftlich am bedeutendsten eingesetzte Werkstoff Ti-6Al-4V (*Grade 5*) hat die Nummer 3.7164.



**Abbildung 3.2:** Die wichtigsten Anwendungsgebiete von Titan und seinen Legierungen

### 3.1.1 Korrosionsbeständigkeit an der Luft

Titan als solches ist sehr reaktionsfähig. Wann immer es der atmosphärischen Luft oder dem Sauerstoff in verschiedenen chemischen Umgebungen ausgesetzt wird, bildet es spontan und innerhalb von Sekundenbruchteilen einen kompakten, gut haftenden Oxidfilm (Passivschicht). Die Titanoxidschicht kann in unterschiedlicher stöchiometrischer Form ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  etc.) und Struktur (amorph oder kristallin) in den Phasen Anatas, Rutil und Brookit vorliegen, was aus dem binären Phasendiagramm Ti-O (Abbildung 3.3) ersichtlich ist. Das Oxid, welches bei normaler oder schwach erhöhter Temperatur vorhanden ist, wurde als Rutil identifiziert, einer tetragonalen Form von Titandioxid. Diese Form des Titanoxids gibt dem Werkstück seine silberweiße Farbe ( $\text{TiO}_2$  ist reinweiß: Anwendung als Pigment). Allgemein sind die dünneren Oxidschichten eher amorph, während bei dickeren Schichten der kristalline Anteil oft mit der Schichtdicke ansteigt. Dickere Oxidschichten lassen sich einerseits thermisch bei höheren Temperaturen, andererseits durch elektrochemische Oxidation (Anodisieren) erzeugen. In normaler Atmosphäre wachsen sie bis zu einer maximalen Dicke von 7 - 10 nm an und verleihen dem Titan seine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit in einer großen Anzahl verschiedenster korrodierender Medien. Unter der Voraussetzung, dass ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, bleibt der Oxidfilm erhalten und bildet sich praktisch sofort wieder, wenn er mechanisch beschädigt wurde. Die so gebildeten Oxide sind nur in starken Säuren bzw. fluoridhaltigen Medien löslich (Kapitel 3.3) und gängige Vorbehandlungsverfahren, wie bei anderen Metallsubstraten, die nur basische Reinigung und saures Beizen beinhalten, sind hier nicht ausreichend [10].

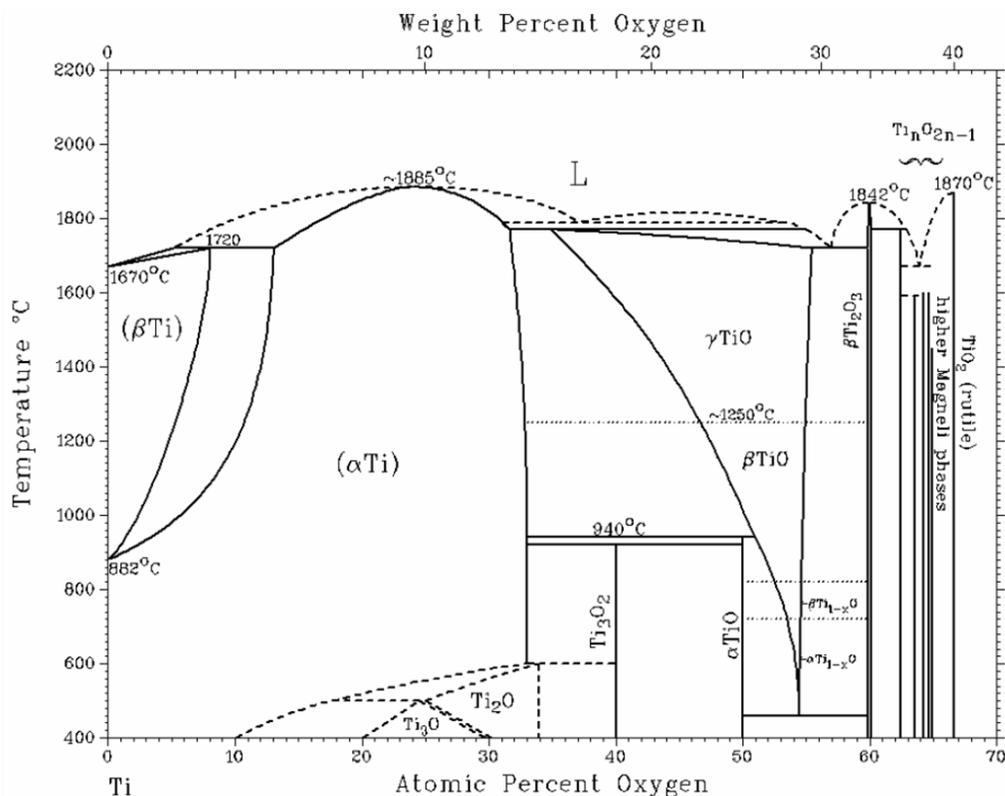


Abbildung 3.3: Binäres Phasendiagramm von Titan - Sauerstoff (Ti - O) [11]

### 3.1.2 Korrosionsbeständigkeit in wässrigen Lösungen

Der weite Stabilitätsbereich des Titanoxid in wässrigen Lösungen ist im POURBAIX-Diagramm in Abbildung 3.4 ersichtlich. Hier sind in einem kartesisches Koordinatensystem die Elektrodenpotentiale für Ti,  $Ti_xO_y$  und  $Ti^{2+}$  gegen den pH-Wert bei 25 °C aufgetragen [12]. Das Diagramm enthält die chemischen und elektrochemischen Gleichgewichtskurven des Systems Ti/ $H_2O$  und grenzt die Bedingungen ab, unter denen man Immunität, das bedeutet keinen Angriff auf das Metall, sowie Korrosion oder Passivität, erwarten kann.

Jede Kurve stellt eine im Gleichgewicht befindliche Reaktion dar. Eine horizontale Linie entspricht einem Gleichgewichtszustand, in dem Elektronen, aber keine  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen enthalten sind. Eine senkrechte Linie entspricht einem Gleichgewichtszustand, in dem  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen, aber keine Elektronen vorhanden sind. Eine geneigte Gerade schließlich entspricht einem Gleichgewichtszustand, in dem sowohl  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen als auch Elektronen enthalten sind.

Das Diagramm enthält Bereiche, in denen das Metall ionisch in Lösung geht ( $< \text{pH } 5$  und  $-1.6 \text{ V} < E < -0.2 \text{ V}$ ) und Bereiche, in denen das Metall als kondensierte Phase entweder in reiner Form oder als Metalloxid vorliegt. In dieser Abbildung gibt es nur eine Korrosionsregion, aber drei verschiedene passive Titanoxidphasen.

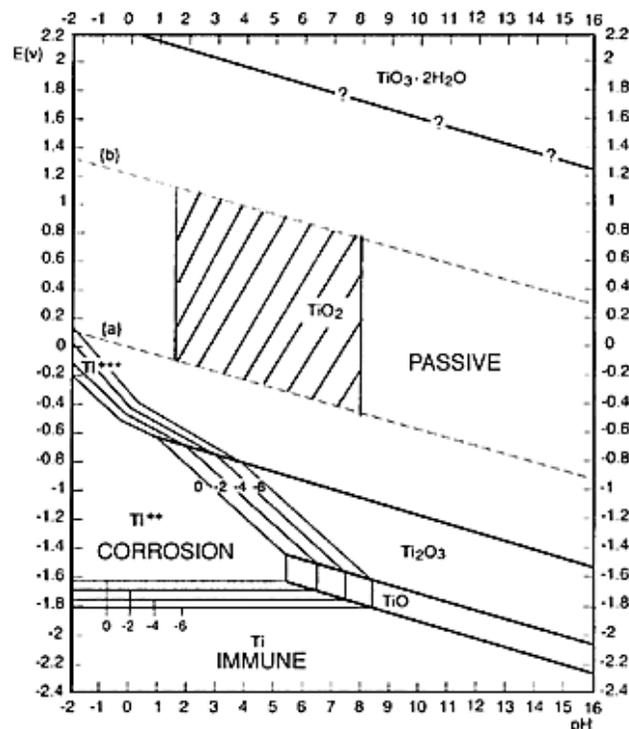
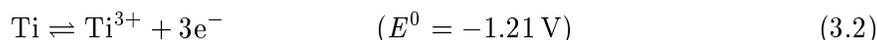
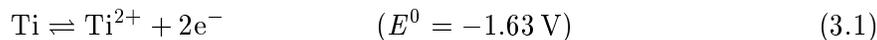


Abbildung 3.4: POURBAIX-Diagramm: Potential/pH-Gleichgewicht für Ti/ $H_2O$  [13, S. 14ff]

Taucht man ein Metall in eine Lösung seines Salzes, so gilt das Gleichgewicht  $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$ , wobei der potentialbildende Vorgang in dem Bestreben der Metallatome besteht, dieses Gleichgewicht einzustellen. Das starke Reaktionsbestreben des reinen Titanmetalls, in ionischer Form aufzutreten, ist durch sein niedriges elektrochemisches Standardpotential  $E^0$  (Gleichungen 3.1 und 3.2) gegeben [14]. Titan strebt danach, Elektronen in Kontakt mit allen edleren Elementen abzugeben. Durch die Abgabe der 4 Elektronen vom letzten teilbesetzten Band der Elektronenschale  $[Ar] 3d^0 4s^0$  erreicht es die stabilste Elektronenkonfiguration (+4). In Wasser oxidiert Titan aufgrund der Reduktion der Wasserstoffionen sehr schnell und es bilden sich leicht Titanoxide an der Metalloberfläche (Gleichung 3.3). Diese dünnen Oxide sind stabil, haftfest und nicht porös, so dass das Titan nicht weiter oxidieren kann. Diese Passivierung macht das Titan zu einem chemisch sehr beständigen Element, ersichtlich aus der Korrosionsbeständigkeit gegen eine Reihe von sauren und alkalischen Lösungen.

Oxidierende Säuren wie Salpetersäure oder Chromsäure wirken nur sehr langsam auf Titan ein. Auch Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure greifen nur schwach an, obwohl bei hohen Konzentrationen und hoher Temperatur der Angriff verstärkt werden kann. Die einzigen Substanzen, die Titan schnell auflösen, sind Flusssäurelösungen. Die Vorgänge, die hierbei stattfinden, werden in Kapitel 3.3.2 diskutiert.



## 3.2 Fügeverfahren

### 3.2.1 Schweißen

Obwohl auch andere Techniken Einzug gehalten haben, blieb bis heute das Schweißen das gängigste Titanfügeverfahren. Titanlegierungen mit  $\alpha$ - oder  $(\alpha+\beta)$ -Struktur gehören zu den Metallen, die sich durch Schweißen miteinander verbinden lassen. Allerdings tritt bei Temperaturen von über 650 °C eine merkliche, durch Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff verursachte Verunreinigung des Titans auf. Die gängigen Verfahren des Oxyacetylen-Lichtbogenschweißens, des Schweißens mit ummantelten Elektroden oder des Schweißens ohne Flussmittel, dürfen daher nicht angewendet werden [15, 16].

Titan lässt sich nur elektrisch unter Edelgas oder im Hochvakuum schweißen. Handelübliches Schweißargon ist nicht ausreichend, es erfordert Reinstargon mit einem Reinheitsgrad von 99.9% und einem Taupunkt von -50 °C. Die Schnittkanten der zu verschweißenden Werkstücke müssen gut aufeinander passen, sie sollten nicht abgeschmirgelt, sondern gefeilt sein. Im Bereich der zu legenden Naht muss das Blech vollkommen blank sein. Staub, Schmutz, Öl usw. sind mit Aceton oder Alkohol zu entfernen. Eine zusätzliche Reinigung mit einem Salpetersäure-Flusssäure-Gemisch ist günstig. Als Schweißzusatz dient ein blanker Draht der gleichen Qualität.

### 3.2.2 Löten

Beim klassischen Löten wird in Abhängigkeit von der Fügetemperatur zwischen dem Weichlöten ( $T < 450\text{ °C}$ ) und dem Hartlöten ( $450\text{ °C} < T < 1100\text{ °C}$ ) unterschieden. In den verschiedenen Temperaturbereichen kommen dabei unterschiedliche Lötwerkstoffe zum Einsatz. Deren jeweilige Schmelzbereiche liegen mehr oder weniger deutlich unter dem des zu fügenden Grundmaterials. Beim Erreichen der Löttemperatur schmilzt das Lot auf, benetzt die Oberflächen der zu verbindenden Bereiche und bewirkt nach dem Erkalten eine haftfeste Verbindung der Fügepartner. Die so gebildete Lotschicht besteht somit immer aus einem anderen Material als die Bauteillagen [17].

Weichgelötet wird am besten mit Loten auf Blei-Zinn-Basis bei Arbeitstemperaturen zwischen  $200 - 300\text{ °C}$ , nachdem die Berührungsflächen mit Kupfer oder Silber galvanisiert oder tauchplattiert wurden [18]. Durch diese Oberflächenvorbehandlung wird die Benetzbarkeit und Haftung wesentlich verbessert.

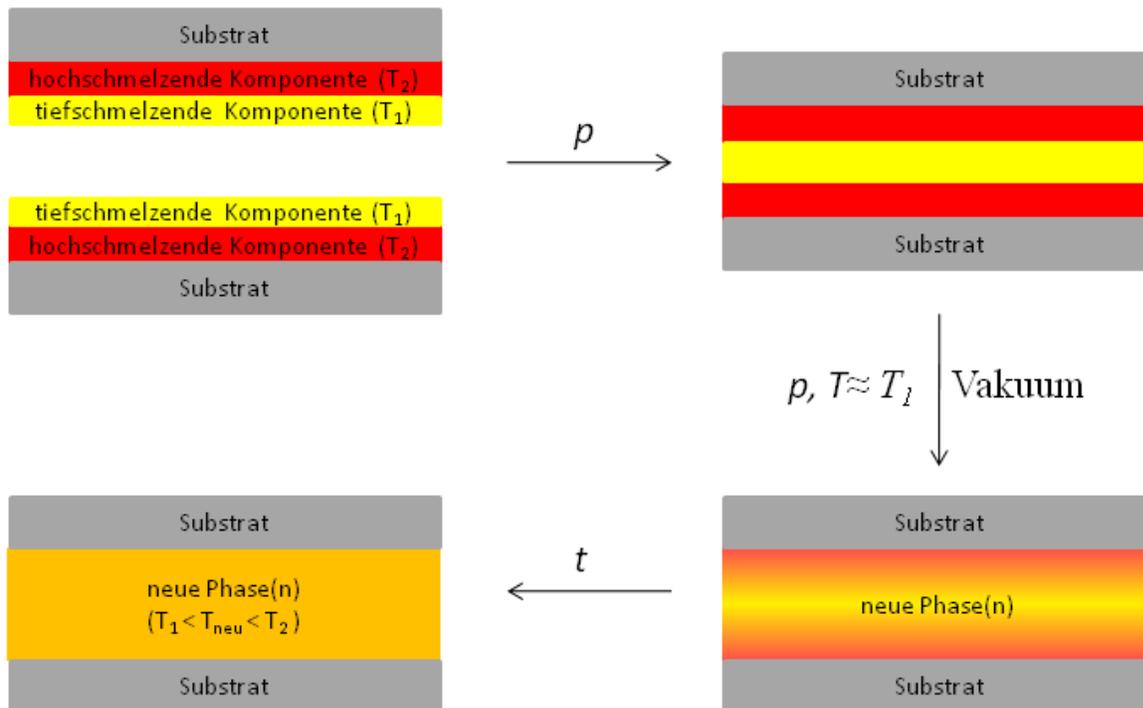
Bei den höheren Temperaturen des Hartlötens ist die Bildung von intermetallischen Phasen durch die Auswahl des Lötwerkstoffs zu vermeiden. Titan bildet mit fast allen Metallen spröde intermetallische Phasen in der Schmelzzone. Silber macht hier eine Ausnahme, sodass man dieses Metall für Zwischenschichten verwendet und es Hauptbestandteil einer Reihe von Loten für Titan ist. Darüber hinaus weisen Silberbasislote ein ausgezeichnetes Fließ- und Benetzungsverhalten in Verbindung mit Titangrundwerkstoffen auf, wodurch sich auch komplexe Bauteile löten lassen [19]. Mit Titanbasisloten (z.B. Ti-Cu-Ni (15% Cu, 15% Ni)) sind Verbindungen möglich, die sowohl mechanisch und auch chemisch nahezu grundwerkstoffähnliche Eigenschaften aufweisen. Die Nachteile dieses Lotes sind jedoch in den eingeschränkten Fließ-eigenschaften und der relativ hohen Arbeitstemperatur von  $950\text{ °C}$  zu finden [20].

Für das Löten von Titanlegierungen ist es besonders wichtig, dass die Passivschicht im Vorfeld entfernt wird. Besonders dicke Oxidschichten bzw. Verzunderungen müssen mittels mechanischer Entzunderungsverfahren, wie Sandstrahlen, Schleifen oder Bürsten, abgetragen werden. Sofern nicht im Vakuum oder unter Schutzgas gelötet wird, sind Flussmittel erforderlich, die die Oxidschicht auflösen und vor weiterer Gasaufnahme schützen sollen. Für Silberlote sind Flussmittel geeignet, die aus Mischungen von Alkalichloriden und -fluoriden mit geringen Zusätzen an AgCl und CuCl<sub>2</sub> bestehen, wobei AgCl beim Löten zersetzt wird und das Silber die Titanoberfläche schützt. Meist bereiten die spröden intermetallischen Phasen Schwierigkeiten, die sich bei der Reaktion der Lote mit dem Titan bilden und die Festigkeits- und Duktilitätseigenschaften der Lötverbindungen merklich beeinträchtigen. Außerdem können die Flussmittel nicht restlos gegen eine Aufnahme von atmosphärischen Gasen schützen.

### 3.2.3 Isothermes Diffusionslöten

Das isotherme Diffusionslöten ist ein thermisches Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen von Werkstoffen, wobei eine flüssige Phase durch Schmelzen eines Lotes (Schmelzlöten) oder durch Diffusion an den Grenzflächen (Diffusionslöten) entsteht. Die Solidustemperatur der Grundwerkstoffe wird nicht erreicht. Charakteristisch für diesen Fügeprozess ist, dass sich die eigentliche Lotlegierung aus zwei oder mehreren Komponenten erst während des Lötvorgangs bildet. Das Aufbringen des Lotes, erst die höher, danach die tiefer schmelzende Komponente, erfolgt in Form von Pasten, Folien, Blechen, Pulvern oder durch elektrochemische Abscheidung.

In Abbildung 3.5 wird schematisch der Ablauf des isothermen Diffusionslötens aufgezeigt. Zwei mit Lot versehene Bauteile werden unter einem bestimmten Anpressdruck bei konstanter Temperatur im Vakuum miteinander gefügt, wobei sich die höher schmelzende Komponente in der Schmelze der niedrig schmelzenden zu lösen beginnt. Das verlötete Bauteil, bei dem aus den beiden Lotkomponenten mit unterschiedlichen Schmelzpunkten eine einheitliche Lotlegierung entstanden ist, weist eine Wiederaufschmelztemperatur auf, die zwischen den beiden Schmelzpunkten der ursprünglichen Lotkomponenten liegt.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Ablauf des isothermen Diffusionslötens

Von den möglichen Variationsmöglichkeiten für Diffusionslotsysteme stellte sich Silber-Zinn als besonders geeignet für das Diffusionslötens von Nicrofer-Stahl bzw. Kupfer heraus und wurde in der eigenen Arbeitsgruppe bereits eingehend untersucht [3, 21]. Ag und Sn werden hintereinander in einem geeigneten Verhältnis galvanisch auf ein Bauteil aufgebracht. Beim anschließenden Lötens mit einem adäquat beschichteten Gegenstück wird auf eine Temperatur aufgeheizt, die knapp über dem Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Sn, aber auch über der eutektischen Temperatur von Ag und Sn liegt. An diesem Punkt schmilzt nur das Sn. Das höher schmelzende Ag jedoch, dessen Schmelztemperatur nicht erreicht wurde, beginnt sich darin zu lösen.

Betrachtet man die Phasenumwandlungen im binären Phasendiagramm Ag-Sn (Abbildung 3.6), so erkennt man, dass sich Zusammensetzung der Schmelze entlang einer Isotherme nach links verschiebt. Die zuerst zinnreiche Phase sättigt sich mit Ag, bis die Liquiduskurve erreicht ist und sich die  $\epsilon$ -Phase auszuschleiden beginnt. Ab dem Erstarrungspunkt, bei dem keine Schmelze, sondern nur noch die feste  $\epsilon$ -Phase vorliegt, ist ein Transport der Atome nur mehr über Festkörperdiffusion möglich. Diese verläuft vergleichsweise langsam und die Temperatur wird so lange gehalten, bis beide Komponenten homogen vermischt sind. Das Verhältnis von Ag zu Sn wird so gewählt, dass sich schließlich die silberreiche  $\zeta$ -Phase oder die feste Lösung von Zinn in Silber ausbildet. Hier liegt die Wiederaufschmelztemperatur deutlich über der eigentlichen Löttemperatur.

Auf diese Weise lassen sich auch thermisch empfindliche bzw. mikrostrukturierte Grundmaterialien schonend fügen, sodass dabei eine hohe Festigkeit der Verbindung und eine hohe Wiederaufschmelztemperatur der Lötnaht erhalten bleiben.

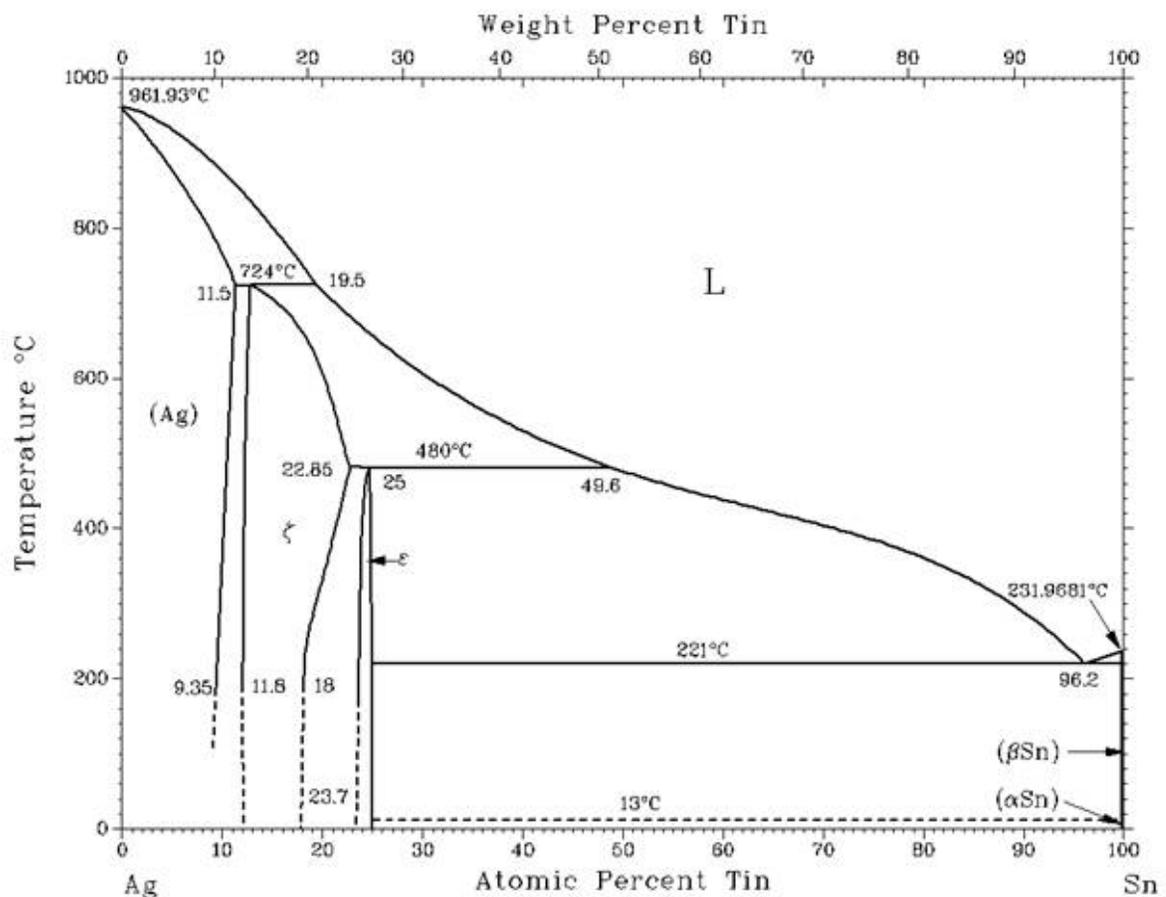


Abbildung 3.6: Binäres Phasendiagramm von Silber - Zinn (Ag - Sn) [11]

### 3.3 Aktivierung für das galvanische Beschichten aus wässrigen Lösungen

Um die Wirksamkeit einer Beschichtung für eine bestimmte technische Anwendung zu gewährleisten, wird in allen Einsatzbereichen von beschichteten Werkstoffen gefordert, dass die Schicht mit einer, der technischen Anforderung entsprechenden Haftfestigkeit auf das Substrat aufgebracht wird [22]. Diese Haftfestigkeit wird meist nur erreicht, wenn die Oberfläche der zu beschichtenden Werkstücke vor der Beschichtung chemisch und/oder mechanisch vorbehandelt wurde. Die Vorbereitung der Oberfläche ist der wesentliche erste Schritt in jeder erfolgreichen elektrochemischen Beschichtung. Im Zusammenspiel von Beize und elektrolytischen Verfahren stellt die Reinigung zu Beginn des galvanischen Prozesses die optimale Oberflächenbeschaffenheit eines zu beschichtenden Werkstückes sicher [23]. Dabei sind konventionelle Beschichtungsmethoden für Stähle und andere Metalle nicht zufriedenstellend auf Titan übertragbar.

Allgemein gilt, dass zuerst gröbere Partikelverunreinigung, sowie Fette, Öle und Emulsionen von der Werkstückoberfläche entfernt werden müssen, um eine gleichmäßige Aktivierung durch Beizen zu gewährleisten. Da dicke Zunderschichten lange Beizzeiten erfordern, was leicht zur Wasserstoffaufnahme führen kann, ist es vorteilhaft, den Zunder vor dem Beizen mechanisch zu entfernen. Folglich sollte eine Reinigung in organischen Lösungsmitteln, die jedoch, um einer möglichen Spannungsrisskorrosion vorzubeugen, keine chlorierten oder ähnlich wirkenden Kohlenwasserstoffe enthalten dürfen, oder in wässrigen, alkalischen Lösungen erfolgen. Titan ist gegen diese Medien beständig, deshalb werden nur oberflächlich haftende Verunreinigungen gelöst, aber die Titanoberfläche selbst wird nicht angegriffen.

Im Fall von Titan ist durch die dünne, stabile, zähe und weitgehend inerte Oxidschicht, welche die Grundlage der Korrosionsbeständigkeit von Titan bildet, auch ein Hindernis für viele Oberflächenbehandlungen wie Plattinieren, Lackieren und Kleben gegeben. Eine „aktivierte“ Metalloberfläche ist grundsätzlich eine oxidfreie, nicht passivierte Fläche. Die Aktivierung des Titans soll erreicht werden, indem die Titanoxidschicht komplett aufgelöst wird. Daher bildet das chemische Beizen den wichtigsten Teil der Substratvorbehandlung. Es erfolgt in wässrigen Lösungen, meist in einer Kombination von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Flußsäure (HF). Um die Wasserstoffbildung zu hemmen und eine mögliche Wasserstoffversprödung des Titans zu verhindern, sollte das Verhältnis  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  ungefähr 10/1 gewählt werden.

Für spezielle Anwendungen wurden alternative Vorbehandlungsverfahren entwickelt. Dazu gehören z.B. die trockenchemische Vorbehandlung von Titan für das Kleben durch Silikatisierung nach der Saco<sup>®</sup>-Technik [24, 25] und das Entzundern unter Ionenbeschuss unter Vakuum [26]. Die Oxidentfernung allein reicht nicht, um eine haftende Beschichtung zu erreichen. Die erneute Oxidbildung durch Spülen oder Luftkontakt muss vermieden werden. Das bedeutet, der geschaffene aktive Zustand muss bis zum Auftragen der Beschichtung erhalten bleiben.

Zusammenfassend wird festhalten, dass Titan für eine Beschichtung zusätzlich zu der üblichen Reinigung und der groben Oxidentfernung, mit einem speziellen Aktivierungsverfahren vorbehandelt werden muss. Wenn man versucht, das Titan ohne ein solches Spezialverfahren elektrochemisch oder chemisch zu beschichten, erhält man sehr mangelhafte Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht.

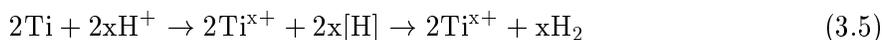
Umfassende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten [22, 27–30] sind durchgeführt worden, um Titan vor einer elektrochemischen Beschichtung zu aktivieren und auf diese Weise haftfest zu galvanisieren. Die Haftfestigkeit war in den meisten Fällen jedoch sehr mangelhaft. In anderen Fällen waren die vorgeschlagenen Verfahren nicht reproduzierbar oder sehr schwer kontrollierbar sowie auch meistens chemisch äußerst aggressiv.

### 3.3.1 Aktivierung in wässrigen, nicht fluoridhaltigen sauren Lösungen

In wässrigen, sauren Lösungen kann die Titanoxidschicht aufgelöst werden. Dabei gilt für einen Angriff durch nicht oxidierende Säuren ( $0 < x \leq 2$ ):



Wenn die Bildung und Auflösung der Deckschicht im stationären Zustand gleich schnell verlaufen, bleibt das Metall mit der Oxidschicht geschützt und somit im passiven Zustand [22]. Durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration wird nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktion 3.4 nach rechts verschoben, was eine schnellere Auflösung der Oxidschicht mit sich bringt. Auch eine Temperaturerhöhung hat die Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts zur Folge. Wenn gleichzeitig die Nachbildung der Oxidschicht langsamer verläuft als ihre Auflösung, wird das Titan durch den Abtrag der Oxidschicht allmählich aktiv. Im aktiven Zustand kommt das Metall mit dem Elektrolyten in Kontakt, der die Oxidschicht aufgelöst hat, und wird aufgrund seiner Elektronegativität gemäß der Gleichung 3.5 sofort angegriffen.



Das aktivierte Titan wird in der Lösung oxidiert und das Metall wird abgetragen. Die oxidierten Ionen bilden aber nach der Gleichung 3.4 wiederum Titanoxide, welche die Oberfläche erneut passivieren und den Angriff vermeiden. Mit der sauren Aktivierung des Titans geht deshalb wegen der involvierten Oxidation des Metalls eine erneute Passivierung einher. Bei den diskutierten parallel ablaufenden Prozessen in einer sauren Lösung wird das Metall in der Lösung aktiver oder passiver, mehr oder weniger von Oxiden befreit, und daraus resultierend wird es mehr oder weniger angegriffen, je nachdem, welche Reaktion am schnellsten abläuft. Allgemein gilt, je stärker und konzentrierter die Säure ist, desto schneller wird die Oxidschicht aufgelöst. Eine zu starke Oxidation des Metalls begünstigt jedoch wiederum eine Passivierung. Enthält der Elektrolyt ein Oxidationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure, so werden dessen Ionen (beispielsweise nach Gleichung 3.6 für Salpetersäure [31]) anstelle der Wasserstoffionen reduziert.



Dabei wird die Oxidation des Titans durch eine höhere Antriebskraft beschleunigt, so dass der Angriff auf das Metall zunächst größer wird. Gleichzeitig nimmt damit aber auch die Konzentration der  $\text{Ti}^{x+}$ -Ionen so stark zu, dass folglich die Reaktion 3.4 nach links dominanter wird. Somit kommt es wieder zur Ausbildung der  $\text{TiO}_x$ -Deckschicht und zum Stillstand der Korrosion.

Die Gegenwart von oxidierenden Stoffen begünstigt also die Bildung einer oxidischen Deckschicht und erhöht damit die Korrosionsbeständigkeit des Metalls auch gegenüber nicht-oxidierenden Säuren. In Fällen, wie etwa der Behandlung mit oxidierenden Säuren wie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Königswasser ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ), entsteht das schützende Titanoxid  $\text{TiO}_2$ , das aus dem 4-wertigen Titan-Ion gebildet wird und in wässrigen, sauren Lösungen thermodynamisch stabil ist (vgl. POURBAIX-Diagramm, Abbildung 3.4). Da oxidierende Säuren die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung 3.5 beim Metallangriff reduzieren, vermeiden sie eine ungünstige Wasserstoffaufnahme der Titanoberfläche, die zur Versprödung des Metalls führen kann. Deshalb werden Beiz-, Ätz- und Aktivierungslösungen oft oxidierende Reagenzien zugefügt.

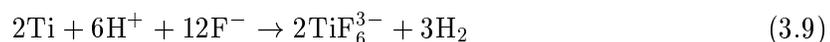
### 3.3.2 Aktivierung in Flusssäure und fluoridhaltigen Lösungen

Flusssäure löst Titanoxide und Titanmetall sehr schnell auf und die Metalloberfläche wird besonders stark aktiviert. Für einen Angriff der Titanoxidschicht durch fluoridische, saure Lösungen gelten folgende beide Reaktionsgleichungen (3.7 und 3.8) [32]:



Geringe Zusätze von löslichen Fluoriden zu anderen Säuren erniedrigen das Potential des Titans erheblich. Der Grund für die stärkere Auflösung von Titan in Anwesenheit von Fluoriden ist die Bildung der komplexen Anionen  $\text{TiF}_6^{3-}$ . Folglich verläuft die Reaktion 3.4 nach rechts, in Richtung der Auflösung der Oxidschicht, schneller und die Tendenz zur Bildung von Titanoxiden aus den Titankationen wird vermindert. Weil die Repassivierung des Titans herabgesetzt wird, kann die Metalloberfläche weiter angegriffen werden. Der Titanangriff unter Anwesenheit von Fluoridionen in saurer Lösung kann mit der Gleichung 3.9 beschrieben werden.

Das Titanelektrodenpotential wird mit der fortschreitenden Auflösung der Oxidschicht in einer Lösung negativer, da sich die Konzentration von  $\text{Ti(III)}$ , der oxidierten Spezies, bzw. dessen Aktivität ( $a_{\text{ox}}$ ) in der HF-Lösung durch diese Komplexbildung verringert. Das wird durch die NERNST-Gleichung 3.10 beschrieben. Ein Gleichgewichtspotential kann nicht erreicht werden und die Titanauflösung wird nicht wie in fluoridfreien Lösungen gestoppt.



$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (3.10)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte zur Aktivierung und Beschichtung von Ti-6Al-4V verwendet. In diesen soll eine Repassivierung aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff und nur sehr geringen Wassergehalten vermieden werden. Bei der Auswahl der ionischen Flüssigkeiten wurde solche gewählt, deren Monomereinheiten Fluoride enthalten, die bei einer elektrolytischen Zersetzung freigesetzt werden und zur Substrataktivierung beitragen könnten. Im folgenden Kapitel werden die ionischen Flüssigkeiten genauer beschrieben.

## 4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) sind im engeren Sinn Systeme, die sich aus Kationen und Anionen zusammensetzen und in der Regel frei von molekularen Lösungsmitteln sind [33]. Für die geläufigste Definition wurde der Siedepunkt des Wassers als Bezugsgröße gewählt. Als ionische Flüssigkeiten bezeichnet man somit ionische Verbindungen, die unterhalb von 100 °C im flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

Da dies auch den Raumtemperaturbereich betrifft, stößt man häufig auf die Bezeichnung RTIL (engl. *room temperature ionic liquid*). Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ wurde mit Bedacht gewählt und ersetzt den früher üblichen Begriff „Salzschmelze“, der zu sehr an korrosive, viskose Hochtemperaturelektrolyte denken lässt. ILs und die überkritischen Fluide, eine weitere Klasse neuer Lösungsmittel, werden mit dem Schlagwort „neoterische Flüssigkeiten“ (Synonym für modern, neuzeitlich, zeitgemäß) zusammengefasst [34, 35]. Das bedeutet in diesem Zusammenhang so viel wie eine Klasse neuer Solventien, die bemerkenswerte Eigenschaften aufweisen, mit denen neue Wege beschritten werden können und die großes Potential für industrielle Applikationen bieten [36].

ILs liegen über einen vergleichsweise weiten Temperaturbereich flüssig vor und weisen aufgrund starker ionischer Wechselwirkungen einen niedrigen, mit normalen Apparaturen kaum messbaren Dampfdruck auf. Im Vergleich zu rein anorganischen Salzen, wie z.B. NaCl ( $F_p = 801\text{ °C}$ ), tragen die geringe Symmetrie der aufbauenden Ionen und die Verteilung der jeweiligen Ladungen durch Resonanz über einen großen Molekülbereich dazu bei, dass ILs bei niedrigen Temperaturen im flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

Die Klassifikation der ILs basiert auf der Art der Kationen. Typische Vertreter hierbei sind organische Kationen wie Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Phosphonium- und quarternäre Ammoniumverbindungen. Zu den gängigen Anionen gehören u.a. Chlorid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Kapitel 4.3). Die organischen Kationen weisen meist eine sperrige, unsymmetrische Struktur auf und sind schwach mit einem anorganischen Anion koordiniert.

Durch sämtliche Kombinationen möglicher Anionen und Kationen miteinander wäre die Herstellung einer unüberschaubaren Vielzahl ionischer Flüssigkeiten denkbar, bislang hat allerdings nur ein Bruchteil dieser Struktur motive Realisierung erfahren. So können verschiedenste ILs mit protischen bzw. aprotischen, hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften hergestellt werden und die stofflichen Eigenschaften lassen sich gezielt auf die Anforderungen einer bestimmten Anwendung einstellen, was ihnen die Bezeichnung „designer solvents“ eingebracht hat. Die Zahl der ILs, die zumindest auf dem Papier konstruiert werden können, schwankt je nach dem Verbindungstyp zwischen  $10^{12}$  und  $10^{18}$  [37]. Mittlerweile sind rund 1000 unterschiedliche Verbindungen herstellbar, nur etwa 300 davon sind auch kommerziell erhältlich.

## 4.1 Historische Entwicklung

Die Entwicklung der ersten ILs reicht bis ins Jahr 1914 zurück [38]. WALDEN beschrieb hier erstmals die Verbindung Ethylammoniumnitrat  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$ , ein Salz, das mit seinem Schmelzpunkt von 12 °C bei Raumtemperatur flüssig vorliegt, aber geringe Mengen Wasser enthält (200 - 600 ppm) [39]. Damals wurde dieser neuen Verbindungsklasse und ihren Potentialen noch keine große Aufmerksamkeit entgegengebracht.

Mitte des 20. Jahrhunderts (1948) wurde das erste Patent über ILs, basierend auf dem Chloroaluminat-Anion  $[\text{AlCl}_4]^-$ , veröffentlicht, welches HURLEY und WIER am *Rice Institute* in Texas über die Verwendung als Badflüssigkeiten zum elektrochemischen Abscheiden von Aluminium verfasst hatten [40].

Erst 15 Jahre später (1963) wurde das nächste ähnliche IL-System, basierend auf dem Chlorocuprat-Anion  $[\text{CuCl}_2]^-$ , zusammen mit dem Tetraalkylammonium-Kation  $[\text{R}_4\text{N}]^+$  beschrieben [41]. Die Forschung und Entwicklung konzentrierten sich zu dieser Zeit hauptsächlich auf elektrochemische Anwendungen.

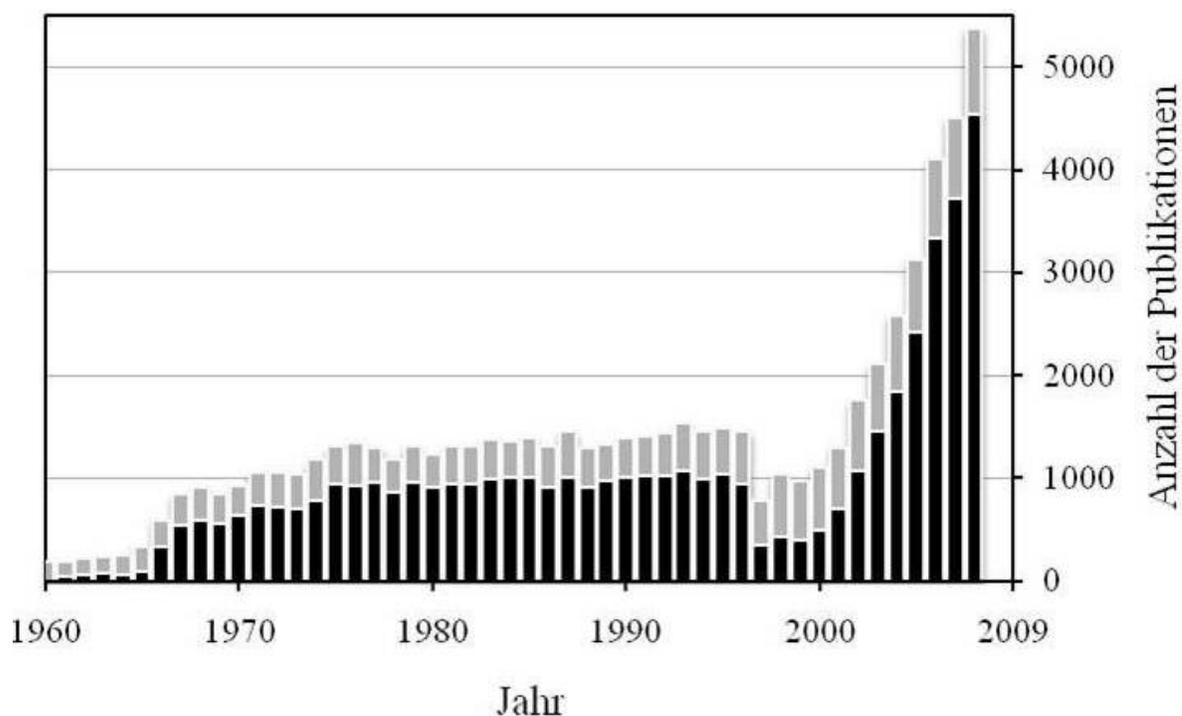
In den achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts boomte das Interesse an der neuen Substanzklasse der ILs und es wurden erstmals auch andere Anwendungsgebiete, wie etwa die Katalyse, intensiver erforscht [42].

Wegweisend war die Arbeit von WILKES, der 1992 erstmals luft- und hydrolysestabilere ionische Flüssigkeiten mit 1,3-Dialkylimidazolium- und N-Alkylpyridinium-Ionen synthetisierte [43]. Hier wurden Wege für viele neue Einsatzmöglichkeiten geebnet, bei denen der Kontakt der ionischen Flüssigkeiten mit der Luftatmosphäre kein Problem darstellt. So konnte erkannt werden, dass ionische Flüssigkeiten nicht nur auf Chloroaluminat-Schmelzen begrenzt sind, sondern eine große Zahl verschiedener Kombinationsmöglichkeiten von Kationen mit Anionen existiert, welche Salze bilden, die bei niedrigen Temperaturen schmelzen.

Seit den letzten Jahren liegt ein Forschungsschwerpunkt vor allem auf der Entwicklung neuer, für verschiedenste Applikationen brauchbarer und hydrolysestabilerer ILs, die im Hinblick auf die Umwelt und die ungiftige Chemie Vorteile aufweisen.

Etwa 30% der in den letzten Jahren publizierten Fachbeiträge beschäftigten sich mit Aspekten der physikalischen Chemie von ILs. Neben OSTERYOUNG, WILKES, HUSSEY und SEDDON, den Pionieren auf dem Gebiet der Erforschung von ILs, beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen anderer namhafter Wissenschaftler, wie z.B. die von ABBOTT, DAVIS, ENDRES, MACFARLANE, OHNO, ROGERS, WASSERSCHIED und WELTON, damit, ILs für verschiedenste Applikationen zu entwerfen und zu charakterisieren [34].

Die Ergebnisse einer Studie mit *SciFinder Scholar* Literaturlatenbank über die Anzahl an Veröffentlichungen aus den letzten 50 Jahren (Papers, Reviews, Patente, Bücher etc.) mit den Begriffen „ionic liquid“ bzw. „ionische Flüssigkeit“ und „molten salt“ in Titel oder Abstract sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Ab Mitte der 1960er Jahre kam vermehrtes Interesse der Forschung an dieser Thematik auf, was sich durch einen plötzlichen Boom der Publikationsanzahl zeigt und welches in den folgenden drei Jahrzehnten nicht nachließ. Seit Anfang des neuen Jahrtausends vermehrte sich die Anzahl der Publikationen jährlich, wobei 2008 bis jetzt einen Höhepunkt darstellt.



**Abbildung 4.1:** Entwicklung der Publikationsanzahl über *ionic liquids* bzw. *ionische Flüssigkeiten* (schwarz) und *molten salts* (grau) von 1960 bis 2008 (ausgewertet mit *SciFinder Scholar* am 12.12.2009)

## 4.2 Anwendungen

Trotz der Erforschung der ILs seit fast einem Jahrhundert gewannen sie erst in den letzten Jahren an Bedeutung, als sich erste technische Einsatzmöglichkeiten abzeichneten. Sie zählen heute zu den neuen Hoffnungsträgern für eine umweltverträgliche und hocheffiziente Chemie. ILs können als Lösungsmittel fungieren, die nicht verdampfen und zudem gut rezyklierbar sind. In gewissem Sinne vereinen flüssige Salze gleichermaßen die Eigenschaften von Feststoffen und Flüssigkeiten. Das führt zu einzigartigen Merkmalen, die so von keinem anderen Material erzielt werden und die den Weg zu vielen innovativen Lösungen eröffnen. Dies gilt sowohl für Prozesse als auch für Produkte, zu denen auch die Elektrolyte in der Elektrochemie zählen.

ILs weisen ein enormes Potential auf, herkömmliche Lösungsmittel in zahlreichen Anwendungen zu ersetzen [44]. Um sie technologisch sinnvoll einsetzen zu können, müssen neben ihrer Verfügbarkeit auch noch ihre gute Handhabbarkeit und eine Möglichkeit des Rezyklierens gegeben sein. Es ist sicher nicht das langfristige Ziel, die gebräuchlichen und effektiv laufenden Verfahren mit wässrigen Lösungsmitteln zu ersetzen, allerdings scheint es realistisch, gute Alternativen für Verfahren zu finden, die bislang nur schwierig und kostspielig durchgeführt werden oder besonders umweltschädlich sind. Man denke hier beispielsweise an Metallabscheidungsprozesse, die nur durch Aufdampfen unter Vakuum realisierbar sind bzw. die Verwendung der hochgiftigen Chromsäure zur Abscheidung von Chrom und cyanidischer wässriger Elektrolyte zur Abscheidung von Silber [45].

Es existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten für ionische Flüssigkeiten in Forschung und Industrie. Überblicksmäßig gibt es folgende Anwendungsgebiete: Synthese [46, 47], Übergangsmetallkatalyse [38, 48], Biokatalyse [49], Elektrochemie, Sensorik [50], Analytik [51–54] sowie Trenn- [55] und Prozesstechnik [56, 57].

Unter dem Gesichtspunkt der Elektrochemie werden ILs als Elektrolyte für technologische Anwendungen wie Oberflächenveredelungen, Batterien [58], Kondensatoren [59], Brennstoffzellen, Elektrosynthesen und Atommüllentsorgung [60] untersucht. Trotz der Vielzahl an möglichen herstellbaren ILs, ist nur ein geringer Anteil auch für elektrochemische Anwendungen geeignet. Einschränkend wirken sich die häufig geringe elektrische Leitfähigkeit ( $< 5 \text{ mS cm}^{-1}$ , Kapitel 4.4.4) und hohe Viskosität (Kapitel 4.4.2) aus. In manchen Fällen weisen ILs, die eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzen, zu kleine elektrochemische Potentialfenster (EW) auf oder besitzen zu geringe chemische Stabilität gegenüber reaktiven Spezies [61]. Daher ist es manchmal schwierig, geeignete ILs zu finden, die Erfolg für ganz bestimmte Anwendungen versprechen. An dieser Stelle sei auf ausgewählte Übersichtsartikel zu diesem Thema verwiesen [49, 50, 62–65].

In den letzten Jahren wurden viele technologische Prozesse vorgestellt. Die bisher herausragendsten von diesen sind folgende:

**BASIL-Prozess** (*biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids*) der BASF [46, 66, S. 126ff]: Er wird seit 2002 bei der Herstellung von Alkoxyphenylphosphinen routinemäßig und kommerziell eingesetzt. Bei diesem patentierten Verfahren werden die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten genutzt, eine Säure mithilfe einer flüssig/flüssig-Phasentrennung aus einem Reaktionsgemisch zu entfernen. Bei der Synthese von Alkoxyphenylphosphinen entsteht Salzsäure, die durch 1-Methylimidazol zu einer ionischen Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt wird. Somit lassen sich Produkt und Salz schon bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  voneinander trennen.

Durch den Einsatz eines Strahldüsenreaktors und durch die katalytische Wirkung von 1-Methylimidazol konnte die Ausbeute der Reaktion um den Faktor 80 000 gesteigert werden. So ist es möglich, anstelle eines Batchreaktors einen schlanken, kontinuierlich betriebenen Strahldüsenreaktor einzusetzen. Dieser ist nur daumengroß und dennoch in der Lage, hunderte von Tonnen des Produkts zu erzeugen.

**Dimersol-Prozesse** der IFP (Institut Français du Pétrole, heute: Axens) [48]:

Diese Gruppe von Prozessen wird in der Erdölindustrie eingesetzt und reformierte auf diesem Gebiet die Technik der Verarbeitung und Umwandlung von Erdölprodukten. Der Grundprozess umfasst eine Gruppe von Verfahren zur Dimerisierung von Olefinen, katalysiert durch Nickelsalze und Trialkylaluminium-Verbindungen. Die große Vielfalt von Olefinen, die in diesen Reaktionen erzeugt werden, wird in der Synthese von Waschmitteln, oberflächenaktiven Verbindungen, Schmierölen und Weichmachern verwendet.

Neben mehreren Spezialverfahren sind derzeit der Dimersol G-Prozess zur Dimerisierung von Propylen und Herstellung von Benzin mit hoher Oktanzahl sowie der Dimersol X-Prozess in dem Buten zu Octen verarbeitet wird, welches man schließlich zur Herstellung von Weichmachern verwendet, die prominentesten Beispiele für diese IFP-Technologie [67, S.109].

## “Green Chemistry”

Die geringe Flüchtigkeit von ILs führte zu deren Bezeichnung als „grüne“ Lösungsmittel [68]. Dieser Begriff steht für aktuelle Bestrebungen, die Menge an Neben- und Koppelprodukten sowie den Verbrauch an Lösungsmitteln und Katalysatoren in Prozessen zu minimieren. ILs sind nicht flüchtige, nichtbrennbare und thermisch stabile Lösungsmittel und als solche ein sehr vielversprechender Ersatz für die traditionellen, flüchtigen organischen Lösungsmittel [69], da ökologische und sicherheitstechnische Probleme weniger ins Gewicht fallen. Vorwiegend aus diesem Grund wurde ILs das Prädikat „umweltfreundlich“ verliehen. Man muss sich aber dennoch bewusst sein, dass toxikologische und entsorgungstechnische Aspekte bisher noch weitgehend unerforscht geblieben sind und langfristige Umweltauswirkungen erst untersucht werden müssen. Es ist bereits bekannt, dass ILs mit längeren Alkylketten grundsätzlich toxisch sind, was bei der Aufbereitung von Abwässern wichtig ist. Wegen der großen Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten ist es daher ein herausragendes Ziel, ILs mit spezifischen Eigenschaften bei möglichst geringer Toxizität herzustellen.

### 4.3 Zusammensetzung

Wegen der sehr allgemeinen Definition für ionische Flüssigkeiten ergibt sich eine große Strukturvielfalt, wobei eine Beschreibung ihrer Eigenschaften nicht einfach übergreifend für alle ILs gegeben werden kann. Durch eine Einteilung anhand von Kationen oder Anionen können jedoch Klassen mit gemeinsamen Eigenschaften zusammengefasst werden.

In Abbildung 4.2 werden einige der gängigsten Strukturelemente dargestellt:

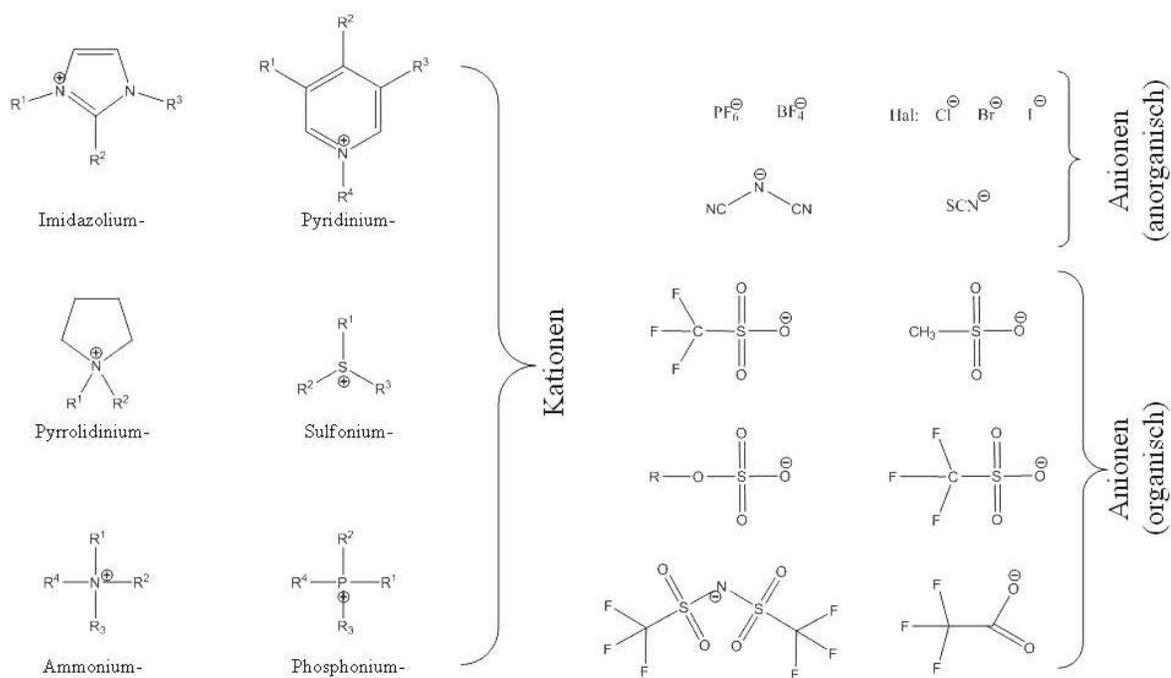
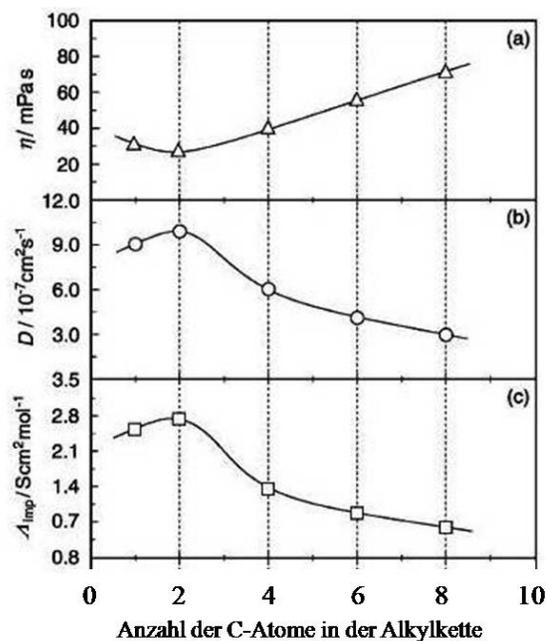


Abbildung 4.2: Beispiele für gängige Strukturelemente ionischer Flüssigkeiten

### 4.3.1 Kationische Bausteine

Bei den Kationen handelt es sich in der Regel um organische, heteroatomare und alkylsubstituierte Strukturen des Typs 1,3-Dialkylimidazolium, N-Alkylpyridinium, Tetraalkylphosphonium, Tetraalkylammonium, N,N-Dialkylpyrrolidinium oder Trialkylsulfonium (Abbildung 4.2). Um bei Raumtemperatur flüssig vorzuliegen, sollten die substituierten Alkylgruppen (R) möglichst unterschiedlich sein [49]. Die Strukturen und Größeneffekte der kationischen Bestandteile sind verantwortlich für die Viskosität und Leitfähigkeit der ILs und kontrollieren bei elektrochemischen Anwendungen zum Beispiel den Massentransport der Metallionen zur Elektrodenoberfläche. Bei derartigen galvanischen Metallabscheidungen werden beim Abscheidopotential Kationen an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und beeinflussen daher auch die Struktur der ausgebildeten Doppelschicht [70]. Während einige Anwendungen zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen aus Phosphonium- und Sulfonium-basierenden ILs existieren, besteht der Großteil der verwendeten Systeme aus N-basierenden Kationen. Imidazolium-Kationen werden hierbei favorisiert, ganz besonders das 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation, das durch besondere Leitfähigkeit hervorsteicht.

Abbildung 4.3 zeigt die Veränderung einiger physikalischer Eigenschaften einer Serie von ILs der Struktur  $[C_x\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid) mit variierendem Alkylrest am Imidazoliumkation (Anzahl der C-Atome in der Alkylkette  $x = 1 - 8$ ) [71]. Mit wachsender Anzahl der C-Atome im Alkylrest nimmt die Viskosität (a) von  $[C_1\text{mim}]$  zu  $[C_2\text{mim}]$  erst ab und steigt dann mit zunehmender Kettenlänge an. Dies verhält sich gegensätzlich zu den Ergebnissen der Summe der Diffusionskoeffizienten (b) und der molaren Leitfähigkeit (c), die beide einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen, wobei deren Maxima bei  $[C_2\text{mim}]$  liegen und die Werte mit weiterem C-Atom-Anstieg sinken.



**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der (a) Viskosität, (b) Summe der kationischen und anionischen Selbstdiffusionskoeffizienten und (c) molaren Leitfähigkeit von der Alkylkettenlänge in  $[C_x\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bei 30 °C [71]

### 4.3.2 Anionische Bausteine

Die Anionen können sowohl organisch als auch anorganisch aufgebaut sein. Obwohl es bis jetzt noch keine allgemein akzeptierte Methode zur Gruppierung der ILs nach Kategorien, basierend auf ihren Eigenschaften, gibt, wird anhand der Art des Anions eine lose Einteilung in drei Hauptklassen (Tab. 4.1) vorgenommen [33]:

- ILs der „1. Generation“ basieren hauptsächlich auf Halogenaluminatanionen wie beispielsweise  $[\text{AlCl}_4]^-$ . Ihre LEWIS-Acidität ist gänzlich vom molaren Verhältnis des organischen Salzes zu  $\text{AlCl}_3$  abhängig und durch dessen Einstellung leicht steuerbar. Sie weisen Nachteile für chemisch-technologische Anwendungen auf, da sie durchgehend feuchtigkeitsempfindlich sind und ihre Handhabung unter wasserfreien Bedingungen (z.B. Glovebox) unerlässlich ist.
- Die „2. Generation“ basiert auf Anionen der Form  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$ . Sie reagieren weit unempfindlicher gegenüber Wasser, absorbieren aber dennoch stark Feuchtigkeit, was sich in Änderungen ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften niederschlägt. „Moderne“ ILs enthalten weitgehend hydrophobere Anionen, wie z.B. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid  $[\text{NTf}_2]^-$  oder Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat  $[\text{FAP}]^-$ , und sind noch feuchtigkeitsunempfindlicher als ihre Vorgänger. Sie liegen bei der Klassifizierung zwischen der 2. und 3. Generation.
- Die „3. Generation“ beinhaltet so genannte taskspezifische ILs [72, 73], die funktionelle Gruppen enthalten und halogenidfrei sind.

Man kann an dieser Stelle auch jene Systeme erwähnen, die auf der Bildung tief-schmelzender Eutektika basieren. ABBOTT forciert hier besonders Systeme, basierend auf Cholinchlorid ((2-Hydroxyethyl)-trimethylammoniumchlorid) [74–76]. Eine derartige niedrig schmelzende Verbindung entsteht beispielsweise aus Cholinchlorid und Harnstoff im Molverhältnis 1:2. Diese Mischung schmilzt bereits bei 12 °C, wobei die reinen Verbindungen bei 302 °C bzw. 133 °C schmelzen. Die Bildung dieser flüssigen Phase unterliegt demselben Prinzip, welches auch den Schmelzpunkt von ionischen Verbindungen bestimmt. Je größer die Ionen und je kleiner die Ladungen sind, desto weniger Energie muss zum Aufbrechen der Bindung aufgewendet werden, wodurch folglich der Gefrierpunkt sinkt. Um derartige Mischungen gegenüber RTILs etwas abzugrenzen, werden sie häufig als „Solventien mit tiefem Eutektikum“ bezeichnet [77].

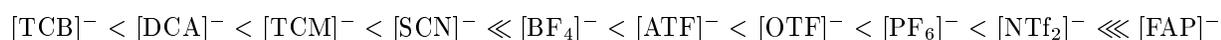
**Tabelle 4.1:** Einteilung der ionischen Flüssigkeiten nach ihren Anionen

<b>1. Generation</b> feuchtigkeitsempfindlich	<b>2. Generation</b> luft- und wasserstabil	<b>3. Generation</b> halogenidfrei
$\text{AlCl}_4^-$ , $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ , $\text{FeCl}_4^-$ , $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ ,	$\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{SbF}_6^-$ , $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ , $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{HSO}_4^-$ , $\text{RSO}_4^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{GeCl}_4^-$ , $\text{ZnCl}_2^-$ , $\text{SnCl}_2^-$	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-$	eutektische Mischungen von z.B. Cholinchlorid mit Glycerin, Glykol oder Harnstoff

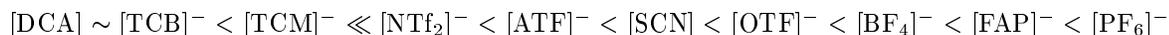
Die Wahl des Anions hat signifikanten Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften der ILs. Dieser Anioneneffekt kann demonstriert werden, wenn man die Eigenschaften von ILs mit jeweils demselben Kation, jedoch verschiedenen, koordinierten Anionen miteinander vergleicht. Unter anderem werden Hydrophilie und -phobie besonders durch die Wahl des Anions bestimmt. [Bmim][BF<sub>4</sub>] weist beispielsweise vollkommene Mischbarkeit mit Wasser auf, während [Bmim][PF<sub>6</sub>] mit diesem weitgehend unmischbar ist [78].

Viele ionische Flüssigkeiten weisen gemeinsame Grundcharakteristika auf, prinzipiell sollte jedoch jede IL als Einzelsubstanz mit spezifischen Eigenschaften aufgefasst werden. Einige Trends in IL-Klassen mit demselben Kation können generalisiert werden [79, S. 29]:

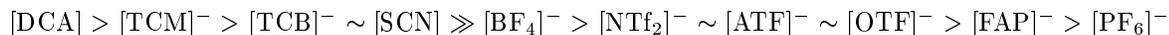
Anioneneffekt auf die Dichte:



Anioneneffekt auf die Viskosität:



Anioneneffekt auf die spezifische Leitfähigkeit:



[ATF]<sup>-</sup>: Trifluoroacetat, [DCA]<sup>-</sup>: Dicyanoamid, [FAP]<sup>-</sup>: Trispentafluoroethyltrifluorophosphat, [OTF]<sup>-</sup>: Trifluoromethylsulfonat, [SCN]<sup>-</sup>: Thiocyanat, [TCB]<sup>-</sup>: Tetracyanoborat, [TCM]<sup>-</sup>: Tricyanomethid

Anionen, die besonders lang oder sehr stark koordiniert sind, neigen zu steigender Dichte. Die Trends für Viskosität und spezifische Leitfähigkeit stehen sowohl in Beziehung zur Anionengröße und Koordinationsstärke sowie zur Ladungsdelokalisierung.

### 4.3.3 Imidazolium-basierende ionische Flüssigkeiten

Zu den populärsten und am besten untersuchten Klassen ionischer Verbindungen gehören die 1,3-Dialkylimidazoliumsalze [80]. Speziell die Salze, basierend auf dem 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-Kation, werden in vielen Bereichen, vor allem aber in der Elektrochemie verwendet. Die meisten 1,3-Dialkylimidazoliumsalze werden wegen ihrer Schmelzpunkte, Viskositäten und einfachen Synthese häufig industriell eingesetzt. Außerdem verhalten sie sich gegenüber vielen organischen und anorganischen Substanzen inert. Unter bestimmten Bedingungen können jedoch sowohl die Anionen als auch die Kationen in unerwünschter Weise reagieren.

Die Reaktion des Imidazolium-Ions basiert hauptsächlich auf der relativ hohen Azidität des H-Prottons am Imidazoliumring. Durch die Deprotonierung an der C2-Position werden

N-heterocyclische Carbenliganden erzeugt. Die leichte Deprotonierbarkeit von Imidazoliumsalzen zu isolierbaren N-heterozyklischen Carbenen wurde von ARDUENGO 1991 beschrieben (Abbildung 4.4) [81]. Es wurden auch die 4- und 5-Positionen des Imidazoliumrings als carbenogene Positionen identifiziert, welche jedoch nur in erzwungenen Situationen, in denen die deutlich reaktivere 2-Position nicht zur Verfügung steht, reagieren [82]. Viele auf Imidazolium basierende ILs weisen in reiner Form aufgrund ihrer C-H-Acidität Inkompatibilitäten mit starken Basen auf, da es zu Deprotonierung kommt, welche ein reaktives Carben liefert.

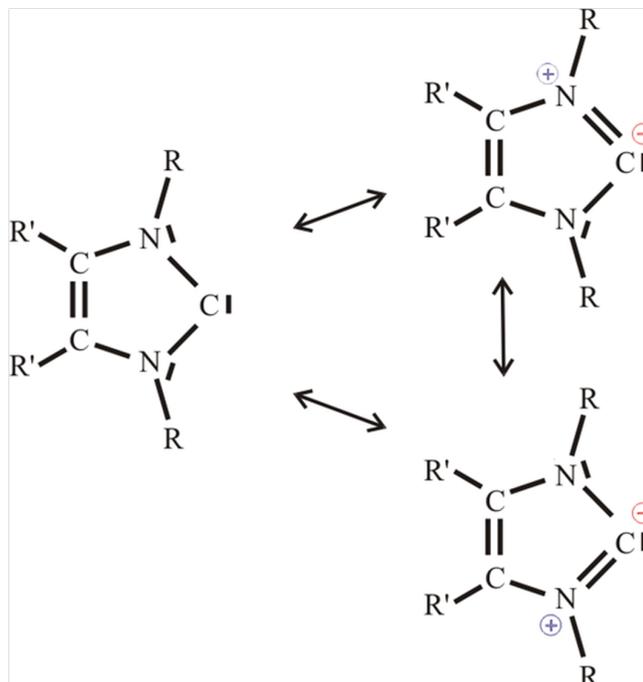


Abbildung 4.4: Beispielstruktur für ein ARDUENGO-Carben

## 4.4 Eigenschaften

Trotz des gewaltigen Interesses an und vieler Studien über ionische Flüssigkeiten existiert nur eine kleine Anzahl an Untersuchungen über deren grundlegende Charakteristika. In diesem Kapitel werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von luftstabilen ILs aufgezeigt. Einige sind nicht direkt mit der Elektrochemie verbunden, sind aber wichtig und nützlich für das Verständnis wissenschaftlicher und technologischer Aspekte [79, S. 47]. Zur Recherche von zahlreichen physikochemischen Daten vieler ILs sei auf die frei zugängliche NIST-Datenbank *IL-Thermo* [83] verwiesen.

Die exakten Beziehungen zwischen der Struktur von ILs und deren physikochemischen Eigenschaften sind ad dato nicht vollständig verstanden und erklärbar. Dennoch sind gewisse Trends innerhalb der einzelnen spezifischen Klassen von ILs erkennbar [84]. In Tabelle 4.2 werden die grundsätzlichen Unterschiede zwischen ILs und organischen Lösungsmitteln aufgelistet [85].

**Tabelle 4.2:** Grundsätzliche Unterschiede zwischen den ionischen Flüssigkeiten und den organischen Lösungsmitteln

Eigenschaften	organische Lösungsmittel	ionische Flüssigkeiten
1. Anzahl	> 1000	> 1 000 000
2. Verwendungsmöglichkeit	für spezielle Anwendungen	multifunktionsell
3. katalytische Fähigkeiten	selten	häufig und einstellbar
4. Chiralität	selten	häufig und einstellbar
5. Dampfdruck	folgt der CLAUSIUS-CLAPEYRON- Gleichung [86, S. 53 (III)]	vernachlässigbar unter normalen Bedingungen
6. Brennbarkeit	normalerweise brennbar	normalerweise nicht brennbar
7. Löslichkeit	schwach löslich	stark löslich
8. „Tuning“-Möglichkeiten	begrenzte Auswahl steht zur Verfügung	unbegrenzte Auswahl: „designer solvents“
9. Polarität	es gelten herkömmliche Konzepte	herkömmliche Konzepte sind fraglich
10. Kosten	normalerweise billig	2 - 100 mal so teuer wie organische LMs
11. Viskosität bei $T_R$ /mPa s	0.2 - 100	10 - 500
12. Dichte /g cm <sup>-3</sup>	0.6 - 1.7	0.8 - 3.3
13. Brechungsindex	1.3 - 1.6	1.5 - 2.2

#### 4.4.1 Thermische Eigenschaften

Die Schmelztemperatur  $T_m$  eines anorganischen Salzes liegt meist um 1000 °C, resultierend aus hohen Gitterenergien und starken elektrostatischen Anziehungskräften zwischen den Ionen. Für die niedrigen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten sind auf molekularer Ebene hauptsächlich drei strukturelle Eigenschaften des Kations von Bedeutung: eine geringe Symmetrie, eine gute Ladungsverteilung sowie geringe intermolekulare Wechselwirkungen. Besonders die Kationen der ILs beeinflussen die Schmelztemperatur. Je größer und sperriger sie aufgebaut sind, desto eher wird die Temperatur erniedrigt, dennoch ist es schwierig, sie aufgrund der Struktur eines Salzes vorauszusagen.

So findet man beispielsweise bei ILs mit 1-Alkyl-3-methylimidazolium als Kation ein Minimum des Schmelzpunktes bei einer Alkylkettenlänge von sechs bis acht C-Atomen [87]. Die Begründung dafür liegt darin, dass die kleineren Kationen noch relativ kompakt und symmetrisch sind, während bei den größeren der Einfluss der zunehmenden VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen auf den Schmelzpunkt überwiegt.

Um ILs als nichtflüchtige Elektrolyte anwenden zu können, ist es notwendig, die flüssige Phase über einen weiten Temperaturbereich beizubehalten zu können. ILs können bis zu 450 °C

thermisch stabil sein, dabei ist der Dampfdruck knapp unter der Zersetzungstemperatur noch immer minimal [88]. So hohe Reaktionstemperaturen werden von den ILs allerdings nur für ein kurzes Intervall toleriert. Bei Reaktionszeiten über einen längeren Zeitraum kommt es zur thermischen Zersetzung. Die Limitierung hierbei ist die Stärke der Heteroatom-C- und Heteroatom-H-Bindungen [38].

#### 4.4.2 Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  von ILs ist signifikant höher als die von  $\text{H}_2\text{O}$  (0.89 mPa s/25 °C). Typischerweise liegt sie zwischen 30 - 50 mPa s [50] und ist in einzelnen Fällen sogar um das Zehnfache höher. Dies bereitet oft Schwierigkeiten in der Handhabung und die Viskosität von ILs stellt somit einen wesentlichen limitierenden Faktor für industrielle Anwendungen dar, bei denen Kosten, entstehend durch den Pumpaufwand, vermieden werden sollen [89].

Die Viskosität von ILs wird großteils durch VAN-DER-WAALS-Kräfte und die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt, außerdem spielen elektrostatische Kräfte eine wesentliche Rolle [90]. Die Verlängerung der Alkylketten in den Kationen trägt wesentlich zur Erhöhung der Viskosität bei [91]. Der Anstieg der Viskosität für eine Serie von 3-Alkyl-1-methylimidazolium- $[\text{NTf}_2]$ -Salzen verhält sich laut DZYUBA et al. [92] linear zur Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Kation. In einer Serie mit dem  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion wurde hingegen ein komplexeres Verhalten festgestellt.

Die Korrelation zwischen den physikochemischen Eigenschaften der ILs mit deren Struktur beinhaltet ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen elektrostatischen und induktiven Kräften, was auch den grundlegenden Unterschied zu organischen Lösungsmitteln ausmacht [93]. Bei allen ILs ist eine signifikante Verringerung der Viskosität durch Erhöhung der Reaktionstemperatur ersichtlich. Es ist nicht ungewöhnlich, dass sich die Viskosität im Raumtemperaturbereich bei einer Differenz von 5 °C um 20% ändert [33]. Die Variation der Viskosität mit der Temperatur wird für ILs mit asymmetrischen Kationen und ohne funktionelle Gruppen in der Alkylkette mit der ARRHENIUS-Gleichung 4.1 beschrieben [79, S. 69]. Man betrachtet hierbei die Viskosität als thermisch aktivierten Prozess, wobei sie exponentiell vom Verhältnis der Aktivierungsenergie  $E_A$  zur thermischen Energie  $RT$  abhängt.

ILs, die im Gegensatz dazu kleine, symmetrische Kationen mit niedriger Molekularmasse aufweisen, werden bezüglich des  $\eta$ - $T$ -Zusammenhangs besser mittels VOGEL-TAMMAN-FULCHER (VTF) (Gleichung 4.2) beschrieben [94–96]. Diese Gleichung zur Beschreibung der Viskosität leitet sich dabei im Wesentlichen aus dem Modell des freien Volumens von COHEN und TURNBULL her [97].

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.1)$$

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{(T-T_0)}} \quad (4.2)$$

$E_A$ : Aktivierungsenergie für viskosen Fluss /J mol<sup>-1</sup>,  $R$ : allgemeine Gaskonstante /J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  $T_0$ : VOGEL-Temperatur /K,  $T$ : absolute Temperatur /K,  $B$ : temperaturabhängiger Materialparameter /K,  $\eta_0$ : Skalierungsfaktor /mPa s

### 4.4.3 Flüchtigkeit

Die praktisch nicht vorhandene Flüchtigkeit ist eine der herausragendsten Eigenschaften von ILs. In der Praxis steht man einerseits dem Problem gegenüber, dass Dampfdrücke von ILs so niedrig sind, dass diese nicht messbar sind. Andererseits kommt es bei hohen Temperaturen zur thermischen Zersetzung [68]. Dies kann etwa durch die Abgabe einer Alkylgruppe oder in protischen ILs durch Deprotonierung geschehen. Entgegen der bisher gültigen Annahmen, dass ILs gar keine Flüchtigkeit aufweisen, konnte die Arbeitsgruppe von EARLE [98] zeigen, dass sich ILs unter Vakuum destillieren lassen. Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie und Siedepunkte hängen jeweils von der spezifischen Zusammensetzung ab und müssen für jede einzelne Verbindung bestimmt werden, ohne dass sich eine Homologie voraussagen lässt. Methode zur verlässlichsten Bestimmung von Dampfdrücken und Verdampfungsenthalpien ist die Kombination von Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse (TGA) [98].

### 4.4.4 Elektrische Leitfähigkeit

Davon ausgehend, dass ILs nur aus Ionen bestehen, könnte man annehmen, dass ihre elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  besonders hoch ist. Bei Raumtemperatur liegt diese jedoch normalerweise unter jener von konzentrierten wässrigen Elektrolyten (z.B. wässrige 29.4 Gew.-% KOH:  $540 \text{ mS cm}^{-1}$  [92]), da die Leitfähigkeit nicht nur von der Anzahl der Ladungsträger im Elektrolyten abhängt, sondern zusätzlich von deren Mobilität. Bei Raumtemperatur liegt die elektrische Leitfähigkeit vieler ILs zwischen  $0.1 - 18 \text{ mS cm}^{-1}$  [50]. Die großen sperrigen Kationen der ILs reduzieren die Ionenmobilität, was zu verminderten Leitfähigkeiten führt. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Viskosität und damit verbunden steigt die elektrische Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeiten aufgrund zunehmender Ionenbeweglichkeit der Ladungsträger [99]. Weitere sich negativ auswirkende Aspekte sind die Bildung von Ionenpaaren und die Ionenaggregation.

### 4.4.5 Dichte

Die Dichte  $\rho$  ist eine der am besten charakterisierten Eigenschaften von ILs, da ihre Kenntnis für so gut wie alle Anwendungen notwendig ist. ILs sind dichter als Wasser, wobei die molare Masse des Anions die Gesamtdichte der IL wesentlich beeinflusst. Dichtewerte variieren hauptsächlich zwischen  $1.0$  und  $1.6 \text{ g cm}^{-3}$  [99].

Die Abhängigkeit der Dichte einer ionischen Flüssigkeit von ihren Kationen und Anionen wurde von FANNIN et al. am Beispiel der Chloroaluminat-Schmelzen verdeutlicht [100]. Beim Vergleich dieser Schmelzen, die Imidazoliumkationen inkludieren, welche unterschiedliche Längen der N-Alkylreste aufweisen, wurde ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Dichte und Kettenlänge bestätigt. Die Dichte ähnlicher ILs liegt generell umso niedriger, je sperriger das organische Kation ist. Geringfügige Veränderungen am Kation ermöglichen ihre Feineinstellung [38]. Durch die gezielte Wahl des Anions lassen sich für die Dichte drastische Effekte erzielen (vgl. Kapitel 4.3.2). Mit Bromoaluminat-Schmelzen gelingt es, Dichtebereiche zu erlangen, die in organischen Lösungsmitteln ungewöhnlich sind [101].

**Tabelle 4.3:** physikochemische Eigenschaften von ausgewählten ionischen Flüssigkeiten

		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]		[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	
<b>M</b>	/g mol <sup>-1</sup>	284.3		226.0		419.4	
<b>ρ</b>	/g cm <sup>-3</sup>	1.36 (25 °C)	[102]	1.21 (25 °C)	[51]	1.43 (25 °C)	[69]
<b>σ</b>	/mS cm <sup>-1</sup>	1.4 (25 °C)	[51]	1.7 (25 °C)	[51]	3.9 (20 °C)	[51]
<b>η</b>	/mPa s <sup>-1</sup>	312 (20 °C)	[51]	154 (20 °C)	[36]	52 (20 °C)	[91]
<b>ε</b>	/S m <sup>-1</sup>	0.15 (25 °C)	[71]	0.36 (25 °C)	[71]	0.38 (25 °C)	[71]
<b>T<sub>m</sub></b>	/°C	10	[103]	-81	[79]	-43	[71]
<b>T<sub>g</sub></b>	/°C	-80	[79]	-97	[79]	-87	[79]
<b>T<sub>d</sub></b>	/°C	349	[104]	403	[104]	439	[104]

#### 4.4.6 Reinheit

Die Reinheit eines Systems ist wesentlich für die Anwendung als Lösungsmittel bzw. für dessen chemische und physikalische Eigenschaften [38]. Bei organischen Lösungsmitteln erreicht man einen hohen Grad an Reinheit beispielsweise durch Destillation, eine Vorgehensweise, die für ILs aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht anwendbar ist, weshalb hier bereits bei der Synthese darauf höchster Wert gelegt werden muss. Verunreinigungen treten meistens in Form von Wasser und Halogeniden auf, die bei der Synthese entstanden sind bzw. nicht vollständig umgesetzt wurden.

Ionische Flüssigkeiten sind zumeist farblose Substanzen, welche in stark unterschiedlichem Ausmaß Wasser aufzunehmen vermögen. Dies tritt besonders bei den mitunter extrem hygroskopischen Halogeniden in Erscheinung. Wasser gilt als eine der wichtigsten Verunreinigungen in ILs, weil es allgegenwärtig ist. Auch wenn man zwischen hydrophilen (1. Generation) und hydrophoben ILs (2. und 3. Generation) unterscheidet, muss man auch bei letzteren mit Absorption des Wassers aus der Luft rechnen. Deswegen ist es unerlässlich, sämtliche Experimente und Applikationen in trockener Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Wegen der niedrigen Dampfdrücke kann Wasser, im Gegensatz zu molekularen Solventien, einfach durch Erhitzen unter Vakuum entfernt bzw. bis in den Spurenbereich reduziert werden. Dabei sind chemische Trocknungsverfahren oder Absorptionstrocknung nicht vonnöten. Verunreinigungen durch Wasser zeigen starken Einfluss auf die physikochemischen und elektrochemischen Eigenschaften der ILs [61]. Die Viskosität wird einerseits erniedrigt [105], andererseits steigt die elektrische Leitfähigkeit an. Mit zunehmendem Wassergehalt wird das elektrochemische Potentialfenster stark verkleinert [106]. Die Literaturwerte für „trockene“ ILs unterscheiden sich enorm. In der Arbeitsgruppe von ENDRES scheint man den Wassergehalt unter 3 ppm reduzieren zu können. Die Entfernung von Wasser aus (1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amid) erfolgte unter Rührung in einer Glovebox und unter Vakuum in einem Pyrexkessel bei 100 °C für 10 h [99]). Bei den meisten anderen Arbeitskreisen bedeutet „wasserfrei“ einen Gehalt < 100 ppm.

Auch bei Verunreinigungen durch Halogenide, die bei der Synthese als Edukt eingesetzt und nicht vollständig entfernt wurden, kommt es zur Verkleinerung des elektrochemischen

Potentialfensters, da diese meist leichter oxidiert werden als jene Anionen, die in den nicht-halogenierten ILs vorkommen [33].

Es wurde festgestellt, dass Verunreinigungen große Auswirkungen auf die elektrochemische Stabilität der ionischen Flüssigkeiten haben [106]. Zum jetzigen Zeitpunkt existiert keine detaillierte Studie über die elektrochemischen Reaktionen am kathodischen und anodischen Limit verschiedener ILs [107]. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die kathodische Grenze durch die Reduktion des Kations und die anodische Grenze durch die Oxidation des Anions bestimmt werden [91, 108, 109].

## 4.5 Bezugsелектроденсysteme

An dieser Stelle werden Aspekte der Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten behandelt. Es wird ausgeführt, welche Bezugsелектроденсysteme in ILs verwendet werden können und wie der Stand der Wissenschaft in Hinblick auf die Metallabscheidung im Allgemeinen und auf die Silberabscheidung im Speziellen ist.

### 4.5.1 Allgemeines zu Referenzelektroden

Bei einer Referenzelektrode (RE, auch Bezugsелектроде) handelt es sich um eine Elektrode mit einem konstanten Gleichgewichtspotential, das sich schnell und reproduzierbar einstellt. Sie wird als Bezugspunkt für die Messung von relativen Potentialen anderer Elektroden eingesetzt. Das absolute Potential einer einzelnen Elektrode kann grundsätzlich nicht experimentell bestimmt werden, sondern nur die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden. Die bei elektrochemischen Messungen verwendeten Bezugsелектроденсysteme müssen dabei eine zeitlich konstante und gut reproduzierbare Galvanispannung aufweisen. Folgende Punkte sind besonders zu beachten:

#### 4.5.1.1 Stabilität

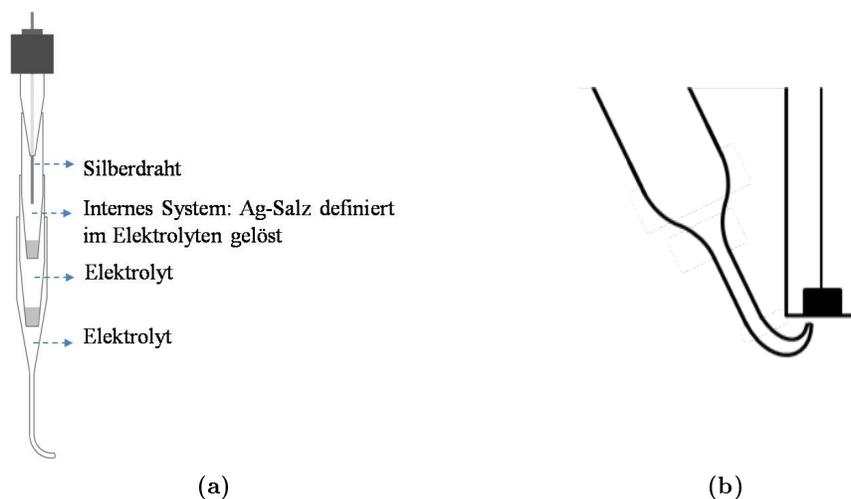
Referenzelektroden sollen vor allem ein stabiles Potential halten. Um diese einerseits frei von Verschmutzungen und andererseits den OHM'schen Spannungsabfall ( $iR$ -Drop) in der Messung klein zu halten, setzt man sie nicht direkt in die Zelle, sondern in ein Zwischengefäß, wobei eine Fritte die eigentliche Referenzelektrode vom Elektrolyten trennt (Abbildung 4.5a). Ist es nicht möglich, eine „artgleiche“ Bezugsелектроде zu nützen, so muss dafür gesorgt werden, dass die beiden Elektrolyte nicht ineinander diffundieren. Eine Möglichkeit hierfür ist die Verwendung feinporiger Fritten, welche die beiden Elektrolyte separieren. Hier bietet es sich an, einen Metallstift (z.B. aus Silber oder Platin) in ein Glasrohr aus Laborglas einzuschmelzen. Der elektrolytische Kontakt ist notwendig zur korrekten Potentialausbildung. Der Metalldraht bildet eine niederohmige Verbindung für die korrekte Übertragung dynamischer Signale [110].

#### 4.5.1.2 Anordnung

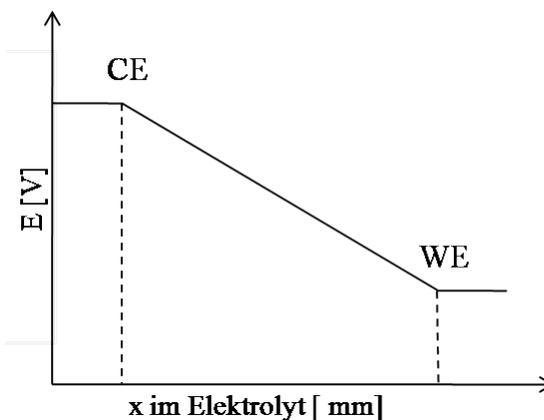
Die Geometrie der Anordnung Arbeitselektrode/Referenzelektrode ist vor allen anderen Faktoren bestimmend für die Messgenauigkeit. Fließt zwischen der Gegenelektrode (CE) und der

Arbeitselektrode (WE) ein Strom, dann fällt, da der Elektrolyt einen endlichen OHM'schen Widerstand besitzt, die Spannung zwischen CE und WE, die einen örtlichen Abstand  $x$  voneinander aufweisen, ab. Dieses Spannungsgefälle bildet ein elektrisches Feld zwischen den beiden Elektroden (Abbildung 4.6).

Der ideale Ort für die Messung des Arbeitselektrodenpotentials wäre die Oberfläche der Arbeitselektrode selbst. Dies ist in der Praxis unmöglich, da man die Bezugslektrode nur auf endliche Entfernung an die Arbeitselektrode annähern kann. Deswegen erhält man einen Messfehler ( $iR$ -Drop), der proportional zum Produkt vom Strom  $I$  durch die Arbeitselektrode und Elektrolytwiderstand  $R$  ist. Statt des Nennpotentials  $E$  muss man mit einem effektiven Potential  $E_{\text{eff}}$  (Gleichung 4.3) rechnen.



**Abbildung 4.5:** (a) Schematischer Aufbau der Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode; (b) Positionierung der HABER-LUGGIN-Kapillare zur Arbeitselektrode



**Abbildung 4.6:** Spannungsgefälle zwischen Arbeits- (WE) und Gegenelektrode (CE) in voltammetrischen Experimenten

In cyclischen Voltammogrammen macht sich der  $iR$ -Drop durch eine Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz, durch eine Verbreiterung der Peaks und eine Verringerung des Peakstroms negativ bemerkbar [111]

$$E_{\text{eff}}(t) = E(t) - iR \quad (4.3)$$

Um diesen Abstand möglichst klein zu halten, setzt man die Referenzelektrode nicht direkt in den Elektrolyten ein, sondern schließt sie über eine Kapillare, die so genannte „HABER-LUGGIN-Kapillare“, an. So kann man die Distanz des Referenzpotentialmesspunkts zur-Arbeitselektrodenoberfläche bis auf weniger als 1 mm verkleinern (Abbildung 4.5b). Die praktische Untergrenze für eine solche Anordnung ist vom Durchmesser der Kapillare abhängig. Je kleiner die Kapillare, umso weiter darf man sich der Arbeitselektrode nähern, andernfalls treten Messfehler durch „Abschatten“ der Feldlinien auf. Der jetzt die Messung verfälschende  $iR$ -Drop ist wegen des kleineren Abstands zwischen der Kapillarenmündung und der Arbeitselektrode begrenzt und für kleine Ströme meist vernachlässigbar.

## 4.5.2 Referenzelektroden in ionischen Flüssigkeiten

### 4.5.2.1 Referenzelektroden der 1. und 2. Art

Bei einer Referenzelektrode der 1. Art steht das Metall in Kontakt mit einer Lösung seiner Ionen, wie z.B. Ag mit  $\text{Ag}^+$ . Bei konstanter Metallionenkonzentration stellt sich ein stabiles und reproduzierbares Elektrodenpotential ein, so dass die Elektrode als Referenzelektrode verwendet werden kann. An der Phasengrenze kommt es zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen dem Lösungsdruck des Metalls und dem osmotischen Druck der Elektrolytlösung. Ein Nachteil der Referenzelektroden 1. Art gegenüber jenen der 2. Art besteht in der höheren Ungenauigkeit aufgrund der eingestellten Metallsalzkonzentration (Fehler durch Wiegen, Volumetrie etc.). Ist die Lösung hingegen übersättigt, so ist die Konzentration festgelegt und kann mit dem Löslichkeitsprodukt berechnet werden.

### 4.5.2.2 Quasireferenzelektroden

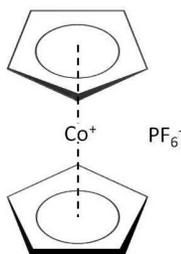
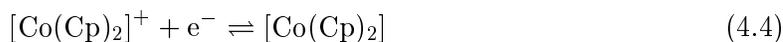
Häufig werden Quasireferenzelektroden wie Pt [112] und Ag-Draht [113–115] verwendet, die direkt in den Elektrolyten getaucht werden. An solchen Elektroden stellt sich ein konstantes Potential ein, welches von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung abhängig ist. Daher erlauben diese Referenzsysteme nicht, voltammetrische Daten untereinander bzw. diese mit Daten, die in anderen Lösungsmitteln erhalten werden, zu vergleichen. Außerdem sind ihre Potentiale empfindlich gegenüber Verunreinigungen, dem Typ der anwesenden Redoxspezies und anderen Faktoren [116].

### 4.5.2.3 Interne Redoxstandards

Aufgrund der in Kapitel 4.5.2.2 angeführten Problematik der schlechten Vergleichbarkeit sollte zusätzlich ein interner Redoxstandard, der einen genau definierten, reversiblen Redoxprozess aufweist, verwendet werden [117, 118]. Üblich sind hierbei  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ,  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , Ferrocen/Ferrocenium  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$  und Cobaltocenium/Cobaltocen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , wobei die

beiden ersteren üblicherweise nicht in konventionellen Lösungsmitteln verwendet werden und somit ebenfalls schlechte Vergleichsmöglichkeiten bieten.  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$  und andere von der IUPAC vorgeschlagene, interne Referenzskalen sollten routinemäßig in der Voltammetrie sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in ionischen Flüssigkeiten benutzt werden [119]. Die Redoxreaktion von  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$  ist bekannterweise in den meisten nicht-wässrigen Systemen, wie den organischen Lösungsmitteln, reversibel [120]. Für einige ionische Flüssigkeiten scheint dieses System jedoch eher schlecht geeignet, wie etwa für DIMCARB (N,N-Dimethylammonium-N',N'-dimethylcarbammat) [121]. Hier verhält sich das  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$ -Redoxpaar nicht unter allen Umständen reversibel und das Peakpaar liegt äußerst nah am positiven Limit des elektrochemischen Potentialfensters. Weiters zeigt Ferrocen, das als neutrale Spezies  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  einem Elektrolyten, der vollständig aus Ionen aufgebaut ist, zugeführt wird, in manchen ILs, unter anderem auch in  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ , eine relativ schlechte Löslichkeit zumindest bei Raumtemperatur [122, 123].

Aus diesen Gründen wurde für die vorliegende Arbeit das Cobaltocenium/Cobaltocen-Redoxpaar  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  als internes Referenzsystem gewählt. Unter sorgfältig ausgewählten Bedingungen können sowohl die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ - (Gleichung 4.4) als auch die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/-}$ -Redoxreaktion (Gleichung 4.5) als reversibles voltammetrisches Bezugssystem verwendet werden [116]. Die Kombination aus einem sehr negativen Normalpotential und möglichen Überschneidungen mit den Redoxgrenzen des Lösungsmittels verhindert manchmal die Eignung des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/-}$ -Redoxpaars als praktisches voltammetrisches Bezugssystem. Der Redoxprozess des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Paares wird hier jedoch bevorzugt. Das Halbstufenpotential für das  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -System wurde mit  $-1.35 \pm 0.01$  V gegen das weit verbreitete  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$ -Redoxpaar bestimmt und ist diesbezüglich im Wesentlichen unabhängig von Elektrodenmaterial, Elektrolyt und Lösungsmittel [118]. Im Gegensatz dazu ist das Halbstufenpotential für den  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/-}$ -Prozess gegen  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$  signifikant abhängig von der Art des Lösungsmittels. Das stabilste Cobaltoceniumderivat ist das 18-Elektronen- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$  oder Bis- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ -Cobalt(III)-Kation, welches mit dem neutralen 18-Elektronen-Ferrocen isoelektronisch ist. Es wird in der Regel gegenüber dem weniger stabilen 19-Elektronen-Cobaltocen Bis- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ -Cobalt(II) zur Verwendung als Referenzsystem bevorzugt.



**Abbildung 4.7:** Molekülstruktur des internen Redoxstandards  $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$

## 4.6 Elektrochemische Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Die Auswahl des passenden Lösungsmittels für elektrochemische Anwendungen ist oft von entscheidender Bedeutung für das Gelingen oder Misslingen des angestrebten Prozesses. Geringe Toxizität, hohe Umweltverträglichkeit und niedrige Kosten werden immer mehr zum Kriterium für die Wahl eines Lösungsmittels für unterschiedliche technische Anwendungsgebiete. Es gibt kein Lösungsmittel, welches restlos alle Kriterien perfekt erfüllt [124].

Elektrochemische Abscheidungen von Metallen aus wässrigen Elektrolytlösungen sind konventionelle technische Prozesse [125]. Doch mit dieser Technik lassen sich reaktive Metalle, wie zum Beispiel Aluminium und seine Legierungen, nicht abscheiden, da vor der gewünschten Metallabscheidung die kathodische Zersetzung des Wassers zu Wasserstoff einsetzen würde. Bei 25 °C und pH 0 bildet sich in einer Elektrolyse aus Wasser gegen die Normalwasserstoffelektrode Wasserstoff und bei 1.23 V Sauerstoff. Das thermodynamisch erreichbare elektrochemische Potentialfenster ist somit 1.23 V groß. Kommen kinetische Hemmungen dazu, kann das Potentialfenster maximal bis zu 2 V groß werden [126]. Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch schlechte Wirkungsgrade (z.B. bei der Abscheidung von Chrom und Nickel) wegen der parallelen Entwicklung von Wasserstoff. Als mögliche Alternative gibt es die Vakuummetallisierung (*Physical Vapour Deposition* PVD), bei welcher verschiedenste Metalle, u.a. Aluminium, auf ein Substrat aufgedampft werden. Diese Methode ist von einer schlechten Produktausbeute begleitet und macht einen teuren Anlagenaufbau notwendig.

Die Abscheidungen jener Metalle, die aus wässrigen Lösungen durchgeführt werden können, sind auch aus ILs möglich. Es stellt sich die Frage, warum man hier nach einer Alternative sucht, da wässrige Lösungen viel leichter handhabbar sind. Besonders zwei Punkte fallen ins Auge. Zum Ersten weisen ILs viel größere elektrochemische Potentialfenster auf, sodass Nebenreaktionen während der elektrolytischen Abscheidung leichter verhindert werden können. Zum Beispiel kann im Fall der Palladiumabscheidung in wässrigen Medien die auftretende Entwicklung des Wasserstoffs und dessen Auflösung im Metall zur Versprödung der abgeschiedenen Schicht führen. Bei der gleichen Reaktion in wasserfreien ILs wird dies vermieden. Weiters können die Reaktionstemperaturen über einen weiten Bereich, in einigen Fällen bis zu 400 °C, variiert werden. Temperaturvariationen haben im Allgemeinen eine starke Wirkung auf die Kinetik von Abscheidungsprozessen. Es gibt bisher noch keine systematischen Studien bezüglich der Auswirkungen unterschiedlicher Temperaturen auf die elektrolytische Abscheidung in ILs.

Die meisten Daten, die zurzeit bezüglich galvanischer Abscheidung von Metallen und Legierungen zur Verfügung stehen, beziehen sich auf Chloroaluminat-basierende IL-Systeme. Obwohl die neuen luftstabilen Flüssigkeiten für katalytische Studien derzeit intensiv untersucht werden, sind Chloroaluminat weiterhin sehr attraktiv für die grundlegende elektrochemische Forschung und für die Nanotechnologie. Die neueren Systeme sind schon seit langer Zeit bekannt, sie werden jedoch noch nicht als Industriestandardverfahren eingesetzt. Der Grund liegt darin, dass diese Art organischer Salze noch recht teuer ist. Die elektrochemische Abscheidung von Metallen wie Ag (Kapitel 4.7), Mg [127], Mn [128], Al [129] wurde in verschiedenen ILs unter verschiedenen Voraussetzungen und für unterschiedliche Zwecke bereits durchgeführt. In Abbildung 4.8 wird grafisch dargestellt, welche Metalle pur oder als Legierungen bisher erfolgreich aus ionischen Flüssigkeiten abgeschieden wurden [99].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

**Abbildung 4.8:** Bereits untersuchte Metall- bzw. Legierungsabscheidungen aus ionischen Flüssigkeiten (blau: als Metall, grün: als Legierung, gelb: als Metall und Legierung) [99]

## 4.7 Silberabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Die Arbeitsgruppe von ABBOTT [130, 131] beschäftigte sich unter anderem mit der stromlosen Silberabscheidung aus Cholinchlorid (ChCl) bzw. aus dessen eutektischen Mischungen mit anderen Substanzen. ChCl:2EG (EG: Ethylenglykol) ist ein gutes Lösungsmittel für Salze, die sich in wässriger Lösung nicht bzw. nur schwer lösen. Metalle wie Zn, Cr, Sn, Cu und Ag lassen sich auch bei hohen Stromdichten elektrochemisch gut abscheiden. Weiters ist ChCl:2EG für Metallauflösungs-Prozesse wie Elektropolieren geeignet. Eine Reihe von Silbersalzen löst sich leicht in ChCl:2EG: AgNO<sub>3</sub>, AgCl, AgSO<sub>4</sub>, Ag(CH<sub>3</sub>COO). Ag kann in diesem Eutektikum sowohl stromlos als auch elektrochemisch abgeschieden werden. Beide Arbeiten von ABBOTT beschreiben die physikalische Charakterisierung der stromlosen Silberabscheidung auf Kupfersubstrat aus einer Lösung von Ag<sup>+</sup>-Ionen in einer IL als Lösungsmittel, basierend auf einem Cholinchlorid-Eutektikum (ChCl:2EG).

Eine Arbeit von HE et al. über die elektrochemische Silberabscheidung aus [Bmim][PF<sub>6</sub>] und [Bmim][BF<sub>4</sub>] bzw. aus wässriger KNO<sub>3</sub>-Lösung auf einer Carbonelektrode lieferte zufriedenstellende Ergebnisse mittels voltametrischer und potentiostatischer Abscheidetechniken [132]. Die Schlussfolgerung war, dass Parameter wie Viskosität und Wasser-Mischbarkeit der ILs das elektrochemische Abscheideverhalten von Ag beeinflussen können. Die abgeschiedenen glänzenden Ag-Schichten konnten so als ziemlich dicht nachgewiesen werden, wobei für die einzelnen entstandenen Nanocluster (< 100nm) ein Inselwachstumsmodell angenommen wird.

Weiters wurde die elektrochemische Abscheidung von Ag auf HOPG (hochorientierter pyrolytischer Graphit) aus dem sauren, bei Raumtemperatur geschmolzenen Salz Aluminiumchlorid-1-methyl-3-butyylimidazoliumchlorid (MBIC) betrachtet [114].

BORRISOV et al. untersuchten und verglichen im Detail die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Ag auf Au (111) in zwei verschiedenen Lösungen: in Wasser und in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchloride + AlCl<sub>3</sub> [133]. Es wurde gezeigt, wie groß der Unterschied der Wechselwirkungen zwischen dem verwendeten Lösungsmittel und den adsorbierten Atomen ist und welchen Einfluss dies auf die UPD von Silber nimmt.



**Teil III**

**Experimenteller Teil**



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien und Materialien

#### 5.1.1 Chemikalien

- Aceton,  $C_3H_6O$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Acetonitril,  $C_2H_3N$ : 99.93% HPLC *Grade*, Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Ammoniumchlorid,  $(NH_4)Cl$ : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Ammoniumgoldsulfit,  $(NH_4)_3Au(SO_6)_2$ : Metakem GmbH, Usingen, Deutschland
- Argon, Ar: Plus, Air Liquide Austria GmbH, Schwechat, Österreich
- Cobaltoceniumhexafluorophosphat,  $[Co(Cp)_2][PF_6]$ : Acros Organics, Geel, Belgien
- Deionisiertes Wasser aus der hauseigenen Osmoseanlage, Leitfähigkeit: 1.7  $\mu S$
- di-Natriumtartrat-dihydrat,  $C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ , Merck, Darmstadt, Deutschland
- Ethylmethylketon,  $C_4H_8O$ : Sigma-Aldrich Handels GmbH, Wien, Österreich
- Flusssäure, HF: 40%, Merck, Darmstadt, Deutschland
- Kaliumchlorid, KCl: Merck, Darmstadt, Deutschland
- Kaliumcyanid, KCN: technisch > 96%, Sigma-Aldrich Handels GmbH, Wien, Österreich
- Kupfersulfat,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Natriumacetat,  $CH_3COONa$ : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Natriumchlorid, NaCl : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Natriumcitrat,  $NaC_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ , : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Natriumcyanid, NaCN: Sigma-Aldrich Handels GmbH, Wien, Österreich
- Natriumdichromat,  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Natriumhydroxid, NaOH: Merck, Darmstadt, Deutschland
- Natriumhypophosphit,  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Nickelchlorid,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ : Atotech, Deutschland
- Nickelsulfat,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland

- o-Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 85%, reinst, Carl ROTH GmbH & Co, Karlsruhe, Deutschland
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ : 65%, Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ : 37% rauchend, Carl ROTH GmbH & Co, Karlsruhe, Deutschland
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 98%, puriss, p. a., 94-96% techn. rein, Neuber, Judendorf-Straßengel, Österreich
- Silbercyanid,  $\text{AgCN}$ : 99%, Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
- Silber(I)fluorid,  $\text{AgF}$ : 98%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland
- Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Silbertetrafluoroborat,  $\text{AgBF}_4$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- Stickstoff,  $\text{N}_2$ : Air Liquide Austria GmbH, Schwechat, Österreich
- Thioharnstoff,  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ : Sigma-Aldrich, Seelze, Deutschland
- tri-Kaliumcitrat,  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Merck, Darmstadt, Deutschland
- Zinksulfat, Merck,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : Darmstadt, Deutschland

### 5.1.2 Ionische Flüssigkeiten

- 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat  
[Bmim][PF<sub>6</sub>],  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{PF}_6$ , 99%  
Hersteller: IoLiTec, Denzlingen, Deutschland  
CAS: 174501-64-5  
M: 284.18 g mol<sup>-1</sup>
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat  
[Bmim][BF<sub>4</sub>],  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{BF}_4$ , 99%  
Hersteller: IoLiTec, Denzlingen, Deutschland  
CAS: 174501-65-6  
M: 226.04 g mol<sup>-1</sup>
- 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid  
[Bmim][NTf<sub>2</sub>],  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ , 99%  
Hersteller: IoLiTec, Denzlingen, Deutschland  
CAS: 169051-76-7  
M: 419.36 g mol<sup>-1</sup>

### 5.1.3 Substrate

#### Titan

- Flachmaterial: (ASTM B 265, *Grade 1*), Lorenzini s.n.c., Padovana, Italien.  
Es waren bereits vorgefertigte Probenplättchen (35 x 35 mm) vorhanden.

## Ti-6Al-4V

- Flachmaterial: (ASTM B 265, *Grade 5*), STS Metalle GmbH, Alzenau, Deutschland. Aus einer Platte (1250 x 2500 x 1 mm) industrieller Qualität wurden mit einer Metallschere Stücke von 35 x 35 mm Kantenlänge herausgeschnitten. Die Oberfläche zeigte dünne Kratzer und Rückstände der mechanischen Herstellung.
- Rundmaterial: (AMS 4931, ELI (*Extra Low Interstitial*)). Durch Drehen eines Stabes ( $\varnothing$  11.28 mm) wurden Scheibenelektroden von 1 mm Dicke hergestellt, die sich exakt in die vorhandene Teflonhalterung der rotierenden Scheibenelektrode pressen ließen.
- Lötknöpfe: Es standen zwei Geometrien zur Auswahl ( $\varnothing$  5 mm und  $\varnothing$  15 mm, resp. 0.196 cm<sup>2</sup> und 1.77 cm<sup>2</sup> Lötfläche), von denen zum Großteil die großflächigen (Abbildung 5.1 rechts oben) verwendet wurden.



**Abbildung 5.1:** Verwendete Ti-6Al-4V-Probengeometrien: Flachprobe und zwei Lötknopfformen

### 5.1.4 Bäder

Folgende kommerzielle Bäder von Atotech Berlin wurden verwendet:

- Uniclean 158: hydrophober, schwach alkalischer Reiniger für die Entfernung von Polier- und Schleifpasten
- Uniclean 260: elektrolytischer Reiniger für Buntmetalle und Buntmetalllegierungen, kathodisch und anodisch anwendbar
- Uniclean 698: Trockensäuregemisch zum Dekapieren, Aktivieren und Beizen von Metalloberflächen, mit und ohne Strom anwendbar
- Nickel-Strike: Elektrolyt für Aktivierung bei gleichzeitiger Abscheidung eines Nickelniederschlags
- Nickel-Sulfamat mit 7 Mol-% Ni: galvanische Nickelabscheidung
- Ag O-56: galvanisches Glanzsilberbad auf cyanidischer Basis mit 10 Mol-% Ag-Trisalyt
- Ag O-56: galvanisches Vorsilberbad auf cyanidischer Basis mit 0.005 Mol-% Ag-Trisalyt

- Titech DP: Bad zur galvanischen Au/Pd-Abscheidung
- Sulfotech TM: galvanisches Zinnbad mit 10.5 Mol-% Sn-Lösung
- Aurosud KF: Basis- und Ergänzungslösung zur galvanischen Beschichtung mit Gold
- Alumseal 650: Zinkatbeize
- Nichem PF500: ammoniumfreies Nickelbad zur Abscheidung von Ni-P

### 5.1.5 Geräte

#### Geräte für die elektrochemischen Abscheidungen und Untersuchungen

- Scheibenelektrode: Model 616, PAR (Princeton Applied Research), Oak Ridge, USA
- Potentiostat/Galvanostat: Autolab PGSTAT 100: Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Niederlande
  - GPES Software Version 4.9: Steuerung und Auswertung

#### Geräte für die Probencharakterisierung

- Digitalkamera: Olympus  $\mu$ 740, Japan
- XRF-Schichtdickenmessgerät: X-Ray XAN-FD, Helmut Fischer Elektronik und Messtechnik AG, Hünenberg, Schweiz
  - XRF-Software: Win FTM Version 6 Super UPGRADE
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX)
  - XL 30 ESEM FEG, FEI Company, Hillsboro, OR, USA
  - JOEL JSM-35 CF Scanning Microscope, JOEL LTD, Tokyo, Japan
- Röntgendiffraktometrie (XRD): AXS D5005 theta/theta-Diffraktometer, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland

### 5.1.6 Sonstiges

- Platinierte Titanstreckmetallanode: Metakem, Usingen, Deutschland
- Nickel-, Silber-, Zinnanoden: Atotech, Berlin, Deutschland
- Indiumelektroden: Indium Corporation, Utica, NY, USA
- Edlestahlelektroden
- Diamantsäge: ISOMET 11-1180 Low Speed Saw mit Diamanttrennscheibe, BUEHLER LTD, Illinois, USA

- 
- Tellerstandschleifmaschine: DAP-U, Struers, Ballerup, Dänemark
  - Rundscheifpapier: Waterproof Silicon Carbide Paper FEPA mit den Körnungen P 320, P 500, P 800, P 1200 und P 2400, Struers, Ballerup, Dänemark
  - Polierscheibe MD Mol, verwendet mit 3  $\mu\text{m}$  DP-Suspension und DP-Lubricant Red, Struers, Ballerup, Dänemark
  - Polierscheibe MD Chem, verwendet mit 0.04  $\mu\text{m}$  OP-S Suspension, Struers, Ballerup, Dänemark
  - pH-Meter: CG 804, Schott Geräte GmbH, Hofheim, Deutschland
  - pH Glaselektrode, Schott, Mainz, Deutschland
  - ProLine: pH/mV-Meter pH 197-S, WTW GmbH, Weilheim, Deutschland
  - Antimonelektrodensystem Sb 1101/B 1881 HD, Schott, Mainz, Deutschland
  - Rührer: Magnetheizrührer IKAMAG RCT basic, IKA-Werke GmbH & Co KG, Staufen, Deutschland
  - Temperaturregler: Temperaturfühler IKATRON ETS-D4 fuzzy, IKA-Werke GmbH & Co KG, Staufen, Deutschland
  - Waage: A1-30, Genauigkeit 5  $\mu\text{g}$ , Mettler, Zürich, Schweiz
  - Waage: Sartorius LC 1201 S, Göttingen, Deutschland
  - Ultraschallbad: Sonorex Super RK 106, Bandelin electronics, Berlin, Deutschland
  - KARL-FISCHER-Titration: CA-100/VA-100, Mitsubishi Chemicals Corp., Tokyo, Japan
  - Lötöfen: Eigenkonstruktion von Atotech, Berlin, Deutschland
  - Zugmaschine:
    - Z010, Zwick GmbH & Co, Ulm, Deutschland
    - Universal Zug-Druck-Prüfmaschine MESSPHYSIK BETA 250- 5/6 x 15
  - Glovebox MB G-120, MBraun, Garching, Deutschland
  - Kryostat: CC 156w, Huber, Offenburg, Deutschland
  - Widerstandsöfen mit elektronischer Steuerung: Typ VMK 135, LINN Elektronik, Hirschbach Eschenfelden, Deutschland
  - Tafelschere: Schröder HS, Hans Schröder Maschinenbau GmbH, Wessobrunn Forst, Deutschland
  - Hochvakuumlíne (maximales Vakuum:  $5 \times 10^{-3}$  mbar)
    - 4-Ventile-Glasrechen: Spezialanfertigung ohne Schliffe, Bartelt, Graz, Österreich
    - Drehschieberpumpe, DUO 5 M, Pfeiffer Vacuum, Asslar, Deutschland
  - Stromquelle: Präzisionsstromgeber J-44, KNICK Elektronische Messgeräte GmbH & Co KG, Berlin, Deutschland
  - Ionenstrahlätzgerät: PECS, Precision Etching System, Ätzgas Argon 5.0, Gatan GmbH, München, Deutschland
  - Probenhalter: Kupferstäbe mit Krokoklemmen

## 5.2 Probencharakterisierung

### 5.2.1 Cyclische Voltammetrie

Bei der cyclischen Voltammetrie (CV) wird einer Arbeitselektrode (WE), ausgehend von einem Anfangspotential  $E_1$ , ein zeitabhängiges Potential  $E(t)$  mit konstanter, vorwählbarer Geschwindigkeit, vorgelegt [134, 135]. Nach Erreichen des vorher bestimmten Umkehrpotentials  $E_{sp}$  wird  $E(t)$  wieder zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt. Die  $E-t$ -Kurve bildet eine Folge von Dreiecken (Abbildung 5.2a), weshalb man die Cyclovoltammetrie auch als potentiodynamische Dreieckspannungsmethode bezeichnet.

Die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ist eine der wichtigsten Variablen des CV-Experiments und kann, abhängig von der Elektrodengeometrie und der Leistungsfähigkeit der Messeinheit, über weite Grenzen variiert werden. Abhängig vom angelegten Potential finden unmittelbar an der Elektrodenoberfläche Redoxreaktionen statt. Der Nachschub der elektroaktiven Spezies, die an der Elektrode oxidiert oder reduziert wird, erfolgt ausschließlich durch Diffusion aus der die Elektrode umgebenden Lösung. Den Zusammenhang zwischen einem an der Elektrode angelegten Potential und dem durch Oxidation bzw. Reduktion bedingten Stromfluss wird durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung 5.1 beschrieben [136, S. 96]:

$$i = nFAk^0 \left[ C_{\text{ox}} \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E_0)\right) - C_{\text{red}} \exp\left((1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E_0)\right) \right] \quad (5.1)$$

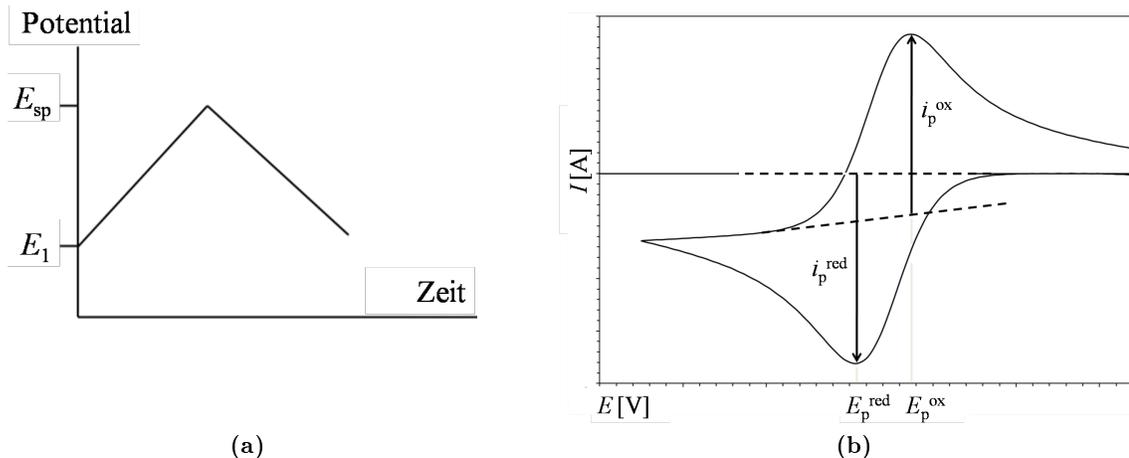
$i$ : Stromfluss,  $E$ : angelegtes Potential,  $E_0$ : Standardpotential,  $k^0$ : Geschwindigkeitskonstante,  $\alpha$ : Durchtrittsfaktor,  $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $T$ : absolute Temperatur,  $n$ : Anzahl der übergehenden Elektronen,  $F$ : FARADAY-Konstante,  $C_{\text{ox}}$  und  $C_{\text{red}}$ : Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Redoxpartner

Wird ein CV-Experiment nur für eine einzelne Redoxreaktion durchgeführt, dann wird der Potentialbereich so gewählt, dass ausschließlich die zu untersuchende Substanz einer Redoxreaktion unterliegt. Da absolute Einzelpotentialmessungen nicht möglich sind, muss das Potential der Arbeitselektroden immer auf eine Referenzelektrode (RE) oder auf eine der Messlösung zugesetzten Referenzsubstanz (interner Standard) bezogen werden. Aus messtechnischen Gründen verwendet man eine Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, wobei letztere weitgehend stromlos betrieben wird. An der Oberfläche der Arbeitselektrode finden die relevanten elektrochemischen Prozesse statt. Werden etwa zu Vergleichszwecken Elektroden benötigt, die sich chemisch inert verhalten, fällt die Wahl meist auf Gold, Platin und so genannten „glasigen Kohlenstoff“, (engl. *glassy carbon*).

Anhand eines typischen cyclischen Voltammogramms (Abbildung 5.2b) lassen sich dessen charakteristischen Größen beschreiben.  $E_p^{\text{red}}$  und  $E_p^{\text{ox}}$  stehen für das kathodische bzw. anodische Spitzenpotential. Mit  $i_p^{\text{red}}$  und  $i_p^{\text{ox}}$  werden der kathodische bzw. anodische Spitzenstrom bezeichnet.  $E_{1/2}$  ist das Halbstufenpotential, welches als arithmetisches Mittel von  $E_p^{\text{red}}$  und  $E_p^{\text{ox}}$  berechnet wird. Diese Berechnungsweise ist nur dann erlaubt, wenn das cyclische Voltammogramm, wie in Abbildung 5.2b, die Kriterien der Reversibilität erfüllt. Ein cyclisches Voltammogramm gilt dann als reversibel, wenn die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind [137, S. 127], in der Praxis sind diese Bedingungen allerdings kaum jemals exakt einzuhalten und kleinere Abweichungen vom Idealwert können toleriert werden:

1. Die Differenz zwischen  $E_p^{\text{red}}$  und  $E_p^{\text{ox}}$  liegt bei 25 °C bei 57 mV.
2. Das Verhältnis von  $i_p^{\text{red}}$  zu  $i_p^{\text{ox}}$  beträgt 1.
3. Es gilt  $v^{1/2} \propto i_p$ .

Der Anfangsverlauf der  $I$ - $E$ -Kurve im cyclischen Voltammogramm wird durch die Entladung der elektroaktiven Spezies, die sich in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrodenoberfläche, in der so genannten HELMHOLTZ-Schicht, befindet, dominiert. Sobald diese verbraucht ist, kann neue Substanz nur durch Diffusion aus dem Inneren der Lösung herantransportiert werden. Der Strom, der in der Zelle fließt, wird mit voranschreitender Zeit zunehmend durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  des elektroaktiven Materials in Lösung bestimmt und nimmt oberhalb  $E_p$  der Hinreaktion bzw. in analoger Weise bei der Rückreaktion stark zu. Dieser Zusammenhang macht es möglich, mittels cyclischer Voltammetrie die Diffusionskoeffizienten einer Spezies zu bestimmen.



**Abbildung 5.2:** (a) Spannungsverlauf in einem cyclischen Voltammogramm;  
 (b) typisches cyclisches Voltammogramm einer reversiblen Reduktion mit spezifischen Kenngrößen

Im Fall eines reversiblen Redoxsystems ( $k^0 > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ) ist die Geschwindigkeit des Ladungstransfers so hoch, dass sich an der Phasengrenze immer ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Stromfluss ist ausschließlich diffusionskontrolliert und der Zusammenhang zwischen angelegtem Potential  $E$  und der Oberflächenkonzentration  $C$  (bzw. der Aktivität  $a$ ) der redoxaktiven Spezies an der Arbeitselektrode wird durch die NERNST-Gleichung (Gleichung 3.10) beschrieben. Abhängig von der Geschwindigkeit des Elektronentransfers können neben der beschriebenen Reversibilität davon abweichende Fällen auftreten. Verläuft der Ladungstransfer sehr langsam ( $k^0 < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ), so unterliegt der Stromfluss nur kinetischer Kontrolle und man spricht von einer „irreversiblen“ Reaktion. Nimmt die Geschwindigkeitskonstante einen Wert zwischen diesen beiden Extremfällen an ( $10^{-1} \text{ cm s}^{-1} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ), so ist der Stromfluss sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrolliert. Ein solcher Fall wird als „quasi-reversibel“ bezeichnet [138, S. 288ff].

### 5.2.2 Rotierende Scheibenelektrode

Die Methode der rotierenden Scheibenelektrode (RDE, *rotating disc electrode*) basiert auf elektrochemischen Messungen bei kontrolliertem Stofftransport. Sie bringt Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, den Reaktionsmechanismus, die Art der möglichen Zwischenprodukte sowie über Adsorptionsvorgänge an einer Arbeitselektrode. Bei der Messanordnung wird die zu untersuchende Elektrode als kreisförmige Scheibe ausgebildet, die in die Stirnseite eines aus isolierendem Material bestehenden Körpers eingebettet ist. Wenn diese Scheibenelektrode ausreichend schnell um ihre Achse rotiert, wird die Lösung, mit der die Elektrode in Kontakt steht, durch Zentrifugalkraft in definierter Weise zum Rand der Scheibe transportiert. Durch den hierbei entstehenden Unterdruck am Mittelpunkt der Scheibe strömt Elektrolyt fortwährend aus dem Inneren der Lösung nach und wird radial an der Elektrodenoberfläche weggeschleudert. Der Verlauf der theoretischen Strömungslinien ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

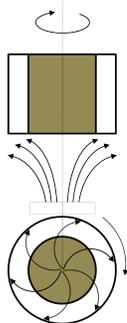
Durch Anwendung der Voltammetrie werden an der rotierenden Arbeitselektrode die Strom-Spannungs-Kurven unter potentiostatischen Bedingungen aufgenommen. Die rotationsbedingte konvektive Strömung führt zu einem stationären Konzentrationsprofil vor der Elektrode. Aus der Theorie folgt, dass zwischen der Höhe des gemessenen Diffusionsgrenzstroms  $i_{\text{lim}}$  und der Drehzahl der Elektrode der folgende Zusammenhang besteht:

$$i_{\text{lim}} = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C\omega^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

$i_{\text{lim}}$ : Diffusionsgrenzstrom /A, n: Elektrodenreaktionswertigkeit, F: FARADAY-Konstante /C mol<sup>-1</sup>, A: Elektrodenfläche /cm<sup>2</sup>, D: Diffusionskoeffizient der reagierenden Spezies /cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,  $\nu$ : kinematische Viskosität /cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, C: Konzentration der reagierenden Spezies /mol cm<sup>-3</sup>,  $\omega$ : Winkelgeschwindigkeit 2· $\pi$ ·f /s<sup>-1</sup>, f: Umdrehungszahl /s<sup>-1</sup>

Die Grenzstromdichte ist direkt proportional der Quadratwurzel aus der Winkelgeschwindigkeit. Dieser Zusammenhang gilt nur für experimentell wirbelfreie Lösungen. Mit  $I_{\text{lim}} = \frac{i_{\text{lim}}}{A}$  und  $\tan \alpha$  (A cm<sup>2</sup> s<sup>1/2</sup>) als Steigung einer Auftragung von  $I_{\text{lim}}$  gegen  $\omega^{\frac{1}{2}}$  gilt nach LEVICH für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \left( \frac{\tan \alpha \nu^{\frac{1}{6}}}{0.62 FC} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$



**Abbildung 5.3:** Prinzipielles Strömungsverhalten an einer rotierenden Scheibenelektrode (oben: Seitenansicht, unten: Frontalansicht der Elektrode in isolierender Halterung)

### 5.2.3 Karl-Fischer-Titration

Die Wassergehaltsbestimmung von Lösungsmitteln erfolgte nach der coulometrischen Karl-Fischer-Titration mit Hilfe des manuellen Systems für die coulometrische Restfeuchtebestimmung VA-100/CA-100 (Mitsubishi). Die Methode ist spezifisch für die quantitative Bestimmung von Wasser und beruht auf dem Prinzip der Oxidation von Schwefeldioxid durch Jod in Gegenwart von Wasser [139]. Die coulometrische Wasserbestimmung wird vor allem für die Bestimmung kleiner Wassermengen eingesetzt. Größere Wassermengen benötigen viel Zeit und die Wasserkapazität des KF-Reagenzes kann überschritten werden, was zu fehlerhaften Resultaten führt. In der Coulometrie wird anstelle einer Bürette der elektrische Strom zur Reagenzerzeugung benutzt. Der Strom setzt aus dem iodidhaltigen KF-Reagenz durch Elektrolyse die stöchiometrisch entsprechende Menge Iod frei. Das Gerät misst die Zeit und den geflossenen Strom, die nötig waren, um den Titrationsendpunkt zu erreichen. Das Produkt Zeit x Strom ist direkt proportional zur erzeugten Iodmenge, respektive zur bestimmten Wassermenge.

Zwischen 0.5 - 1 mL der zu untersuchenden Lösung wurden jeweils mit einer Spritze entnommen. Diese wurde vor und nach dem Einbringen in die Messstation gewogen. Durch ein luftdichtes Septum wurde die Probe in die Titrierlösung gespritzt und die Messung automatisch durchgeführt.

### 5.2.4 Rasterelektronenmikroskopie/energie-dispersive Röntgenmikrobereichsanalyse

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine zerstörungsfreie, strukturbezogene Elementanalyse von Oberflächen und Auflagerungen bei gleichzeitiger Darstellung der Oberfläche und der qualitativen und semiquantitativen Elementverteilungsbilder im Analysebereich.

Mit der energiedispersiven Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX) werden die Energie und die Intensität der Röntgenstrahlung in einem Spektrum aufgezeichnet und den in der Probe enthaltenen Elementen zugeordnet, sodass eine schnelle Bestimmung der chemischen Zusammensetzung heterogener Materialien möglich ist.

Aus einer Elektronenquelle emittierte Elektronen werden zu einem feinen Strahl gebündelt. Dieser Strahl bewegt sich in einem genau definierten Raster über die Probenoberfläche. Die durch die Wechselwirkung mit dem Primärstrahl von der Probenoberfläche emittierten Elektronen werden von Detektoren aufgefangen und in ein Bild umgewandelt. Beim EBSD (*electron back scattered diffraction*) wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die rückgestreuten und an den Netzebenen der Probe gebeugten Elektronen treffen auf einen Leuchtschirm und erzeugen ein Muster von Kikuchi-Linien, das mittels CCD-Kamera (*charge coupled device*) erfasst wird. Daraus wird mit Hilfe der OIM<sup>TM</sup>-Software automatisch die Kristallorientierung berechnet. Das Rückstreusignal stammt aus einer Tiefe von wenigen Nanometern, so dass stets die oberflächennahe Kristallorientierung ermittelt wird. Als Ergebnis bekommt man Kristallorientierungen an jedem Punkt der Probenoberfläche mit einer Ortsauflösung von ca. 50 - 100 nm, was in der Form von Karten („Mappings“) dargestellt werden kann. Es können dabei mehrere Phasen detektiert werden. Typische Anwendungsbeispiele für diese Technik sind Phasen-, Orientierungs-, Kristallitgrößen- und Texturbestimmungen.

### 5.2.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine zerstörungsfreie Messmethode, die auf der Beugung von Röntgenstrahlen in Kristallgittern beruht. Dabei beeinflussen Faktoren wie die Kristallstrukturen der vorhandenen Substanzen, die Kristallinität, die Kristallitgröße, die kristallografische Textur, die Eigenspannungen und die Reinheit das erhaltene Messergebnis.

Die Röntgenquanten der Primärstrahlung treffen auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. In Kristallen besitzen die Streuzentren eine regelmäßige periodische Anordnung mit Atomabständen, die etwa gleich groß sind wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. Es kommt daher zur Interferenz mit der von benachbarten Atomen ausgehenden Strahlung. In bestimmten Richtungen liegt Verstärkung der emittierten Wellenfronten vor, in anderen Auslöschung. Aus dem gemessenen Bild kann die Kristallstruktur des untersuchten Probenbereichs ermittelt werden.

### 5.2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) wurde das Fischerscope<sup>®</sup> X-Ray XAN FD, ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer zur quantitativen Materialanalyse nach DIN ISO 3497 und ASTM B 568, verwendet. Der analysierbare Elementbereich reicht von Aluminium bis Uran. Mit der zugehörigen vollintegrierten WinFTM (Version 6) Software sind nach dem Prinzip der Röntgenfluoreszenz Schichtdickenmessung, Schichtanalyse sowie Materialanalyse von Feststoffen, Pulvern und Flüssigkeiten (Abbildung 5.4) möglich.

Die Strahlung einer Röntgenröhre regt die Probe zur Aussendung von Röntgenfluoreszenzstrahlung an, welche für jedes Element charakteristisch ist. Das Energiespektrum wird vom Detektor registriert. Die in der Probe enthaltenen Elemente lassen sich durch die charakteristischen Energien der Peaks des Spektrums identifizieren. Die Konzentrationen der Elemente bzw. die Schichtdicken werden aus der Intensität der Strahlungsanteile ermittelt. Als Detektor dient ein hohe Zählraten lieferndes Proportionalzählrohr oder ein Halbleiterdetektor.

Um das Platzieren der zu messenden Muster zu vereinfachen, sind die Röntgenquelle und der hochauflösende Silizium PIN Detektor im Unterteil des XAN 120 eingebaut. Die Messung erfolgt dadurch von unten gegen das aufgelegte Messgut. Das integrierte Videomikroskop mit Zoom, Fadenkreuz, Beleuchtung und Darstellung der exakten Messstelle macht das richtige Platzieren des Messguts schnell und einfach.



**Abbildung 5.4:** Flüssigkeitsmesszelle für die XRF

## 5.3 Standardprozeduren

### 5.3.1 Herstellung der Elektroden (Flachproben)

Zur Herstellung der Elektroden wurden mit einer Metallschere aus einer 1 mm dickem Ti-6Al-4V-Platte quadratische Plättchen von 35 ( $\pm 1$ ) mm Kantenlänge geschnitten. Diese Plättchen wurden mit Hilfe einer Krokoklemme an einer stabförmigen Kupferprobenhalterung bis zu einer Tiefe von 25 mm in das Beschichtungsbad getaucht, was eine effektive Fläche von 18.35 cm<sup>2</sup> ergab. Die Ungenauigkeit durch Abweichungen der Eintauchtiefe bzw. zusätzlich durch die Wirbel beim Rühren der Lösung, inklusive Veränderung des Flüssigkeitsspiegels, wurde mit 5 - 10% angenommen. Für Versuche, bei denen eine genau definierte Fläche notwendig war, wurde die zu behandelnde Fläche mit einem Galvanikband abgeklebt.

### 5.3.2 Vorversuche zur Haftfestigkeit galvanischer Beschichtungen

Um eine schnelle und unmittelbare Beurteilung der mit einer getesteten Aktivierung erzielten Haftfestigkeit einer galvanischen Beschichtung auf Titan zu machen, wurde diese mit den im Folgenden beschriebenen Vorversuchen qualitativ geprüft. Auf diese Weise konnte man Aktivierungsverfahren mit ungenügenden Ergebnissen bezüglich der erreichten Haftung sofort ausschließen. Nur die Beschichtungen, welche die qualitativen Tests positiv bestanden, wurden anschließend quantitativ getestet. In der ASTM B571-97 wird die Vorgehensweise für verschiedene qualitative Haftfestigkeitstests bzgl. metallischer Beschichtungen definiert [140]. Diese Tests sind dazu geeignet, Haftfestigkeiten zu evaluieren, die kleiner als die Haftung sind, die ihrerseits einer „perfekten“ Bindung entspricht (also Haftfestigkeiten, bei denen keine metallische Bindung stattfindet). Die qualitativen Tests ermöglichen es, zwischen ausreichenden und nicht ausreichenden Haftfestigkeiten zu unterscheiden. Ob eine Haftung für eine bestimmte Anwendung der Beschichtung ausreichend oder unzureichend ist, hängt von den funktionalen Herausforderungen bei der Zielanwendung ab und soll durch einen Test, der den Ansprüchen entspricht, geprüft werden. In der hier durchgeführten Studie sind die Anforderungen an die Haftfestigkeit aufgrund der technologischen Anwendung sehr hoch.

#### 5.3.2.1 Gitterschnittprobe und Tesatest

Mit Hilfe dieser beider Tests wurde eine grobe erste Aussage über die Haftfestigkeit für die galvanisch beschichteten Deckschichten der Ti-6Al-4V Flachproben gemacht: Bei der Gitterschnittprobe wurde zur manuellen Prüfung der Substratoberfläche mit Hilfe einer sehr scharfen Messerspitze ein karoförmiges Muster in die Beschichtung geritzt. Je nach Abplatzen oder Haftung der Beschichtung konnte die Haftfestigkeit grob eingeschätzt werden.

Beim Tesatest wurde durch festes Aufkleben eines Streifens Tesafilm und darauf folgendes ruckartiges Abziehen die Substrathaftung noch sensibler kontrolliert. Der Untergrund war nur dann brauchbar, wenn auf der Klebeseite des Bandes keine Rückstände der Beschichtung zu finden waren. Diese Tests wurden grundsätzlich durchgeführt, wenn Substratplättchen mit einer ganzflächigen Beschichtung versehen wurden.

### 5.3.2.2 Biegeversuche

Mit Hilfe von Biegeversuchen in einer mechanischen Presse (Abbildung 5.5) wurde überprüft, ob bzw. wie schnell sich die galvanisch aufgetragenen Schichten vom Substrat lösten. Der erreichte Biegewinkel (maximal  $180^\circ$ ) beim ersten Platzen der galvanischen Schicht wurde dokumentiert.

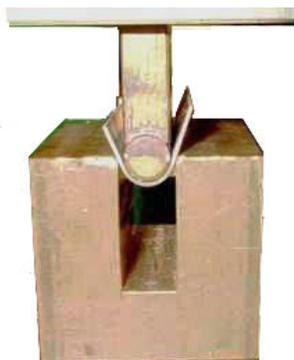


Abbildung 5.5: Mechanisches Presswerkzeug zur Durchführung von Biegeversuchen

### 5.3.3 Diffusionslötten und Zugversuche

Mit Diffusionslotsystemen beschichtete Knöpfe wurden paarweise in einem speziellen Vakuumofen (Eigenkonstruktion Atotech) verlötet. In der Gesamtbetriebszeit von 155 min wurde nach dem Evakuieren ( $1 \times 10^{-4}$  mbar) und Aufheizen (Aufheizrate:  $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) die Löttemperatur von  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  für 30 min bei einem Anpressdruck von  $4.2 \text{ N mm}^{-2}$  gehalten. Anschließend schaltete sich die Heizung ab (Abkühlrate: maximal bis  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum, danach bei Atmosphärendruck). Die verlöteten Knopfpaare wurden in die Zugmaschine eingespannt und Zugfestigkeits-/Dehnungskurve aufgenommen. Die Zugversuche erfolgten am *Institut für Werkstoffkunde* der TU Graz (Universal Zug-Druck-Prüfmaschine MESSPHYSIK BETA 250-5/6 x 15) und bei Atotech Berlin (Z010, Zwick GmbH & Co).

### 5.3.4 Trocknen von ionischen Flüssigkeiten

Die ionischen Flüssigkeiten wurden vor dem Überbringen in die Glovebox an einer Vakuumlinie getrocknet. Die Schlitze des Glasrechens aus speziellen Teflonkugelventilen ermöglichten es, ohne Schlifffett zu arbeiten. Dadurch konnten jegliche Kontaminationen des Trockenguts vermieden werden. Der erreichte Unterdruck für den Trockenprozess lag durchschnittlich bei  $8 \times 10^{-2}$  mbar und maximal  $5 \times 10^{-3}$  mbar. Die ILs wurden jeweils über Nacht unter Rühren und Erwärmung (max.  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) getrocknet. Der Kolben mit der getrockneten IL wurde unter Vakuum in die Glovebox eingebracht. Die Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteils erfolgte jeweils vor und nach bzw. auch während des Trockenvorgangs mittels Karl-FISCHER-Titration.

Der durchschnittliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der drei ungetrockneten ILs aus mehreren Chargen lag bei 100 bis max. 200 ppm. Diese beschriebene Vorgehensweise des Trocknens reichte aus, um den durchschnittlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt auf 10 - 30 ppm zu senken.

## 5.4 Vorbehandlung von Ti-6Al-4V

Die Proben wurden vor der eigentlichen Reinigungsprozedur durch Polieren mit Zellstoff von größeren Verunreinigungen befreit. Auf weitere mechanische Vorbehandlungsverfahren wurde verzichtet. Die Reihenfolge der durchgeführten Reinigungsschritte für Ti-6Al-4V ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der Aufbau der Bäder erfolgte im Becherglasmaßstab (jeweils 2 L). Die Reinigungsschritte implizierten mehrstufiges Entfetten und Beizen. Zwischen den einzelnen Schritten wurde immer mit deionisiertem Wasser gespült. Dies fand ausgiebig durch Tauchen und durch Abspritzen statt.

Zum Entfernen der fest haftenden Titanoxidschicht, Dekapieren und zum Aktivieren der Substratoberfläche wurde eine Lösung vom fluoridhaltigen Salz Uniclean 698 (bestehend aus  $\text{NaHSO}_4$  und  $\text{NaF}$ ) in 2%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt. Bei häufiger Nutzung der Bäder müssen diese Komponenten in regelmäßigen Abständen ergänzt werden, da es sonst zum Verlust an Wirkung kommt. Die verwendete Konzentration ( $120 \text{ g L}^{-1}$ ) ergab sich aus dem angegebenen Maximalwert der Badvorschrift.

Die Proben wurden mit einer Pinzette in die Lösung gehalten, wo es nach etwa 25 - 30 s zu einer mit freiem Auge erkennbaren Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) am Legierungsplättchen kam. Beim ersten Erkennen von Gasbläschen an den Probenkanten wurden diese von der Beize direkt in ein Becherglas mit deionisiertem Wasser überführt und danach möglichst rasch weiterbehandelt.

**Tabelle 5.1:** Reinigungsverfahren für Ti und Ti-6Al-4V

	Verfahren	Chemikalien	Parameter laut Vorschrift			optimierte Parameter		
			$I$ /A $\text{dm}^{-2}$	$t$ /min	$T$ /°C	$I$ /A $\text{dm}^{-2}$	$t$ /min	$T$ /°C
1	Reinigung	Uniclean 158	-	1-2	60-70	-	10	65
	<i>Spülen</i>	$\text{H}_2\text{O}_{\text{deion.}}$						
2	Film- entfernung	Uniclean 260	-	0.3-1	40-80	-	2	65
	<i>Spülen</i>	$\text{H}_2\text{O}_{\text{deion.}}$						
3	elektrolytische Entfettung	Uniclean 260	4-8	0.3-0.8	40-60	4.0	1	65
	<i>Spülen</i>	$\text{H}_2\text{O}_{\text{deion.}}$						
4	Aktivierung	Uniclean 698/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2 Gew.-%)	-	0.3-0.8	20-30	-	0.4	$T_{\text{R}}$
	<i>Spülen</i>	$\text{H}_2\text{O}_{\text{deion.}}$						

## 5.5 Beschichtungsverfahren von Ti-6Al-4V aus wässrigen Lösungen

### 5.5.1 Elektrochemische Gold-Palladium-Abscheidung

Die Reinigungsschritte für Titan erfolgten nach der mechanischen Entfernung von Verunreinigungen durch Abreiben mit Zellstoff, wie in Tabelle 5.1 angegeben.

Danach wurden Flach- und Knopfproben nach den Parametern gemäß Tabelle 5.2 im kommerziellen Titech DP-Bad mit Au/Pd beschichtet, wobei Temperatur und pH konstant gehalten wurden. Die einzelnen Stromdichten und die jeweilige Behandlungsdauer wurden zur Optimierung des Prozesses variiert.

Beim anschließenden Tempern wurden die Proben im Hochtemperaturofen VMK 135 von Linn Elektronik unterschiedlich lange (1h oder 5h) und unter Variation der Temperatur (320 °C und 400 °C) wärmebehandelt.

**Tabelle 5.2:** Parameter zum elektrochemischen Beschichten mit Au/Pd

	Sollwerte laut Titech DP- Gebrauchsanleitung	experimentelle Werte
Temperatur $T$	55 °C	50 - 60 °C
pH	7.0	6.8 - 7.2
Stromdichte $I$	300 mA dm <sup>-2</sup>	100 - 400 mA dm <sup>-2</sup>
Behandlungsdauer $t$	1.0 min	2.0 - 5.0 min

### 5.5.2 Stromlose Nickel- und Goldabscheidung

Die Durchführung dieser Prozedur erfolgte nach einer Publikation von A. SHARMA u.a. [141]. Das dort angegebene, gesamte Versuchsschema ist in Tabelle 5.3 aufgelistet. In den hier diskutierten Experimenten wurden nur die Schritte 1 - 8 praktisch durchgeführt.

Die einzelnen Bäder wurden in Bechergläsern zu jeweils 200 bzw. 250 mL angesetzt. Die einzelnen Schritte wurden hintereinander ohne lange Unterbrechungen durchgeführt. Die Vorbehandlung der Proben (Schritte 1 - 3) umfasste die Reinigung im organischen Lösungsmittel, gefolgt von alkalischem Entzundern und der Beize in einem konzentrierten HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch. Danach erfolgte ein Zinkat/Chromatverfahren (Schritt 4 - 6) zum Aufbringen einer Zinkschicht, welches mit einem dazwischengeschalteten Strippingschritt doppelt durchgeführt wurde. Auf der so behandelten Substratoberfläche sollte folglich eine Nickelschicht stromlos abgeschieden werden (Schritt 7).

**Tabelle 5.3:** Schema zur stromlosen Ni- und Au-Abscheidung auf Titanlegierungen nach [141]

	<b>Verfahren</b>	<b>Chemikalien</b>	<b>T</b> /°C	<b>t</b> /min
1	Ultraschallreinigung	Ethylmethylketon C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	T <sub>R</sub>	5 - 10
2	Entzundern	NaOH (500 g L <sup>-1</sup> ), CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O (100 g L <sup>-1</sup> )	90	15 - 20
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
3	Beizen	HNO <sub>3</sub> 65% (275 mL L <sup>-1</sup> ), HF 40% (225 mL L <sup>-1</sup> )	T <sub>R</sub>	0.2 - 0.5
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
4	Zinkat/Chromat	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (100 g L <sup>-1</sup> ), HF 40% (225 mL L <sup>-1</sup> ), ZnSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (12 g L <sup>-1</sup> )	90 - 95	3 - 4
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
5	Strippen	HNO <sub>3</sub> 65% (275 mL L <sup>-1</sup> ), HF 40% (225 mL L <sup>-1</sup> )	T <sub>R</sub>	0.75 - 1
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
6	Zinkat/Chromat	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (100 g L <sup>-1</sup> ), HF 40% (225 mL L <sup>-1</sup> ), ZnSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (12 g L <sup>-1</sup> )	90 - 95	5 - 6
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
7	stromlose Nickel-Abscheidung	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (30 g L <sup>-1</sup> ), NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> (10 g L <sup>-1</sup> ), Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (12.5 g L <sup>-1</sup> ), CH <sub>3</sub> COONa (5 g L <sup>-1</sup> ), NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> (1 mg L <sup>-1</sup> )	90 - 98	75 - 90
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
8	Tempern		150	60
9	Dekapieren	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15%)	T <sub>R</sub>	0.5
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
10*	Goldstrike	KAu(CN) <sub>2</sub> (3 - 4 g L <sup>-1</sup> ), C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O (45 - 55 g L <sup>-1</sup> ), Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (45 - 55 g L <sup>-1</sup> )	60	2
11**	stromlos Gold	KAu(CN) <sub>2</sub> (10 - 12 g L <sup>-1</sup> ), C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O (45 - 55 g L <sup>-1</sup> ), Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O (45 - 55 g L <sup>-1</sup> )	68 - 70	15
12	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub> und i-Propan	heiß	

\* 10: Anode: Ti/Pt, Stromdichte: 1.5 A ft<sup>-2</sup>

\*\* 11: Anode: Ti/Pt, Stromdicke:

### 5.5.3 Stromlose Nickel-Phosphor-Abscheidung

Für die stromlose Nickel-Phosphor-Abscheidung (Ni-P) wurden drei Verfahren mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und Prozessparametern untersucht:

#### 5.5.3.1 Nichem PF500 (Methode A)

Nichem PF 500 ist ein kommerzielles ammoniumfreies chemisch-Nickelbad von Atotech zur Abscheidung von Ni-P-Legierungsüberzügen.

Zum Ansatz von 1 L Badlösung wurden 800 mL Nichem PF A und 200 mL Nichem PF B-BG bei Raumtemperatur gemischt.

Nach der Standardreinigung und Aktivierung nach Schema 5.1 wurde Ti-6Al-4V mit folgenden Parametern beschichtet (theoretische Abscheidegeschwindigkeit:  $10 - 15 \mu\text{m h}^{-1}$ ):

- pH 4.7 (4.6 - 5.0)
- $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$  (82 - 89  $^\circ\text{C}$ )
- $t = 10 \text{ min}$

#### 5.5.3.2 Abscheidung von Ni-P-Schichten auf Ti-6Al-4V (Methode B)

Aus einer Lösung von:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ) und  $\text{NaCl}$  ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) scheidet sich laut Literatur nach der Vorbehandlung (Entfetten und Beizen) unter folgenden Einstellungen Ni-P ab (theoretische Abscheidegeschwindigkeit:  $5 \mu\text{m h}^{-1}$ ) [142]:

- pH 9 (mit  $\text{NH}_3$  einzustellen)
- $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t = 60 \text{ min}$

#### 5.5.3.3 Abscheidung von Ni-P-Schichten auf Ti-6Al-4V (Methode C)

Aus einer Lösung von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $25 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $25 \text{ g L}^{-1}$ ) und  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ) scheidet sich nach der Vorbehandlung (Entfetten, Beizen) unter folgenden Einstellungen Ni-P ab:

- pH 8.5 - 9 (mit  $\text{NH}_3$  einzustellen)
- $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t = 20 \text{ min}$

### 5.5.4 Zinkatverfahren

Es handelt sich bei dieser Durchführung um ein kommerzielles Verfahren der Firma Atotech zur Zinkat-Vorbehandlung von Aluminium. Die einzelnen Arbeitsschritte erfolgten wie in Tabelle 5.4 beschrieben.

**Tabelle 5.4:** Zinkatverfahren mit Alumseal 650 [143]

	Verfahren	Chemikalien	$T$ /°C	$t$ /s
1	Reinigung wie in Tabelle 5.1			
2	Beizen	HNO <sub>3</sub> 65% (275 mL L <sup>-1</sup> ), HF 40% (225 mL L <sup>-1</sup> )	$T_R$	10 - 20
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
3	Dekapieren	HNO <sub>3</sub> (30%)	$T_R$	30
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
4	Zinkat	Alumseal 650	$T_R$	30
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
5	Strippen	HNO <sub>3</sub> (30%)	$T_R$	
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>		
6	Zinkat	Alumseal 650	$T_R$	30

### 5.5.5 Chemische Goldbeschichtung

Aurosud KF ist ein kommerzielles Bad von Atotech zur stromlosen Abscheidung dünner Goldschichten mit einem Feingoldgehalt von 1000/000 auf Einzelteilen und Massenartikeln aus Metallen, die unedler als Gold sind, z.B. Ni, Ni-P und Cu. Zu den Eigenschaften der Goldniederschläge zählen die tiefintensive Farbe der abgeschiedenen dichten Goldschichten, deren Duktilität, sowie die hervorragende Löt- und Bondbarkeit. Die maximal erreichbare Schichtdicke beträgt 0.2 µm. Die Löt- und Schweißbarkeit bzw. Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit entspricht der von Feingold.

Die Badzusammensetzung entsprach 0.221 L Aurosud KF-Basis- und 0.095 L Aurosud KF-Ergänzungslösung in je 0.684 L deionisiertem Wasser. Nach der Standardreinigung und Aktivierung wie in Tabelle 5.1 wurde Ti-6Al-4V mit folgenden Parametern beschichtet (theoretische Abscheidengeschwindigkeit ca. 0.04 - 0.06 µm Au pro 5 min):

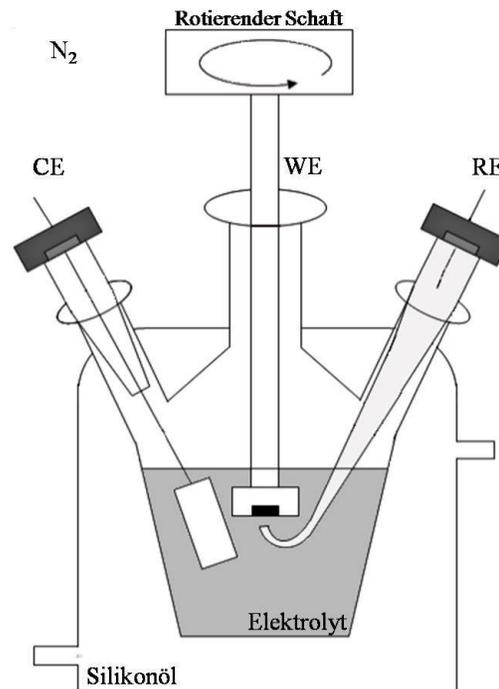
- pH 5.0 - 6.0
- $T = 60 - 100$  °C
- $t = 10$  min

### 5.5.6 Beschichtung mit Ag bzw. dem Niedertemperatursystem Ag-Sn

Die Ag- bzw. Ag-Sn-Beschichtung erfolgte jeweils nach folgendem Schema (\* gilt nicht für die reine Ag-Beschichtung):

**Tabelle 5.5:** Beschichtungsparameter für elektrochemische Aufbringung von Ag bzw Ag-Sn

	Verfahren	Chemikalien	$T$ /°C	$t$ /min	Strom/ Spannung	theoretische Schichtdicke /μm
1	Reinigen	Uniclean 260	65	1	-	
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>	$T_R$			
2	Dekapieren	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %)	$T_R$	1	-	
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>	$T_R$			
3	Vorsilber	Ag O-56 (0.005 Gew.-% Ag-Trisalyt)	$T_R$	0.2	4 V	Keimbildung (Ag)
4	Glanzsilber	Ag O-56 (10 Gew.-% Ag-Trisalyt)	$T_R$	8	1 A dm <sup>-2</sup>	4 (Ag)
	<i>Spülen</i>	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>	$T_R$			
5	Entfetten *	Uniclean 158	65	3	-	
	<i>Spülen</i> *	H <sub>2</sub> O <sub>deion.</sub>	$T_R$			
6	Zinn *	Sulfotech TM	$T_R$	6	1 A dm <sup>-2</sup>	3 (Sn)



**Abbildung 5.6:** Aufbau der elektrochemischen Zelle

## 5.6 Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten

### 5.6.1 Geräteeinstellungen

Wenn nicht anders beschrieben, wurden alle elektrochemischen Experimente an einem Potentiostaten Autolab PGSTAT 100, inklusive geschirmter BNC-Verkabelung, durchgeführt und mit der GPES Software (Version 4.9, Eco Chemie B.V.) gesteuert und interpretiert. Sämtliche Versuche erfolgten in der Glovebox unter Thermostatisierung (Huber Kryostat: CC 156w, mit Silikonmedium).

### 5.6.2 Zellaufbau

Für Experimente mit stationären und rotierenden Arbeitselektroden wurden 3-Elektrodenmesszellen (Abbildung 5.6) mit 50 mL Fassungsvermögen verwendet. Das effektive Füllvolumen betrug  $25 \pm 5$  mL. Eine derartige Messzelle bestand aus einem von außen thermostatisierbaren, gläsernen Zellkörper. Die Zelle wies insgesamt 5 Normschliffe auf, über welche die Elektroden fixiert und in den Elektrolyt geführt wurden. Die gereinigten Zellenbestandteile wurden außerhalb der Glovebox gut getrocknet und in deren Innerem zusammengesteckt. Die einzelnen Schliffe wurden nicht mit Schliff fett abgedichtet, um jede Verunreinigung des Elektrolytsystems zu vermeiden. Nach vollständigem Zusammensetzen der Zelle (Referenzelektrode RE, Gegenelektrode CE) und Eintauchen der Arbeitselektrode (WE) in den Elektrolyten erfolgte die Kontaktierung der Elektroden mit dem Potentiostaten.

Als Gegenelektrode fand ein Platinnetz Verwendung. Das mit einem Pt-Draht verlötete Netz wurde an einer Teflonhalterung mit Normschliff fixiert und außerhalb der Lösung kontaktiert.

*Arbeitselektroden (WE):*

(a) Scheibenelektroden aus Platin (Pt) und Glaskohlenstoff (GC) ( $\phi$  4 mm). Eigentlich handelte es sich hierbei um so genannte Elektrodentips, die für Messungen mittels RDE vorgesehen sind. Die effektive, in einer Teflonhülse fixierte Elektrodenfläche wurde an der RDE-Apparatur befestigt und die Eintauchtiefe über eine Stellschraube reguliert.

(b) Ti-6Al-4V-Scheiben ( $\phi$  11.28 mm, Fläche =  $1 \text{ cm}^2$ ) wurden in eine Probenhalterung aus Teflon eingepresst und über eine Feder an der RDE-Apparatur kontaktiert.

Die Grundreinigung dieser Elektroden aus Pt und GC erfolgte durch Nasspolieren außerhalb der Glovebox nach dem Schema in Tabelle 5.6. Wurden die Elektroden zwischen einzelnen Zyklen in der Glovebox gereinigt, erfolgte dies, wenn nicht anders beschrieben, über händisches Polieren auf einem weichen Polierpad mit der entsprechenden ionischen Flüssigkeit als Schmiermittel. Dabei wurde die Elektrode 20 - 30 s in achterförmigen Bewegungen unter Druck über das Polierpad geführt.

*Referenzelektrode (RE):*

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Voltammetrie in ionischen Flüssigkeiten stets eine Referenzelektrode der 1. Art mit Aufbau wie in Abbildung 4.5a verwendet: Ag/Ag<sup>+</sup>, 0.1 M AgNO<sub>3</sub> in IL//IL/Elektrolyt [144].

Die eigentliche Elektrode war ein in einen Glasschliff eingepasster und mit 2-Komponentenkleber fixierter Silberdraht, der in eine 0.1 M  $\text{Ag}^+$ -Lösung der entsprechenden IL eintaucht. Dafür wurde  $\text{AgNO}_3$  in Acetonitril zu 1 M gelöst und mit IL auf 0.1 M verdünnt [145, 146, S. 301ff]. Diese Elektrode war in einer Zwischenfritte fixiert, die ihrerseits in einer HABER-LUGGIN-Kapillare steckte, wobei beide Glasfritten mit dem IL-Elektrolyt befüllt waren. Über die Kapillare ließ sich die RE definiert an der WE positionieren (Abbildung 4.5b). Ist dieser Abstand zu klein, kommt es zum so genannten Abschirmungseffekt, die Diffusion der Teilchen zur WE wird erschwert bzw. das elektrische Feld wird verzerrt. Bei zu großem Abstand zwischen den Elektroden muss mit Problemen durch den OHM'schen Potentialabfall zwischen Phasengrenzschicht und Elektrolyt gerechnet werden.

Durch den recht unhandlichen Aufbau der Zelle in der Glovebox und die schlechte Sicht durch die Gloveboxfront konnte bei den Versuchen der Abstand zwischen RE und WE nicht exakt bestimmt werden, es war jedoch damit zu rechnen, dass dieser meist etwas größer als ideal war, was sich durch Erhöhung des  $iR$ -Drops bei den Messungen bemerkbar machte und somit eine Kompensation durch den Potentiostaten (*Positive feedback*-Methode) erforderte.

Die Schiffe wurden beim Zusammensetzen, wobei auf vollständige Befüllung ohne Gasblaseneinschlüsse geachtet wurde, mit Flüssigkeit benetzt, was als Dichtung ausreichend war. Bei luftblasenfreier Befüllung konnte die Elektrode über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis zu drei Wochen verwendet werden. Bei nichtidealer Befüllung kam es mit der Zeit durch geringes Driften der Potentiale im mV-Bereich zu positiveren Werten.

**Tabelle 5.6:** Vorgehen zum Schleifen und Polieren von Elektroden

	Planschliff	Feinschliff	Polierschliff 1	Polierschliff 2
Schleifscheibe 1	SiC 320	SiC 800	MD-Mol	MD-Chem
Schleifscheibe 2	-	SiC 2400	-	-
Schleifscheibe 3	-	SiC 4000	-	-
Schleifmittel	-	-	DP-Susp. 3 $\mu\text{m}$	OP-Susp 0.04 $\mu\text{m}$
Schmiermittel	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	DP-Lubr. Red	OP-Susp 0.04 $\mu\text{m}$
Geschwindigkeit /U $\text{min}^{-1}$	300	300	150	150
Zeit /min	1	2	2	3

### 5.6.3 Experimente mit cyclischer Voltammetrie

Vor Zugabe der interessierenden Redoxsysteme zum Elektrolyten wurden jeweils Grundstrommessungen mit Variation der Vorschubgeschwindigkeiten und Temperaturen durchgeführt. Es

fanden einerseits Messungen statt, welche zum Testen der Reinheit des Lösungsmittels dienten und mit denen die Größe der elektrochemischen Potentialfenster bestimmt wurde. Andererseits wurden definierte Potentialfenster aufgenommen, die zur Grundstromkorrektur der eigentlichen CV-Messungen dienten. Aus dem Verlauf grundstromkorrigierter cyclischer Voltammogramme können Rückschlüsse auf die Eigenschaften der untersuchten redoxaktiven Spezies gezogen werden. Hintergrund dieser Überlegung ist, dass der Strom, welcher bei Substratmessungen fließt, aus zwei Anteilen besteht. Die elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode wirkt wie ein Kondensator und beim Anlegen eines Potentials fließt ein kapazitiver Strom  $i_C$ . Zur Bestimmung elektroanalytischer Parameter ist allerdings nur der für die Umsetzung des betrachteten Redoxsystems fließende FARADAY'sche Strom  $i_F$  von Interesse.

Unter dem Begriff der Grundstromkorrektur versteht man, dass der Anteil des durch Aufladung der Doppelschicht fließenden  $i_C$  vom Gesamtstrom subtrahiert wird. Zur Bestimmung von  $i_C$  wurde stets genauso verfahren wie bei den danach durchgeführten CV-Experimenten. Vor Zugabe des Substrates wurde eine Reihe von Messungen mit dem reinen Lösungsmittel gemacht, wobei alle experimentellen Parameter ( $v$ ,  $T$ ,  $iR$ -Kompensation, Substrat) mit denen der späteren Experimente übereinstimmen mussten. Die elektrochemisch zu bewertenden Spezies  $\text{AgBF}_4$  und  $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  wurden nach der Einwaage im Elektrolyt gelöst. Um vollständige Lösung zu gewährleisten, wurde dies unter Rühren für einen Zeitraum von mehreren Stunden (4 bis 6 h) oder über Nacht (12 h) durchgeführt. Beim Befüllen der Messzelle und der Referenzelektrode mit IL war es nicht möglich, das Elektrolytvolumen exakt zu kontrollieren. Daher wurde die Konzentration der Ag- bzw. Co-Spezies mittels XRF (Lösungsanalyse) und mit Hilfe von Kalibrationsgeraden nach vollständigem Lösen genau bestimmt. Für die Aufnahme von cyclischen Voltammogrammen wurden folgende Parameter, je nach Fragestellung, variiert:

- Vorschubgeschwindigkeit ( $5 \times 10^{-3}$  -  $20 \text{ V s}^{-1}$ )
- Größe des elektrochemischen Potentialfensters
- Temperatur (25, 30, 40, 50, 60 °C)
- Arbeitselektrodenmaterial (Pt, GC, Ti-6Al-4V)

Vor der eigentlichen Auswertung der CV-Experimente wurden am Computer die Grundstromkurven von den entsprechenden Messkurven subtrahiert. Die Interpretation der Peaks in den aufgenommenen Potentialbereichen erfolgte qualitativ und quantitativ. Die Ergebnisse wurden tabellarisch zusammengefasst und grafisch dargestellt.

#### 5.6.4 Experimente mit der rotierenden Scheibenelektrode

Rotierende Scheibenelektroden wurden verwendet, um Diffusionskoeffizienten elektrochemisch aktiver Ionen und Moleküle zu bestimmen. RDE-Voltammogramme wurden an einer rotierenden Scheibenelektrode Model 616 (PAR) aufgenommen, an welcher die Umdrehungsfrequenzen von 100 - 8000 rpm mit einer Genauigkeit besser als  $\pm 1\%$  ) eingegeben werden konnten. Die Steuerung der Potentiostaten erfolgte mittels der GPES-Software des Autolab. Die Umdrehungsfrequenzen wurden zwischen 500 - 3000 rpm variiert, ab Geschwindigkeiten  $> 3000$  rpm wurden die erzeugten Turbulenzen in den viskosen ILs zu groß.



## **Teil IV**

# **Ergebnisse und Diskussion**



## 6 Galvanische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus wässrigen Elektrolyten

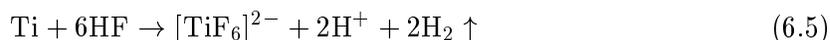
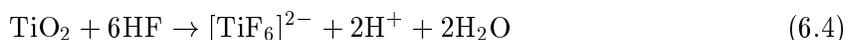
### 6.1 Vorbehandlung

#### 6.1.1 Vorbehandlung mit sauren, fluoridischen Lösungen

Die richtige Vorbehandlung des Substrats ist der entscheidende erste Schritt für eine erfolgreiche Oberflächenbehandlung. Im Fall von Titan und seinen Legierungen muss nach ausreichender Grundreinigung die dünne, aber stabile Oberflächenoxidschicht, die einerseits die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit des Materials gewährleistet, andererseits aber die Barriere für viele Oberflächenbehandlungen bildet, entfernt werden. Titanteile, die wärmebehandelt wurden oder über einen längeren Zeitraum an der Luft gelagert wurden, weisen eine wesentlich dickere Oxidschicht, oft sogar mit einer dünnen, unter der Oberflächenoxidschicht liegenden mit Sauerstoff angereicherten Metallphase auf. Wesentlich für die in den vorliegenden Untersuchungen praktizierte Beizbehandlung war es, die oberflächliche Oxidschicht vollständig zu entfernen, die folgende Auflösung des Substrats jedoch zu vermeiden.

Standardmäßig wird das Säuregemisch HF/HNO<sub>3</sub> als Titanbeize verwendet [147]. Diese Mischung sollte aufgrund der möglichen Entwicklung giftiger nitroser Gase (NO<sub>x</sub>) vermieden werden. Flußsäure und fluoridhaltige saure Lösungen lösen die Titanoxidschicht an der Substratoberfläche nach den Reaktionsschritten der Gleichungen 6.1 - 6.4. Sobald die Titanoxidschicht weitgehend entfernt ist, beginnt die Ätzsubstanz das Metall selbst zu zerstören (Gleichung 6.5). Das Säureverhältnis HF/HNO<sub>3</sub> ist wichtig, um die Geschwindigkeit der Entfernung der störenden Oberflächenschicht beizubehalten, aber die Aufnahme von Wasserstoff aus einem Überschuss der einwirkenden Flußsäure zu vermeiden und so eine Versprödung des Materials zu verhindern.

Die in dieser Studie verwendete Uniclean 698-Beize (Atotech) ist ein kommerzielles Trockensäuregemisch zum Dekapieren, Aktivieren und Beizen von Metalloberflächen mit oder ohne Strom. In der vorliegenden Studie wurde ohne Strom gearbeitet.



Uniclean 698 eignet sich nicht zur Entfernung von Öl und Fett, deshalb war eine vorangehende Entfettung unbedingt nötig. Die genaue Zusammensetzung der Uniclean 698-Beize war nicht bekannt, lediglich dass NaF und NaHSO<sub>4</sub> zu den Hauptbestandteilen gehören. Für die Versuche zur Substratvorbehandlung wurden Flachproben von Industriequalität verwendet, die vor der Anschaffung für einen nicht definierten Zeitraum an der Luft gelagert wurden und auch danach ständig der Laboratmosphäre ausgesetzt waren. Man konnte also von einer stabilen Oxidschicht ausgehen. Die ärgsten Verunreinigungen, Fett, Schmutz und Reste der Substratherstellung wurden zuerst durch Polieren mit Zellstoff entfernt. Weitere Reinigungsschritte umfassten alkalisches und elektrolytisches Entfetten sowie anschließendes Beizen. Jeder Prozessschritt wurde durch Spülen mit deionisiertem Wasser beendet (Durchführung siehe Kapitel 5.4).

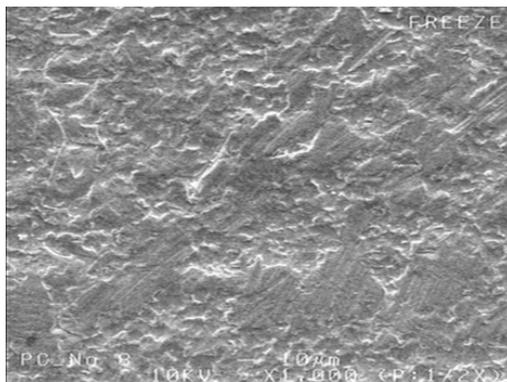
### 6.1.1.1 Optimierung des Beizprozesses mittels Uniclean 698

#### Säureart/ -verhältnis

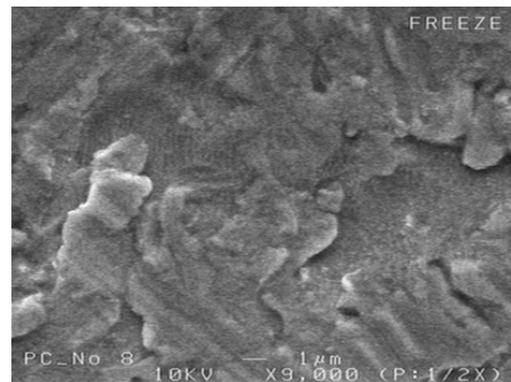
Erste Vorversuche erfolgten mit einer rein wässrigen Uniclean 698-Salzlösung (120 g L<sup>-1</sup>). Die Flachproben wurden bei 20 ± 1 °C in die Lösung gehängt und bis zu einer mit freiem Auge sichtbaren Reaktion, der Entwicklung von H<sub>2</sub>-Gas, beobachtet. Ein Beizprozess konnte nicht festgestellt werden, weiters wurde keine ersichtliche Gasentwicklung infolge einer Titanauflösung erkannt. Da das Salz in reinem Wasser alleine nur eine äußerst schwache Wirkung zeigte, wurde die Beize in stark verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 Gew.-%) mit derselben Salzkonzentration (120 g L<sup>-1</sup>) angesetzt. Bei 20 ± 1 °C und gleicher Behandlung der Proben wie ohne Säurezusatz wurde nach 20 - 40 s H<sub>2</sub>-Entwicklung am Metall beobachtet. Anwendungstechnisch kann diese Behandlungszeit als angemessen gesehen werden. Das Vorgehen zeigte allerdings schlechte Reproduzierbarkeit und war umständlich zu handhaben. Da die Beizzeit bei verschiedenen Proben um einige Sekunden variierte, mussten für die anschließenden Beschichtungen die Proben stets einzeln gebeizt werden.

#### Tauch-/ Expositionszeit

Weil es vor der Beschichtung nicht zu starker Aufrauung und Abtragung der Substratoberfläche kommen darf, sollte der Beizprozess kurz vor dem Beginn der H<sub>2</sub>-Gasentwicklung und der dabei ablaufenden Metallauflösung (Gleichung 6.5) gestoppt werden. In Vorversuchen wurde für frisch angesetzte Beizlösungen durch Eintauschen von Ti-6Al-4V-Plättchen der Zeitpunkt der ersten H<sub>2</sub>-Entwicklung (± 2 s) festgestellt. Dann wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Beizprozess nun einige Sekunden (≈ 5 s) vor dem Beginn der Auflösung der Substratoberfläche beendet wurde. Es konnte aber nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass diese genügend aktiviert wurden. Beim Versuch, ein nicht aktiviertes Plättchen mit Au/Pd zu beschichten, war erkennbar, dass es zu schlechter bis stellenweise gar keiner Haftung kam. Leider passierte dies teilweise auch bei scheinbar ausreichend gereinigten Proben, bei denen der Beizprozess vor der Metallauflösung abgebrochen wurde, was sich auf schlechtes Aktivieren zurückführen lässt. REM-Aufnahmen einer gereinigten, aber ungebeizten Ti-6Al-4V-Probe, einer bis zur ersten sichtbaren Gasentwicklung an der Oberfläche gebeizten, sowie einer stark überbeizten Ti-6Al-4V-Probe sind in den Abbildungen 6.1, 6.2 und 6.3 dargestellt.

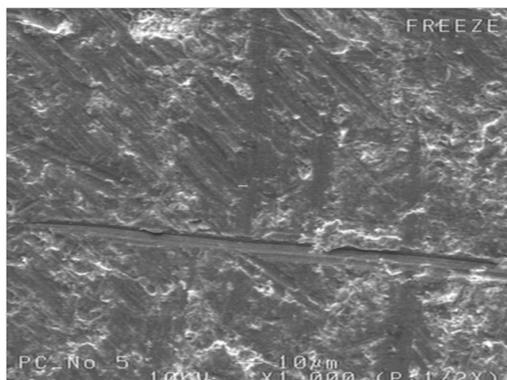


(a) 1000x

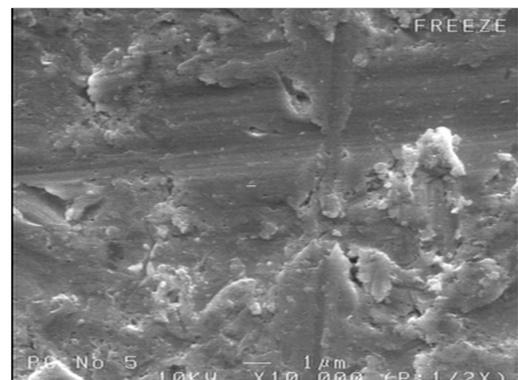


(b) 9000x

**Abbildung 6.1:** REM-Aufnahmen einer gereinigten, ungeätzten Ti-6Al-4V-Oberfläche

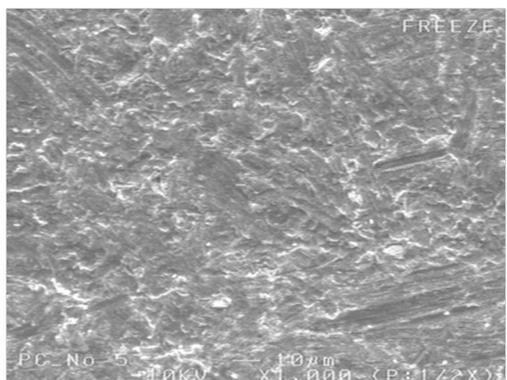


(a) 1000x

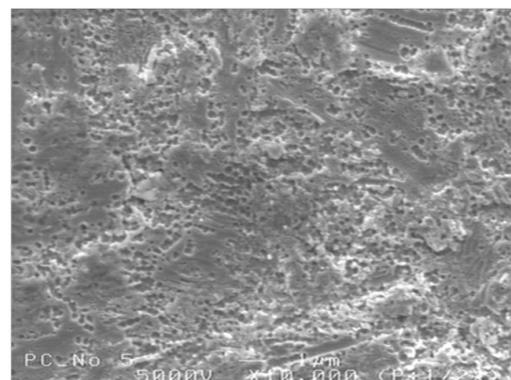


(b) 10000x

**Abbildung 6.2:** REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V-Oberfläche, die bis zur ersten Gasentwicklung in fluoridischer Beize vorbehandelt wurde (Beizzeit: 30 s,  $T_R$ )



(a) 1000x



(b) 10000x

**Abbildung 6.3:** REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V-Oberfläche, die in fluoridischer Beize stark überätzt wurde (Beizzeit: 50 s,  $T_R$ )

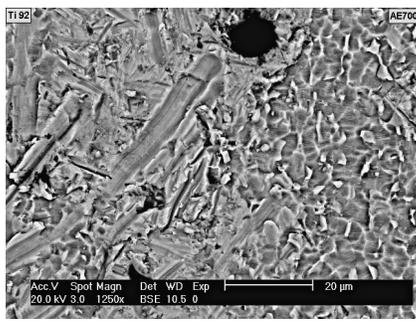
Die Substratoberflächen einer ungebeizten und einer bis zur ersten Gasentwicklung gebeizten Probe ergeben ein sehr ähnliches Bild, wobei hauptsächlich Kratzer durch mechanische Bearbeitung auffällig sind. Höhere Beizabträge durch starkes Überätzen verursachen durch zu erwartende Korngrenzenangriffe eine nachhaltige Materialschädigung. Es wurden hier Proben erst bis zur H<sub>2</sub>-Entwicklung und dann weitere 20 s lang behandelt. Durch diese Art der Aktivierung werden kleine Löcher und Krater an der Oberfläche erzeugt ( $\varnothing$  100 - 350 nm), welche mechanische Anker für die elektrochemische Abscheidung darstellen können (Abbildung 6.3). Dem gegenüber steht aber bei fortschreitender Metallauflösung eine H<sub>2</sub>-Entwicklung, welche die Versprödung von Titan verursacht und unbedingt vermieden werden muss.

Bei den in den Folgekapiteln beschriebenen Versuchsserien zu Beschichtungen wurde das Substrat so lange gebeizt, bis die erste Gasentwicklung an den Probenkanten erkennbar war, dann in ein Becherglas mit Leitungswasser getaucht und von diesem aus so schnell wie möglich im Beschichtungsbad fixiert. Dieses Überheben von einem Bad zum nächsten mit Luftkontakt war in etwa 10 s schaffbar. Dieses Vorgehen funktionierte so lange gut, bis erkennbar war, dass die Beize durch Auslaugen nach etwa 20 Beizvorgängen schwächer reagierte und die anfängliche Beizkraft nicht mehr gegeben war. Zu diesem Zeitpunkt musste die Beizlösung stets erneuert werden.

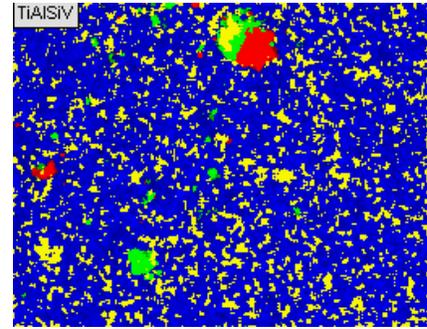
### 6.1.1.2 Oberflächencharakterisierung gebeizter Substrate mit EDX-Elementmapping

Mit einem theoretischen Legierungsanteil von 5.5 - 6.75 Gew.-% Aluminium, 3.5 - 4.5 Gew.-% Vanadium und bis zu 0.5 Gew.-% anderen Metallspuren neben Titan stellte sich beim Beizen von Ti-6Al-4V die Frage, ob bei der Metallabtragung durch eine fluoridische Lösung einer dieser Bestandteile vorrangig aufgelöst wird oder sich die gesamte Oberfläche gleichmäßig abtragen lässt. Ziel war es zu erkennen, ob die Legierungselemente bzw. die -phasen selektives Auflösungsverhalten aufweisen und ob daraus Schlüsse für das Haftverhalten elektrochemisch abgeschiedener Schichten gewonnen werden können.

EDX-Elementmapping gestattet die halbquantitative Visualisierung der Zusammensetzung an der Oberfläche eines Substrats. Dafür wurden drei Ti-6Al-4V-Flachproben untersucht, wobei ein ungebeiztes Substrat (Probe A), ein bis zur ersten Gasentwicklung gebeiztes Substrat (Probe B, 33 s) und ein überbeiztes Substrat (Probe C, 30 + 40 s) verwendet wurden. Um einen übersichtlichen Bereich abzudecken, wurde bei 1250-facher Vergrößerung gearbeitet. In den Abbildungen 6.4 - 6.6 sind neben den REM-Aufnahmen der Proben A - C auch die Elementmapping-Bilder dargestellt. Abgesehen davon, dass der V-Gehalt mit rund 3 Gew.-% etwas unter dem Theoriewert liegt und Al mit  $> 7$  Gew.-% etwas darüber, wurden Spuren von Si, Fe, Na und S detektiert. Die genauen Werte der EDX-Elementbestimmung werden in den Tabellen der Abbildungen 6.4 - 6.6 angeführt. Für alle drei betrachteten Zustände der Ti-6Al-4V-Oberfläche liegen die relevanten Konzentrationen von Ti, Al und V in annähernd gleichbleibenden Verhältnissen. Es ist nicht erkennbar, dass eine Metallkomponente beim Beizen früher aus der Oberfläche gelöst wird als eine andere. Die Legierungsoberfläche scheint beim Angriff von fluoridischer, saurer Lösung gleichmäßig abgetragen zu werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich das Material beim Beizen in fluoridhaltiger Lösung ganzflächig und elementunspezifisch auflöst. In den Abbildungen 6.7a-c werden dieselben Proben noch einmal mit 5000-fachen Vergrößerung gezeigt. Hier ist wiederum gut erkennbar, dass sich bei fortschreitendem Metallabbau Poren und kleine Löcher bilden.



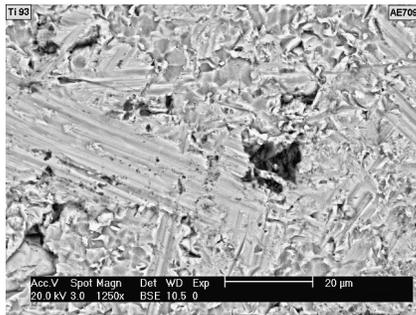
(a) REM-Aufnahme 1250x



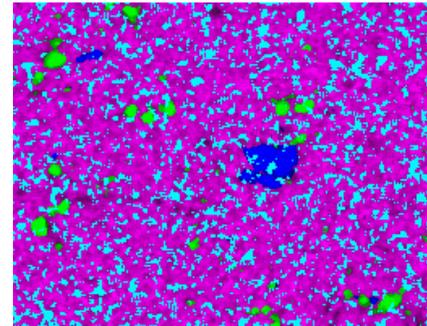
(b) Elementmapping

Element	Ti	Al	V	Si	Fe	Na
Farbe in Mapping	blau	grün	gelb	rot	-	-
Anteil [Gew.-%]	89.1	7.1	3.0	0.3	0.4	0.2

Abbildung 6.4: Probe A: ungebeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche



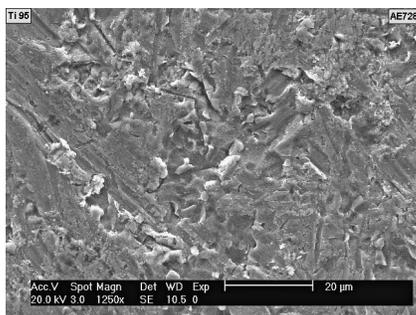
(a) REM-Aufnahme 1250x



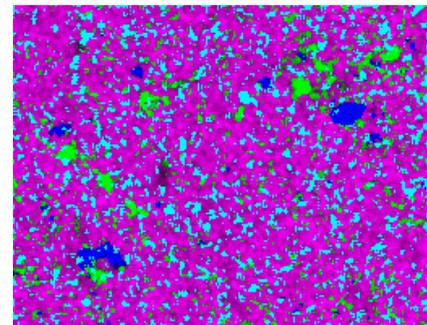
(b) Elementmapping

Element	Ti	Al	V	Si	S	Fe	Na
Farbe in Mapping	pink	grün	türkis	blau	-	-	-
Anteil [Gew.-%]	86.8	7.7	3.0	0.8	0.4	0.5	0.9

Abbildung 6.5: Probe B: bis zur ersten Gasentwicklung (33 s) gebeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche



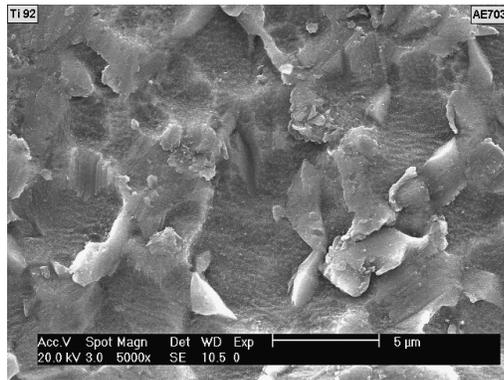
(a) REM-Aufnahme 1250x



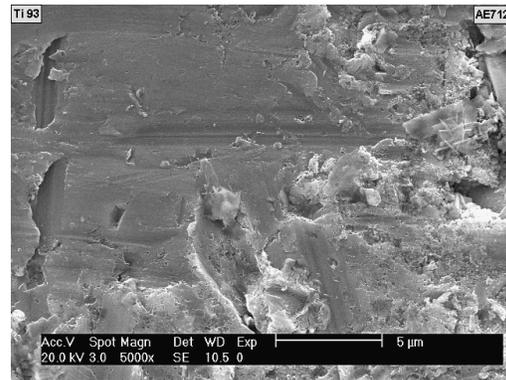
(b) Elementmapping

Element	Ti	Al	V	Si	S	Fe	Na
Farbe in Mapping	pink	grün	türkis	blau	-	-	-
Anteil [Gew.-%]	88.6	7.2	2.6	0.5	0.3	0.2	0.6

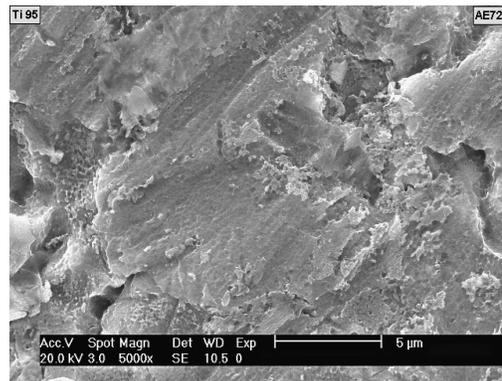
Abbildung 6.6: Probe C: stark überbeizte (30 + 40 s) Ti-6Al-4V-Oberfläche



(a) Probe A: ungebeizt



(b) Probe B: gebeizte bis zur ersten Gasentwicklung (33 s)



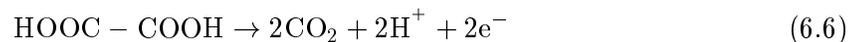
(c) Probe C: stark überbeizt (30 + 40 s)

Abbildung 6.7: REM-Aufnahmen der Proben A, B und C von Ti-6Al-4V, 5000x

### 6.1.2 Vorbehandlung mit Oxalsäure

Ausgehend von einer Veröffentlichung über die Erzeugung von  $\text{PbO}_2$ -Schichten auf Titan-substrat [148], wurde ein analoges Verfahren zur Vorbehandlung von Ti-6Al-4V angedacht. Nach der vorliegenden Literatur lassen sich gut haftende  $\text{PbO}_2$ -Schichten auf Titan anodisch aus wässrigen Elektrolyten abscheiden, wobei die Vorbehandlung der Substrate mit Oxalsäure erfolgt.

Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ) ist durch die Nachbarstellung der Carboxylgruppen eine starke Säure ( $\text{p}K_{\text{a},1} = 1,23$ ,  $\text{p}K_{\text{a},2} = 4,19$ ) [149]. Sie zerfällt in konzentrierter Schwefelsäure sofort zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $189,5\text{ }^\circ\text{C}$ , die Löslichkeit in Wasser ist mit  $102\text{ g L}^{-1}$  bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  recht gut. Oxalsäure ist auch ein gutes Reduktionsmittel (Gleichung 6.6), welches laut Beständigkeitstabellen [150] bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  nicht, jedoch ab  $60\text{ }^\circ\text{C}$  stark korrodierend auf Titan wirkt.

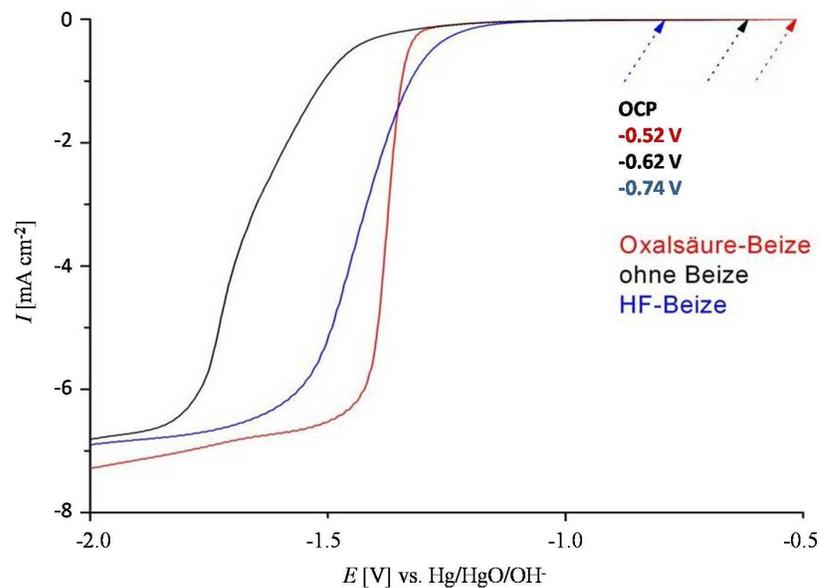


Ti-6Al-4V-Scheiben wurden durch Ätzen in kochender 1.6 M Oxalsäure 2 Stunden lang vorbehandelt. Bei diesem Vorgang färbte sich die Lösung dunkel violett und die Ti-6Al-4V-Oberflächen bekamen ein optisch matteres Aussehen.

Um das Verhalten unterschiedlich vorbehandelter Proben zu vergleichen, wurden RDE-Experimente (3000 rpm,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) mit ungebeizten, mit Oxalsäure behandelten und mit fluoridisch gebeizten Ti-6Al-4V-Scheiben durchgeführt. Die drei Proben wurden in ein Ag-O56-Vorsilberbad gehängt und das jeweilige Ruhepotential (OCP) gegen eine Hg/HgO/OH<sup>-</sup>-Referenzelektrode bestimmt (Abbildung 6.8).

Je positiver das OCP liegt, desto edler bzw. stabiler verhält sich das Material in der Elektrolyt-umgebung [151]. In diesem Fall ist mit Oxalsäure gebeiztes Ti-6Al-4V mit OCP = -0.52 V in der basischen Vorsilberlösung gegenüber unbehandeltem Ti-6Al-4V mit -0.62 V und in fluoridischer Beize behandeltem Ti-6Al-4V mit -0.74 V am stabilsten. Davon ausgehend, dass auf allen drei Proben gleichermaßen eine Titanoxidschicht durch Kontakt mit der Luftatmosphäre ausgebildet ist, lässt dies auf die Ausbildung einer definierteren Titanoxidschicht während des Oxalsäurebeizprozesses schließen.

Nach dem Eintauchen der Proben in das Vorsilberbad wurde ein Linear-Sweep-Experiment, beginnend beim OCP in kathodische Richtung durchgeführt. Dabei wurde der Bereich der Ag<sup>+</sup>-Reduktion zu Ag durchlaufen, wobei sich für alle drei Proben ein Grenzstrom von etwa  $-7 \text{ mA cm}^{-2}$  einstellte. Die Kurvenformen unterscheiden sich jedoch merklich. Dabei fällt auf, dass die Ag-Reduktion auf der unbehandelten Probe mit der größten Verzögerung einsetzt (-1.5V), also am stärksten durch die Oxidschicht gehemmt wird. Bei der fluoridisch gebeizten Probe setzt die Reduktion am ehesten ein (-1.1 V); hier scheint die Oxidschicht den geringsten Widerstand zu bieten. Der Stromanstieg und somit der Beginn der Ag<sup>+</sup>-Reduktion startet für die Oxalsäure-behandelte Probe bei -1.3 V und erreicht bei -1.5 V den Grenzstrombereich.



**Abbildung 6.8:** Linear-Sweep-Experimente von unterschiedlich vorbehandeltem Ti-6Al-4V-Proben mit der rotierenden Scheibenelektrode (3000 rpm)

## Ergebnis

Diese Vorbehandlungssequenz inklusive fluoridischer Beize eignete sich zur Reinigung und Aktivierung von Titanlegierungen und wurde für folgende Substratvorbehandlungen beibehalten. Dennoch konnten die Proben auf diese Weise nicht reproduzierbar behandelt werden. Der Zeitpunkt, an dem einerseits die Titanoxidschicht entfernt, andererseits das Metall noch nicht angegriffen wurde, konnte nur nach Gefühl und Erfahrungswerten bestimmt werden. Auch das Vorbehandlungsverfahren mit siedender Oxalsäure schien geeignet um Ti-6Al-4V zu aktivieren. Da es sich allerdings um eine langwierige Prozedur handelte wurde dieses Verfahren nicht weiter angewendet. Es musste davon ausgegangen werden, dass sich durch Kontakt zu Spülwasser und Luftsauerstoff direkt nach der Beize wieder eine frische Oxidschicht bildet. Dies zeigt die Problematik für Anwendungen von Ti in wässrigen Lösungen auf.

## 6.2 Elektrochemische Beschichtungen

### 6.2.1 Elektrochemische Gold-Palladium-Abscheidung

Der erste Ansatzpunkt zum elektrochemischen Beschichten von Ti-6Al-4V waren Versuche mit einem bei Atotech standardmäßig durchgeführten Verfahren, das zum Abscheiden von haftfesten Au/Pd-Schichten für die dekorative Anwendung auf Titan-Brillengestellen verwendet wird. Für die Au/Pd-Beschichtung war es das vorrangige Ziel, eine ganzflächig und gut haftende Schicht auf der Probe zu erzeugen. Weiters sollte herausgefunden werden, wie dünn diese Schicht sein darf, um genügend Haftfestigkeit für die Lotschichten zu gewährleisten, schließlich handelt es sich bei Anwendung dieser teuren Metalle auch um eine Preisfrage. Alle Au/Pd-Beschichtungen wurden bei 55 °C durchgeführt (siehe auch Kapitel 5.5.1). Der pH-Wert des Elektrolyten nahm während der Betriebs- und Stehzeiten sehr schnell ab. Es war darauf zu achten, dass der pH nicht unter 6.5 sinkt, da es dann zur Goldausfällung kommt. Daher wurde der pH-Wert an jedem Arbeitstag vor dem Aufheizen bei Raumtemperatur kontrolliert und mit  $\text{NH}_3$  auf pH 7.1 - 7.2 eingestellt. Abweichungen von diesem Bereich schlugen sich in der Qualität der Beschichtung nieder, die dann sehr unregelmäßig ausfiel.

Die Au-Konzentration wurde monatlich mit der Flüssigkeitszelle des XRF überprüft und lag während der gesamten Untersuchungen im vorgegebenen Bereich. Anders verhielt es sich mit der Konzentration des Titech DP Make Up 1, welches Leitsalz enthält. Sie nahm stetig ab und musste öfters nasschemisch kontrolliert werden. Problematisch war auch die Zugabe von Titech DP Zusatzlösung (Na-3-Nitrobenzolsulfonat), für die von der Herstellerfirma keine Analysemethode angegeben war. Es wurde aber in der Anleitung „ab und zu“ die Zugabe von 2 - 5 mL vorgeschlagen. Dadurch konnte eine stets gleiche Badzusammensetzung nicht gewährleistet werden. Auch für die Titech DP Ergänzungslösung, durch die Palladiumsulfat zugeführt wurde, gab es keine genau definierten Angaben für die Nachdosierung. Die  $\text{Pd}^{2+}$ -Konzentration konnte aber mittels der XRF-Flüssigkeitszelle kontrolliert und eingestellt werden. Um besonders dicke Beschichtungen zu bekommen, wurde am Beginn der Untersuchungen mit einer Beschichtungszeit von 5 Minuten gearbeitet. Dies stellte sich als unnötig heraus, da die Haftfestigkeit von der Qualität der Substratvorbehandlung, der Badzusammensetzungen und der Stromdichten abhängig ist und nicht von der Gesamtschichtdicke. Mit den richtigen Parametern reichte eine Beschichtungsdauer von 2 Minuten aus.

Die ersten Versuche wurden mit Stromdichten im Bereich zwischen 200 - 400 mA dm<sup>-2</sup> durchgeführt. Je höher die Stromdichte war, desto schlechter erfolgte die ganzflächige Abscheidung. Es wurde festgestellt, dass ab einer Stromdichte von 450 mA dm<sup>-2</sup> keine gleichmäßige Beschichtung mehr erfolgte, sondern die Beschichtung „anbrannte“ (Abbildung 6.9). Daher wurde nur noch der Bereich bis 400 mA dm<sup>-2</sup> ausgewertet. Bei 220 - 270 mA dm<sup>-2</sup> erschien die Oberfläche mit freiem Auge zwar ganzflächig beschichtet, in REM-Aufnahmen waren aber Risse, Löcher und Abblätterungen in der Schicht erkennbar, welche, vorausgesetzt die Vorbehandlung war zufriedenstellend, auf ungeeignete Stromdichten hinwiesen (Abbildung 6.10).

Mit einem einfachen Test, bei dem Tesafilm fest auf das galvanisierte Substrat geklebt und abgezogen wird, wurde die Haftung des Au/Pd-Überzuges kontrolliert. Von 220 mA dm<sup>-2</sup> aufwärts war die Haftung nicht ausreichend und der Überzug ließ sich mit dem Klebeband großflächig ablösen. Ab 450 mA dm<sup>-2</sup> schied sich keine Au/Pd-Schicht mehr ab, es kam bei der Beschichtung sogar zu Verbrennungen. Bei geringeren Stromdichten trat dieses Problem nicht auf. Außerdem zeigten sich in REM-Aufnahmen keine Beschädigungen der Au/Pd-Oberfläche (Abbildung 6.10). Deshalb wurde mit einem Stromdichtebereich von maximal 200 mA dm<sup>-2</sup> weitergearbeitet.

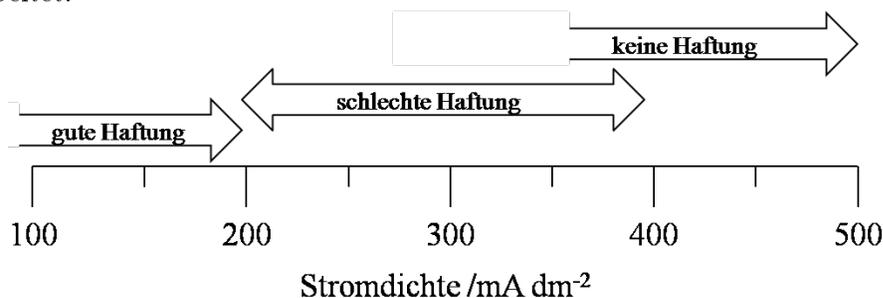
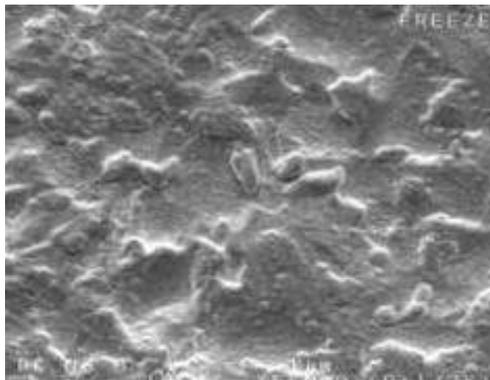
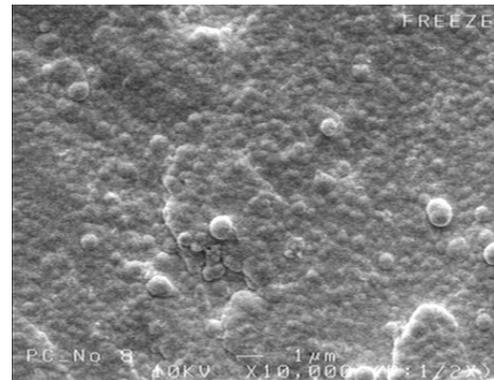
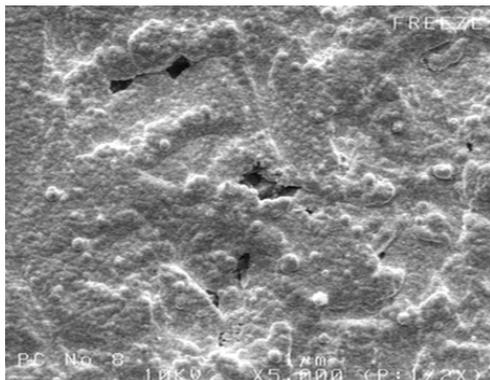
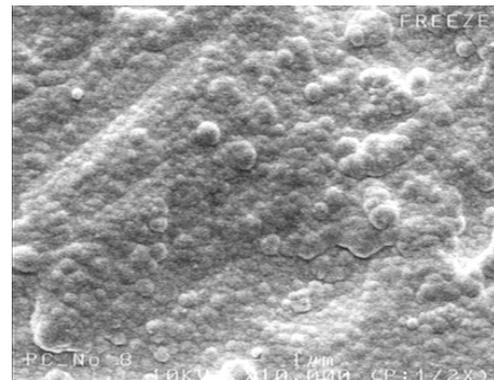
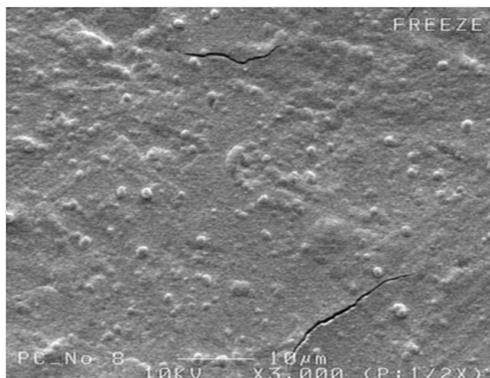
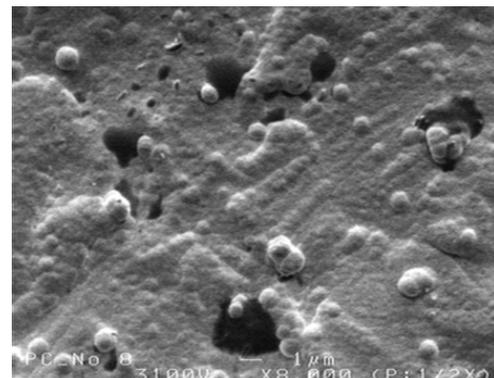


Abbildung 6.9: Haftungsbereiche der Au/Pd-Beschichtung auf Ti-6Al-4V

### 6.2.1.1 Au/Pd-Legierungszusammensetzung

Der Einfluss der Stromdichte bei der galvanischen Abscheidung auf die Zusammensetzung der Legierung war Gegenstand weiterer Untersuchungen. Es wurde eine Reihe von Ti-6Al-4V-Proben bei unterschiedlichen Stromdichten beschichtet. Die Zusammensetzung der Legierungsschichten wurde mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt. In Abbildung 6.11 sind die experimentell erhaltenen Schichtdicken für Au, Pd und Au/Pd für jeweils 5 Minuten lang beschichtete Ti-6Al-4V-Proben bei variablen Stromdichten (100 - 400 mA dm<sup>-2</sup>) angegeben. Man erkennt, dass anfangs kein Pd mit abgeschieden wurde. Die Pd-Abscheidung begann erst bei 150 mA dm<sup>-2</sup> und stagnierte gegen Ende leicht. Die Gesamtschichtdicken wurden nach einer Abscheidungszeit von 5 Minuten zwischen 250 nm bei 100 mA dm<sup>-2</sup> und 550 nm bei 400 mA dm<sup>-2</sup>, mittels XRF ermittelt.

Abbildung 6.12 zeigt einen Anstieg des Pd-Gehaltes in der Legierung mit zunehmender Stromdichte. Die ausgewerteten Proben wurden pro Stromdichte so lange beschichtet, bis eine theoretische Schichtdicke von 400 nm Au/Pd aufgetragen worden war. Mehr als 5 Gew.-% Pd konnte nicht erhalten werden, da die Abscheidung ab Stromdichten von 400 mA dm<sup>-2</sup> anbrannte und nicht haftfest war. Der Anstieg des Pd-Gehalts in der Legierungsschicht korrelierte mit einem Wechsel der Farbe von Gold zu Silber (Abbildung 6.13a).

(a) 160 mA dm<sup>-2</sup>, 5000x(b) 160 mA dm<sup>-2</sup>, 10000x(c) 220 mA dm<sup>-2</sup>, 5000x(d) 220 mA dm<sup>-2</sup>, 10000x(e) 270 mA dm<sup>-2</sup>, 3000x(f) 270 mA dm<sup>-2</sup>, 8000x**Abbildung 6.10:** REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V-Flachproben, beschichtet mit Au/Pd:

- (a), (b) 5 min mit 160 mA dm<sup>-2</sup>: ganzflächige, dichte Beschichtung
- (c), (d) 5 min mit 220 mA dm<sup>-2</sup>: unvollständige Beschichtung
- (e), (f) 5 min mit 270 mA dm<sup>-2</sup>: Rissbildung

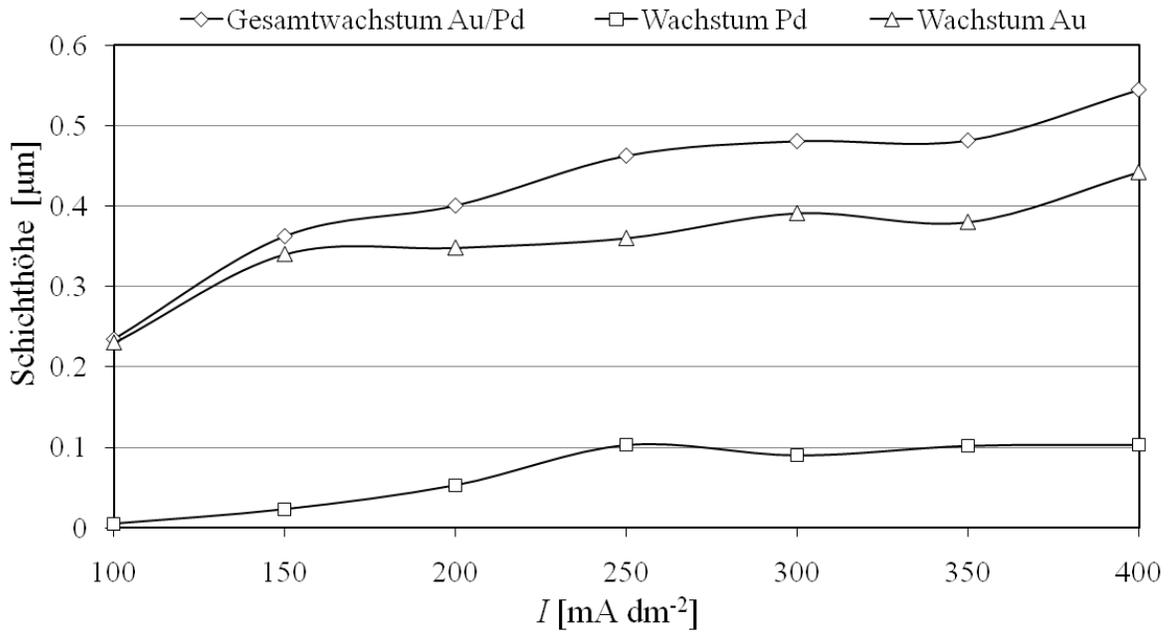


Abbildung 6.11: Einzel- und Gesamtschichtwachstum von Au, Pd und Au/Pd bei verschiedenen Stromdichten (100 - 400 mA dm<sup>-2</sup>) auf Ti-6Al-4V (Bestimmung mittels XRF)

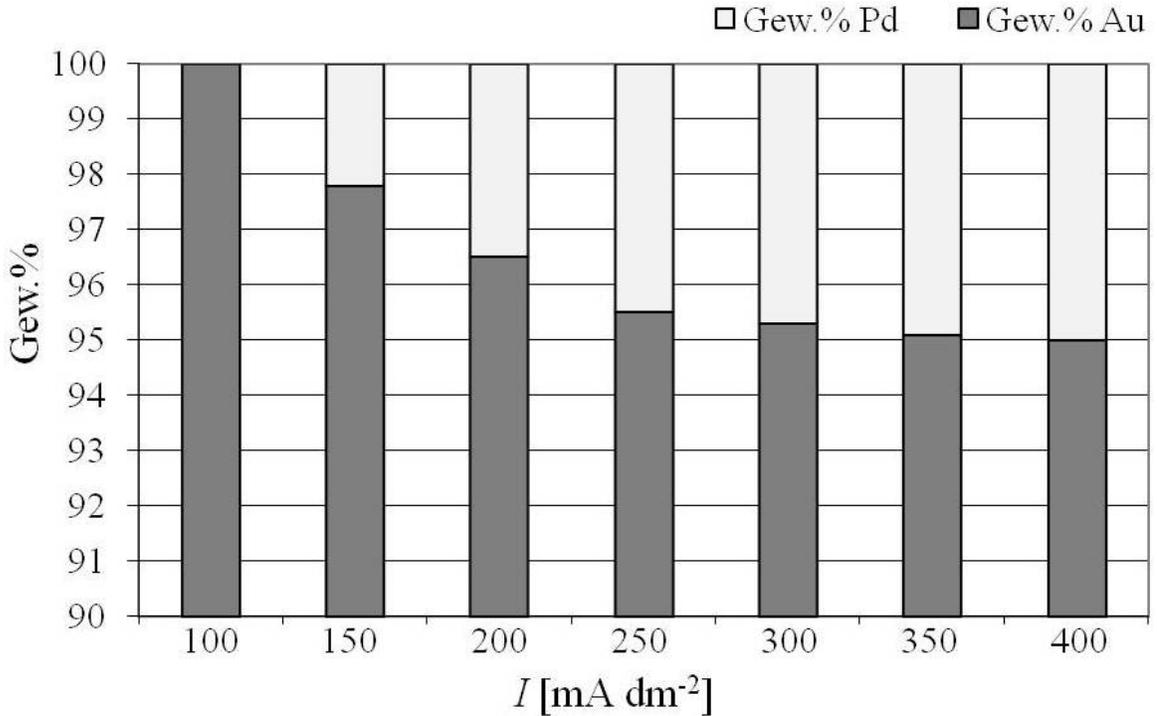


Abbildung 6.12: Zusammensetzung der Au/Pd-Legierungsschichten auf Ti-6Al-4V, abgeschieden bei unterschiedlichen Stromdichten (100 - 400 mA dm<sup>-2</sup>; 400 nm Gesamtschichtdicke, Bestimmung mittels XRF)

### 6.2.1.2 Thermische Behandlung von Au/Pd-Beschichtungen auf Ti-6Al-4V

Um die Haftung der schützenden Au/Pd-Schicht auf dem Substrat zu verbessern, wurden die Proben in einem Hochtemperaturofen in Luftatmosphäre bei 320 °C und 400 °C für entweder 1 h oder 5 h thermisch behandelt, um durch eventuelle Phasenbildungen eine bessere Haftfestigkeit zu erzeugen. Durch unterschiedliche Au/Pd-Beschichtungszeiten sollten verschieden dicke, haftfeste Schichten erzeugt werden. Weiters wurden Proben verglichen, bei denen einerseits durch Beizen nur die Titanoxidschicht entfernt und andererseits durch verlängerte Beizezeit auch das darunterliegende Titan angegriffen worden war. Diese Parameter wurden variiert und achtmal je zwei gleichartige Proben hergestellt:

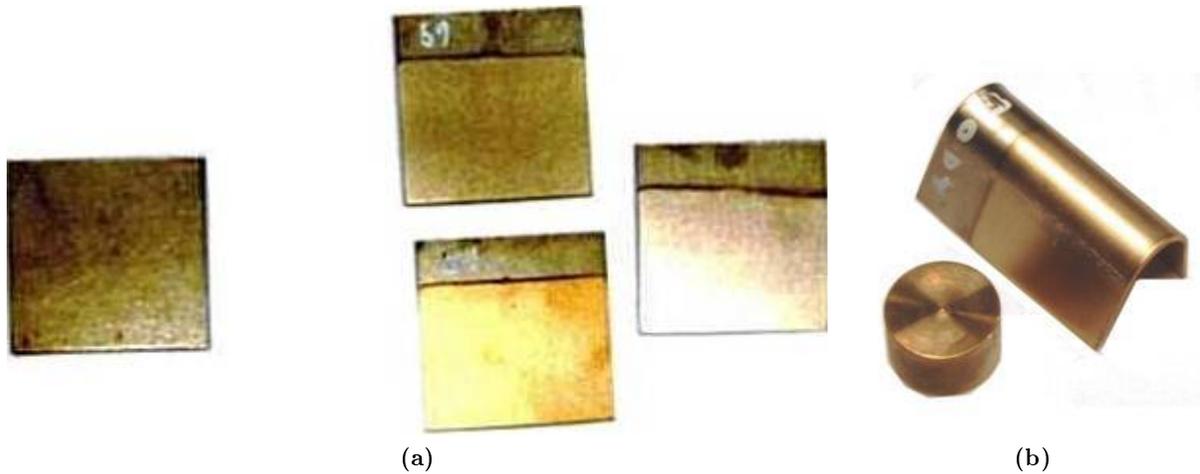
**Tabelle 6.1:** Variierte Parameter bei der Au/Pd-Beschichtung von Ti-6Al-4V bei unterschiedlicher thermischer Behandlung

<b>Beizezeit (in Uniclean 698)</b>	(a) Beizen bis zur 1. Gasentwicklung (durchschnittlich 25 s) (b) Beizen bis zur 1. Gasentwicklung plus 25 s (durchschnittlich 50 s)
<b>Beschichtungszeit mit Au/Pd</b>	(a) 1.5 min (b) 2 min
<b>Temperzeit</b>	(a) 1 h (b) 5 h
<b>Temperatur beim Tempern</b>	(a) 320 °C (b) 400 °C

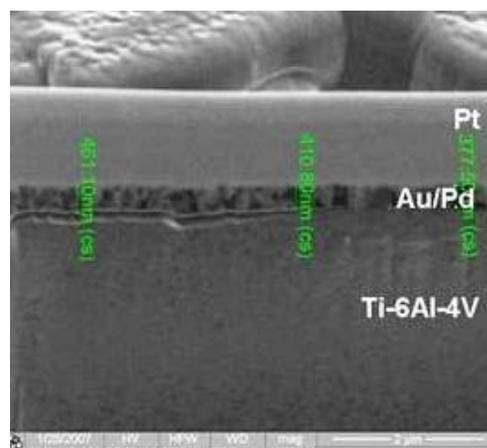
Während die Au/Pd-Schicht vor dem Tempern mit Tesaband vom Substrat gelöst werden konnte, war dies nach dem Tempern nicht mehr möglich. Auch blieben die Au/Pd-Legierungsschichten in Biegeversuchen bis 180° intakt. Dies deutete auf die Bildung einer intermetallischen Phase zwischen dem Substrat und den Legierungsbestandteilen hin. Die Erhöhung der zuvor üblichen Temperatur von 320 °C auf 400 °C wurde durchgeführt, um bei höheren Temperaturen die Phasenbildung zwischen Au/Pd und Ti-6Al-4V zu beschleunigen. Bei der Wärmebehandlung mit diesen beiden Temperaturen für 1 bzw. 5 h veränderten sich die Proben optisch nicht. Sie wurden auch mit Biegeversuchen und Tesatests untersucht, es wurde aber keine Veränderungen bzw. Verbesserungen der Au/Pd-Haftfestigkeit festgestellt.

Die Haftfestigkeit der Beschichtung wurde mit Hilfe von Biegeversuchen in einer mechanischen Presse überprüft (Abbildung 6.13b). Es wurde darauf geachtet, bei welchem Biegungswinkel die ersten Zeichen von Rissen in der galvanischen Schicht auftraten und danach die Probeplättchen weiter bis fast 180° gebogen. Mit und ohne Biegen der Ti-6Al-4V-Plättchen war die Haftfestigkeit des Au/Pd darauf mit freiem Auge gut und es kam nicht zu Ablätterungen (Abbildung 6.13a und b). Die Widerlegung dieser Beobachtungen brachten die mikroskopischen Untersuchungen von FIB-Lamellen gleichartiger Proben. Es ergaben sich bei sämtlichen Proben dieselben unzufriedenstellenden Ergebnisse: Schon die Präparation der Lamellen war durch die schlechte Haftung des Au/Pd und das Ablösen der Schichten beim Schneiden

sehr kompliziert. Bei der Betrachtung der mikroskopischen Aufnahme der Lamelle ist nach dem Tempern keine Phasenbildung zwischen der Au/Pd-Schicht und Substrat erkennbar (Abbildung 6.14). Dies steht im Einklang mit XRD-Untersuchungen, in welchem keine zusätzlichen intermetallischen Phasen nach dem Temperschnitt gefunden werden konnten. Auffällig war die Spaltbildung zwischen Substrat und Au/Pd. An der Grenzfläche Ti-6Al-4V zu Au/Pd ist keine neue Phase erkennbar, stattdessen zeigt sich Rissbildung.



**Abbildung 6.13:** (a) links: Ti-6Al-4V-Substrat; rechts: Au/Pd-beschichtete und für 1h bei 320 °C getemperte Flachproben; (b) mit Au/Pd beschichteter Lötkepf bzw. gebogene Ti-6Al-4V-Flachprobe

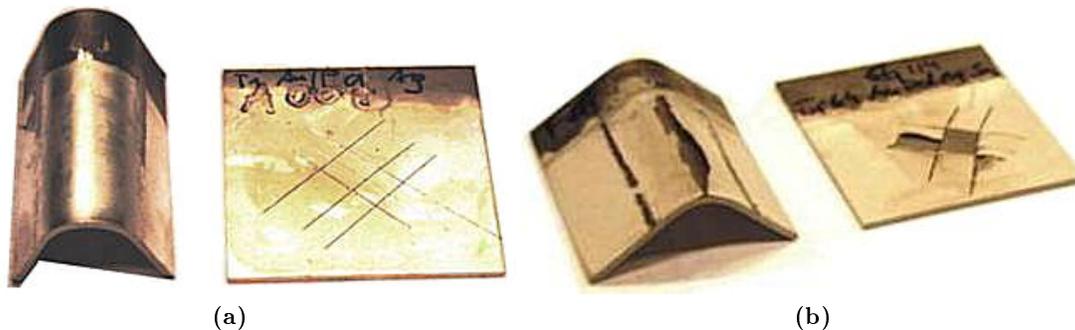


**Abbildung 6.14:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer FIB-Lamelle von Au/Pd (ca. 0.4 µm) auf Ti-6Al-4V, 5 h bei 400 °C getempert

### 6.2.1.3 Praktische Versuche mit Niedertemperaturlotsystemen auf Au/Pd-beschichtetem Ti-6Al-4V

Bei weiteren galvanischen Beschichtungen mit Ag bzw. Ag/Sn (Abbildungen 6.15a und b) zeigten sich Unterschiede zu den zuvor besprochenen Au/Pd-Beschichtungen. In einer Versuchsreihe wurden Ti-6Al-4V-Knopfpaare parallel zu Ti-6Al-4V-Flachproben beschichtet. Dabei wurde eine Serie von je einem Knopfpaar und 2 Flachproben mit derselben Au/Pd-Schicht hergestellt. Die Beschichtungsdauer betrug jeweils 2 Minuten bei variierenden Stromdichten (6 unterschiedliche Werte: 120, 130, 140, 160, 180, 200 mA dm<sup>-2</sup>).

Das Knopfpaar und eine Flachprobe wurden mit Ag/Sn, die zweite Flachprobe nur mit Silber beschichtet. Als Lotsystem wurde Ag/Sn im Verhältnis 16/10 µm gewählt. Das entspricht Ag/Sn = 74/26 Atom-% bzw. der ε-Phase (Abbildung 3.6 auf Seite 19).



**Abbildung 6.15:** Ti-6Al-4V-Flachproben mit Au/Pd und (a) Ag sowie (b) Ag-Sn nach Biegetest und Ritzprobe

**Silber (Ag):** Bei den Flachproben funktionierte das elektrochemische Beschichten problemlos, auch bei Ritzprobe und Biegetest blieb die Schicht gut haften (Abbildung 6.15a). Bei den Knöpfen waren mit freiem Auge besonders am Rand der Lötfläche kleine Bläschen und Abblätterungen erkennbar und sie wurden im Weiteren nicht verlötet.

**Silber/Zinn (Ag/Sn):** Schon beim Biegen um nur wenige Grade (etwa 20-25°) kam es stets zum Abblättern der gesamten galvanischen Schicht vom Substrat (Abbildung 6.15b). Dabei war optisch gut erkennbar, dass sich tatsächlich die gesamte Beschichtung Au/Pd-Ag-Sn vom Ti-6Al-4V ablöste. Verifiziert wurde dies durch eine Elementanalyse der gebogenen Proben mittels XRF (Abbildung 6.16).



	Ti	V	Au	Pd	Ag	Sn
Ti-6Al-4V-Substratplättchen	✓	✓	✗	✗	✗	✗
abgelöste galvanische Schicht	✗	✗	✓	✓	✓	✓

**Abbildung 6.16:** Gebogenes Au/Pd-Ag-Sn-beschichtetes Ti-6Al-4V-Plättchen: das Substrat und die abgelöste galvanische Beschichtung wurden getrennt mittels XRF untersucht

#### 6.2.1.4 Zugversuche verlöteter Knöpfe

12 Ti-6Al-4V Knopfpaare ( $\varnothing$  15mm) wurden gereinigt, bis zur ersten Gasentwicklung gebeizt und mit optimierten Parametern mittels Au/Pd aktiviert ( $5 \text{ min}$ ,  $190 \text{ mA dm}^{-2}$ ). Die thermische Behandlung erfolgte bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die Behandlungszeiten variiert wurden. Es folgte die Beschichtung mit Ag-Sn, die einzelnen Werte für Schichtdicken finden sich in Tabelle 6.2. Jeweils 2 Knopfpaare wurden mit den selben Parametern behandelt. Das Verlöten und Ziehen der Knöpfe erfolgte bei Lötparameter wie in Kapitel 5.3.3). Mit freiem Auge kam es am Rand der verlöteten Köpfe zu verstärkter Blasenbildung und Abblätterung der galvanischen Schicht (Abbildung 6.17). Die Knöpfe ließen sich aber mit den Händen nicht auseinander ziehen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit denen der Biegeversuche von Ti-6Al-4V-Plättchen. Die Knöpfe ließen sich bis auf *Z-Ti-AgSn E664* und *Z-Ti-AgSn E665* händisch nicht auseinander ziehen, mit den übrigen wurden mechanische Zugtests durchgeführt. Dabei wurde die geringe Haftfestigkeit der Au/Pd-Schicht ersichtlich. Drei der Knopfpaare rissen bereits beim Einspannen in die Zugmaschine. Auch die weiteren Knopfpaare rissen schon bei so geringen Werten, dass keine charakteristische Zug-Spannungskurven aufgenommen werden konnten. Die größte Zugkraft wurde mit  $43 \text{ MPa}$  für *Z-Ti-AgSn E658* aufgebracht. Dieser Wert konnte für die Parallelprobe jedoch nicht reproduziert werden (*Z-Ti-AgSn E659*:  $16 \text{ MPa}$ ). Der Riss erfolgte zwischen Substrat und Beschichtung. Die Ag-Sn-Lotphase selber wurde dabei nicht beschädigt. Dies konnte mittels XRF-Materialanalyse der gezogenen Proben (Abbildung 6.18) bestätigt werden.



Abbildung 6.17: Verlötete Knopfpaare ( Ti-6Al-4V mit Au/Pd-Ag-Sn beschichtet)

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Zugtests von Au/Pd-Ag-beschichteten Ti-6Al-4V Knöpfen

Proben- bezeichnung	Schichtdicken		Beize $t$ /s	Tempern (300 °C) $t$ /h	Verhalten bei Zugtest (Zugkraft)
	Ag / $\mu\text{m}$	Sn / $\mu\text{m}$			
Z-Ti-AgSn E656	13	9	30	1:05	beim Einspannen gerissen
Z-Ti-AgSn E657	14	8	30	1:05	beim Einspannen gerissen
Z-Ti-AgSn E658	21	9	20	2:18	43 MPa
Z-Ti-AgSn E659	19	9	20	2:18	16 MPa
Z-Ti-AgSn E660	11	8	25	2:06	8 MPa
Z-Ti-AgSn E661	12	8	25	2:06	6 MPa
Z-Ti-AgSn E662	11	9	28	4:47	8 MPa
Z-Ti-AgSn E663	12	8	28	4:47	9 MPa
Z-Ti-AgSn E664	12	7	30	4:24	nicht verlötet
Z-Ti-AgSn E665	17	7	30	4:24	nicht verlötet
Z-Ti-AgSn E666	11	7	-	2:00	beim Einspannen gerissen
Z-Ti-AgSn E667	11	7	-	2:00	9 MPa

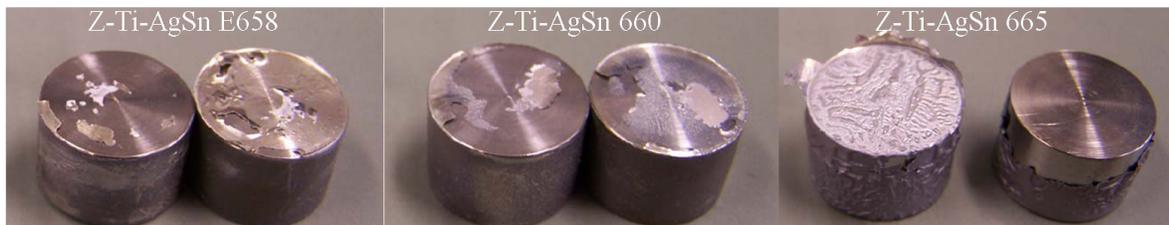


Abbildung 6.18: Ti-6Al-4V-Knopfpaare: mit Au/Pd-Ag-Sn beschichtet, verlötet und gezogen

## Ergebnis

Aus den Versuchen geht hervor, dass sich das Titech DP-Bad nicht dafür eignet, haftfeste galvanische Lotsysteme auf Ti-6Al-4V aufzubringen, wie es im vorliegenden Fall notwendig wäre. Die Prozedur ist gut geeignet, dekorative Beschichtungen, wie es für Brillengestelle aus einer Titanlegierung auch praktiziert wird, herzustellen und durch Variation der Beschichtungsparameter den goldenen Farbton zu variieren.

## 6.2.2 Stromlose Nickel- und Goldabscheidung

Die Versuchsdurchführung fand nach Angaben von A. SHARMA [141] statt. Bei dieser Prozedur werden stromlos stabile, dekorative Überzüge von Ni und Au auf Ti-6Al-4V abgeschieden (siehe Kapitel 5.5.2). Da diese Überzüge für längere Zeiträume extremen Temperaturen ( $-196\text{ °C}$  bis  $150\text{ °C}$ ) standhalten können, ohne ihre optischen Eigenschaften zu verlieren, eignet sich dieses Verfahren gut für Raumfahrtapplikationen.

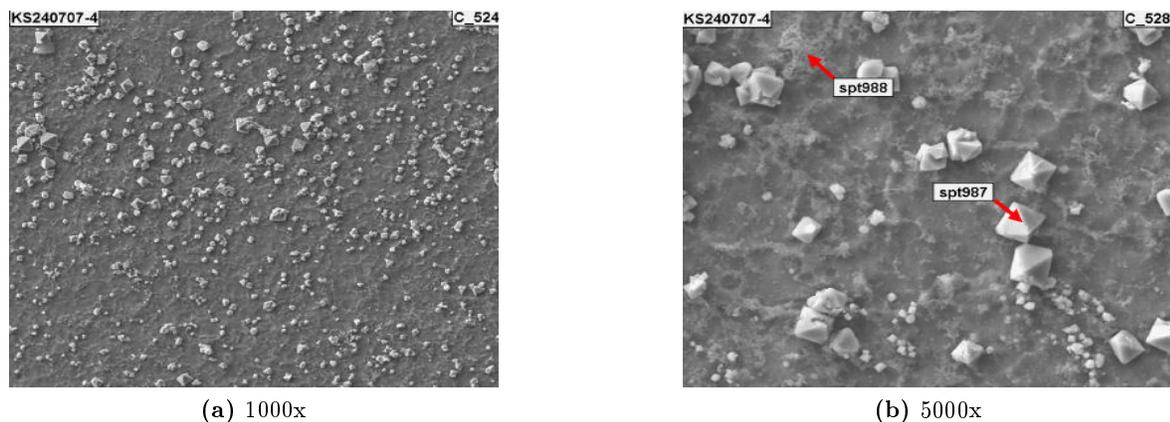
### 6.2.2.1 Reinigung

Der einzige Reinigungsschritt des Substrats besteht aus einer 10-minütigen Ultraschallbehandlung in Ethylmethylketon. Das ist in diesem Fall ausreichend, da die im Folgenden aufgetragenen Schichten wieder abgebeizt werden und Haftfestigkeit zu diesem Zeitpunkt nicht gewährleistet sein muss.

### 6.2.2.2 Entzundern mit $\text{NaOH}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

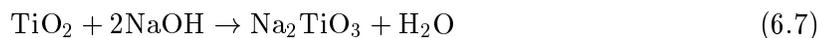
Die sich an der Substratoberfläche befindliche Titandioxidschicht bildete bei Behandlung mit einer  $\text{NaOH}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Lösung bei  $90\text{ °C}$  Titanate gemäß den Gleichungen 6.7 und 6.8, wobei sich die Probenfläche unregelmäßig blau, braun und violett färbte (Abbildung 6.23a). Kratzer und Unregelmäßigkeiten waren mit freiem Auge nun besonders gut erkennbar. Bei der Versuchsdurchführung war die Lösung dunkelblau gefärbt und enthielt einen schwarzen Niederschlag, der sich leicht absetzte.

Nach 2-minütiger Behandlung war mittels REM stellenweise vereinzelt Kristallwachstum erkennbar (Abbildung 6.19a). EDX-Messungen (spt987, spt988: Abbildung 6.19b) zeigen, dass diese Kristalle Cu beinhalten und mit großer Wahrscheinlichkeit gemäß Gleichung 6.9 aus  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bestehen.



	Zusammensetzung [Gew.-%]			
	Ti	Al	V	Cu
spt987	4.63	-	0.38	94.98
spt988	91.76	6.22	2.01	-

**Abbildung 6.19:** REM/EDX-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: mit NaOH/CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O vorbehandelt,  $t = 20$  min,  $T = 90$  °C



### 6.2.2.3 Beize

Als Beize wurde eine äußerst konzentrierte, aggressive HF/HNO<sub>3</sub> Mischung verwendet (HNO<sub>3</sub> 65 % (275 mL L<sup>-1</sup>), HF 40 % (225 mL L<sup>-1</sup>)). Schon beim Eintauchen der unbeschichteten Probe in die Beize kam es zum Auflösen des Materials unter starker Gasentwicklung und nach wenigen Sekunden zum Entweichen brauner Dämpfe. Die in der Arbeitsvorschrift vorgegebenen Beizezeiten gewährleisteten das Lösen der vorher aufgetragenen Schichten, führten aber auch unter Porenbildung zur Auflösung des Substrats. Dieser Schritt musste ob der starken Reaktion sehr vorsichtig durchgeführt werden. Die starke Gasentwicklung begann bevorzugt an den Ecken und Kanten der Proben und fand daher am tiefer eingetauchten Rand stärker statt. Es ist fraglich, ob dabei die gesamte Probenfläche wirklich gleichmäßig gebeizt wurde.

Abbildung 6.20 zeigt Ti-6Al-4V, welches ohne Vorbehandlung 30 s lang gebeizt wurde. Die Probe in Abbildung 6.21 wurde zuvor mit NaOH/CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O behandelt und anschließend 60 s lang gebeizt. Dennoch scheint nicht das gesamte Cu entfernt worden zu sein. Die Prüfung der Zusammensetzung von spt985 in Abbildung 6.21b durch EDX ergibt Ti 54.15, Al 4.82, V 3.13 sowie Cu 37.26 Gew.-%.

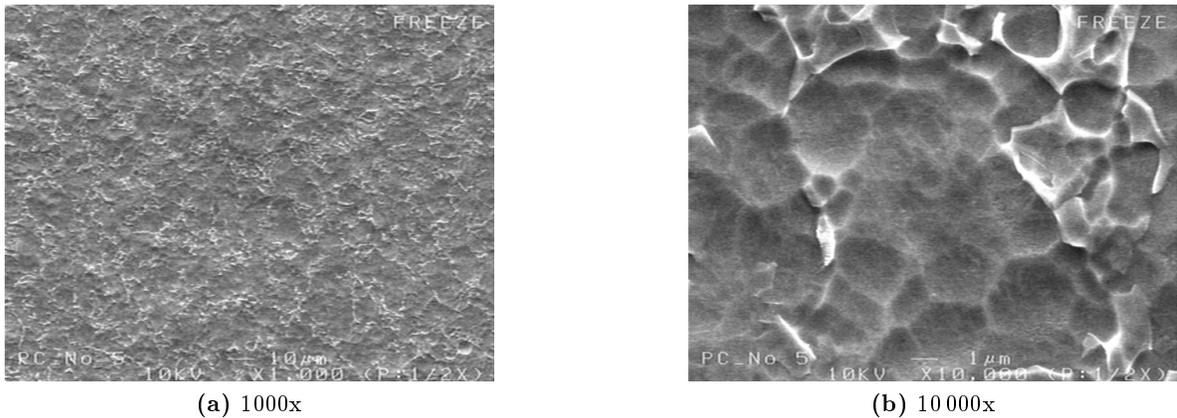


Abbildung 6.20: REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: mit HF/HNO<sub>3</sub> 30 s lang gebeizt

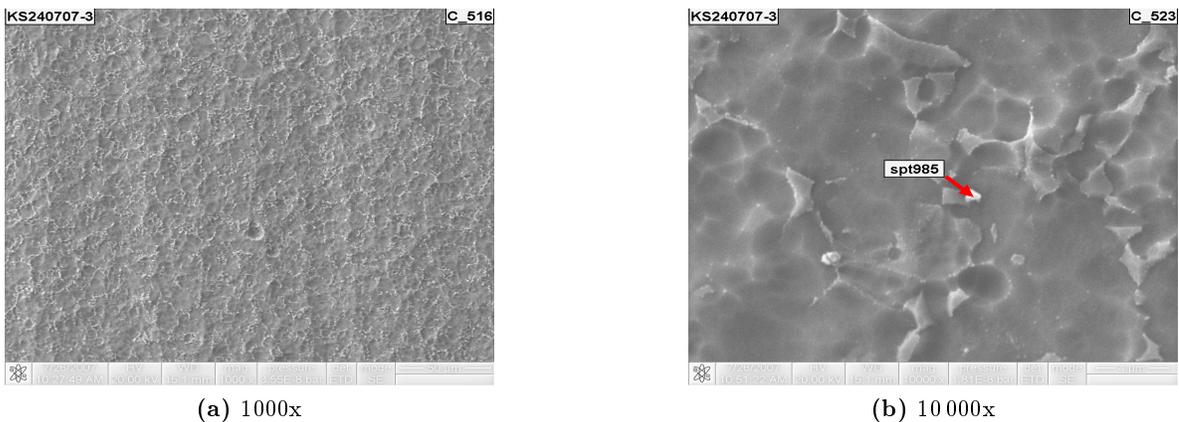
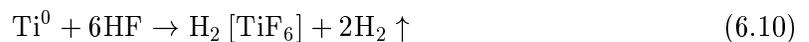
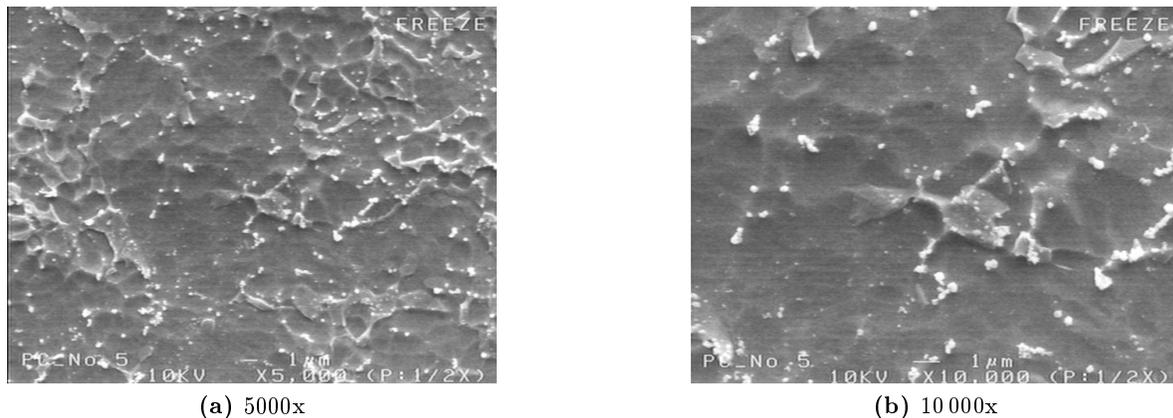


Abbildung 6.21: REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: mit NaOH/CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O vorbehandelt,  $t = 20 \text{ min}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie mit HF/HNO<sub>3</sub> 60 s lang gebeizt

#### 6.2.2.4 Zinkat/Chromat

Nachdem die Titanoxidschicht inklusive der Cu-haltigen Abscheidung vom Substrat mit HF/HNO<sub>3</sub> entfernt worden war, wurde dieses in einem Zinkat/Chromat-Bad behandelt. Dieser Prozess wird in der Vorschrift Zinkatvorbehandlung genannt (siehe Kapitel 5.5.2, Schritt 4). Dem vorgegebenen Mechanismus zufolge scheidet sich eine Zinkschicht ab. Wie in Gleichung 6.10 ersichtlich wird Titan durch HF gelöst, wobei Wasserstoffgas entweicht. Der kathodische Teilschritt (Gleichung 6.11) entspricht dem Abscheiden von Zn. Diese Zn-Schicht sollte als Grundlage und Aktivator für die folgende stromlose Nickelabscheidung dienen.





**Abbildung 6.22:** REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: nach der Zinkat/Chromat-Behandlung,  $t = 6 \text{ min}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

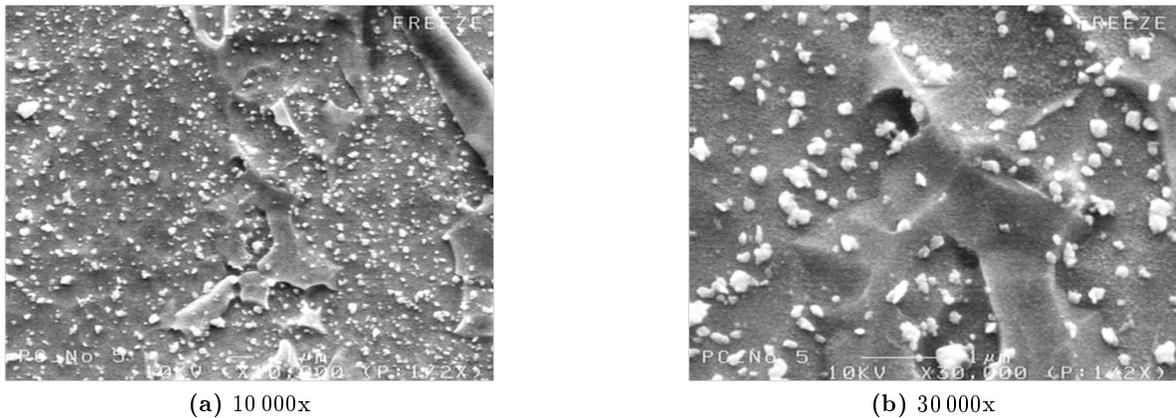
Dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt, wobei dazwischen ein Beizschritt stattfand. Das sollte eine verbesserte Homogenität der Zinkschicht bewirken und den Grad der Oberflächenbedeckung erhöhen. Die Oberfläche wirkte optisch glänzender und sehr homogen, mittels XRF war aber keine metallisch abgeschiedene Schicht detektierbar. In den REM-Abbildungen 6.22a und b sind die weißen Ablagerungen auffällig, die allerdings nicht einer halbwegs homogenen Zn-Schicht nahe kommen, sondern wahrscheinlich von unzureichendem Abspülen in deionisiertem Wasser herrühren. In den Abbildungen 6.23a und b wird die optische Färbung von Ti-6Al-4V, das in  $\text{NaOH}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (20 min,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vorbehandelt wurde, mit der Oberflächenfärbung nach der Zinkat/Chromat-Behandlung (6 min,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) direkt verglichen.



**Abbildung 6.23:** Optische Färbung von Ti-6Al-4V  
 (a) in  $\text{NaOH}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vorbehandelt wurde,  $t = 20 \text{ min}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$   
 (b) nach der Zinkat/Chromat-Behandlung,  $t = 6 \text{ min}$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$

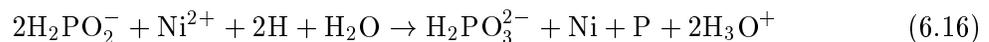
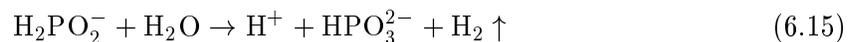
### 6.2.2.5 Stromlose Nickelabscheidung

Bei der folgenden Vernickelung wird Zn wieder aufgelöst, aber in einer Co-Deposition in der stromlosen Ni-Schicht eingelagert [141].



**Abbildung 6.24:** REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: nach dem Verfahren von A. SHARMA mit Nickel beschichtet

Die grundsätzlichen Redoxreaktionen in der chemischen Nickellösung sind die Reduktion vom Nickel-Ion zu metallischem Nickel (Gleichung 6.12) und die Oxidation von Hypophosphit zu Phosphit (Gleichung 6.13). Diese Reaktionen können nur an einer katalytisch wirksamen Oberfläche stattfinden. Die einzelnen Reaktionsmechanismen werden durch die Gleichungen 6.13 bis 6.14 beschrieben und in der Gesamtreaktion 6.16 zusammengefasst. Die Nebenreaktion 6.15 dominiert, wenn die Konzentration von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in der Lösung sinkt bzw. die Hypophosphitionen-Konzentration steigt. Die Co-Deposition von P mit Ni wird über die Badzusammensetzung kontrolliert. Abbildung 6.24 zeigt eine REM-Aufnahme von einem mit chemischen Ni beschichteten Ti-6Al-4V Plättchen. Das Ergebnis ist nicht zufriedenstellend, da sich wider Erwarten keine Ni-Schicht gebildet hat, sondern es vielmehr nur zur Abscheidung einiger Ni-Keime kam. Es wurde folglich auf die anschließende Goldbeschichtung verzichtet, da diese nicht erfolgsversprechend erschien.



### Ergebnis

Zumindest die ersten Schritte dieses Verfahrens scheinen nach der vorgegebenen Vorschrift durchführbar zu sein. Bei der chemischen Nickelabscheidung wurde nicht das erwünschte Ergebnis erzielt, nämlich eine homogene poröse Nickelschicht von etwa 13 - 15  $\mu\text{m}$  herzustellen. Daher wurde das Beschichtungsexperiment an dieser Stelle abgebrochen, da eine weitere haftfeste Goldbeschichtung nicht zielführend erschien.

### 6.2.3 Versuche zur Silberzementation auf Ti-6Al-4V

Das Ziel war es, ein zementatives Verfahren zu entwickeln, in dem die Auflösung des Substrats mittels einer fluoridhaltiger Lösung parallel zur Abscheidung von Silber stattfindet. Diese Teilreaktionen müssen dabei kinetisch gesehen gleich schnell ablaufen. Es wurde getestet, ob es möglich ist, Ti-6Al-4V zu aktivieren und durch Zementation von Ag vor Reoxidation zu schützen. Dabei sollte die Titanoxidschicht in der fluoridhaltigen Beize gelöst, die Oberfläche angeätzt werden und auf dem Substrat eine dünne Silberschicht als Grundlage für weiteres elektrochemisches Beschichten zementiert werden. Das erschien vorteilhaft, wenn das folgende Lotsystem unter anderem Ag enthält und so die Bildung ternärer oder quaternärer Phasen beim Löten mit weiteren Metallen vermieden werden kann.

Es wurden verschiedene wässrige Lösungen von AgF hergestellt. Durch Variation von Salz- und Säurekonzentration, Reaktionstemperatur und Behandlungsdauer sollte getestet werden, unter welchen Bedingungen die beiden erwünschten Teilreaktionen nebeneinander ablaufen können. Die mit freiem Auge während der Prozedur stattfindenden Reaktionen wurden dokumentiert und der zementierte Niederschlag mittels XRF geprüft.

Die Probelplättchen wurden nach den üblichen Reinigungsschritten (Uniclean 698-Beize) vorbehandelt und anschließend in folgende Lösungen getaucht:

#### 6.2.3.1 AgF ( $1 \times 10^{-2}$ M) in H<sub>2</sub>O, $T_R$

Nach etwa 1 Minute bildeten sich kleine Gasblasen an der Ti-6Al-4V-Oberfläche und in den folgenden Minuten war Silberabscheidung am Substrat erkennbar. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion beendet. Nach vorsichtigem Spülen der Probe mit deionisiertem H<sub>2</sub>O blieb eine silbrig glänzende Schicht am Ti-6Al-4V haften, die sich aber sehr leicht mit einer Spatel von der Oberfläche entfernen ließ. Eine XRF-Analyse ergab reines Silber auf Ti-6Al-4V.

#### 6.2.3.2 AgF ( $1 \times 10^{-2}$ M) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 Gew.-%), $T_R$

Nach etwa 1 Minute startete eine Gasentwicklung an der Ti-6Al-4V-Oberfläche, die anfangs nur gering war, aber nach 30 s stärker wurde. Wie bei der Behandlung in rein wässriger Lösung kam es in den folgenden 10 Minuten zur Silberreduktion, der silbrig glänzende Niederschlag ließ sich jedoch mit einem Wasserstrahl leicht abspülen. Mittels XRF wurden Substrat und Niederschlag untersucht und es wurde festgestellt, dass kein Silber auf dem Substrat haften geblieben war.

#### 6.2.3.3 AgF ( $1 \times 10^{-2}$ M) in HF (1 Gew.-%), $T_R$

Nach etwa 5 Sekunden kam es durch Auflösen des Ti-6Al-4V zu einer extremen Gasentwicklung am Probelplättchen und zur Entstehung schwarzer Schwaden. Die Reaktion wurde abgebrochen, da die Auflösungsreaktion des Substrats durch die fluoridische Lösung zu heftig verlief und sich keine Silberschicht bildete.

## Ergebnis

Kombiniert man die Beobachtungen aus den vorangegangenen Experimenten, so ist erkennbar, dass einerseits die Fluoridkonzentration sehr gering gehalten werden muss, damit die Auflösungsgeschwindigkeit des Substrats die Zementationsgeschwindigkeit von Ag nicht überschreitet. Andererseits darf nicht zu viel  $\text{Ag}^+$  vorhanden sein, da dieses dann zu schnell und nicht haftend zementiert. Um eine gleichmäßige, langsame Zementation zu erhalten, müssen die Gleichgewichtspotentiale des Ti-6Al-4V und des Ag-Komplexes in der Lösung einander angeglichen werden. Ein Lösungsansatz besteht darin,  $\text{Ag}^+$  in Form eines Komplexes zu binden. Somit wird die Konzentration von freien  $\text{Ag}^+$ -Ionen konstant niedrig gehalten. Bisherige Versuche, Ag als Citratkomplex zu binden, schlugen fehl, da Citrate mit Ausnahme der Alkalimetalle nur schwerlösliche Salze bilden.

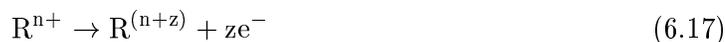
### 6.2.4 Abscheidung von Nickel-Phosphor-Schichten

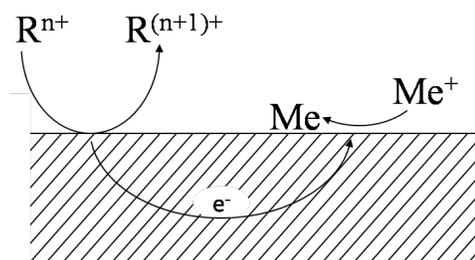
Nickel-Phosphor-Legierungen dienen als optimale Beschichtung dielektrischer Baustoffe (Glas, Keramik, Polymere), Halbleiter und schwer beschichtbarer Metallsubstrate (Al-Legierungen, Mg-Legierungen, Ti, W, Mo etc.) zum Zwecke eines hohen Korrosions- und Verschleißschutzes [142, 152]. Das Ziel dieser Versuchsreihe war das Aufbringen und Untersuchen von Ni-P- und Ni-P-Dispersionsschichten auf gereinigten und gebeizten Ti-6Al-4V-Substraten. Die Abscheidung von Ni-P-Überzügen auf Ti-Bauteilen soll eine höhere Verschleißfestigkeit, sowie speziell in diesem Fall die Ausbildung einer haftfesten, stromleitenden Unterschicht für weitere Beschichtungen bringen.

#### Exkurs zur Theorie der Nickel-Phosphor-Abscheidung

Grundsätzlich können Nickel-Phosphor-Schichten sowohl außenstromlos als auch galvanisch abgeschieden werden. Galvanische Verfahren ermöglichen deutlich höhere Abscheideraten und erleichtern damit die Herstellung von dicken Schichten bis zu einem Millimeter und mehr [153]. Darüber hinaus sind sie im Vergleich zu außenstromlosen Prozessen wesentlich leichter zu kontrollieren, da sowohl die Abscheidegeschwindigkeit als auch der Phosphorgehalt im Niederschlag über die Stromdichte gesteuert werden können. Die abgeschiedenen Ni-P-Legierungen sind außerordentlich korrosionsbeständig, sehr verschleißfest, anlaufbeständig und unempfindlich gegenüber Chemikalien. Härte und verbesserte Verschleißbeständigkeit können nach der Beschichtung mit einer Wärmebehandlung an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Neben Stahl lassen sich so auch viele andere Grundmaterialien wie z. B. Aluminium veredeln.

Die außenstromlose Metallabscheidung funktioniert nach dem folgenden Grundprinzip [154, S. 91]: Während die Elektronen bei der Metallabscheidung mit Außenstrom aus einer Stromquelle stammen, kommen sie bei der außenstromlosen Metallschichtbildung immer aus einem dem Elektrolyt zugesetzten Reduktionsmittel (R). Dieses reduziert die Metallionen zu Metallatomen und wird dabei selbst oxidiert (Gleichungen 6.17 und 6.18).





**Abbildung 6.25:** Schematischer Ablauf der Elektronenübertragung an einer katalytisch wirksamen Metalloberfläche bei der stromlosen Metallabscheidung ( $R^{n+}$ : Reduktionsmittel,  $Me^{+}$ : Metallion)

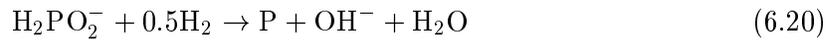
Ein spezifisches Merkmal der außenstromlosen Metallisierung besteht darin, diesen Vorgang nur an der zu metallisierenden Oberfläche ablaufen zu lassen, anderenfalls würde im gesamten Lösungsvolumen das Metall ausfallen. Das wird durch Stabilisierung der Elektrolyte möglich. Eine Verminderung der freien Kationenkonzentration durch Zusatz von Komplexbildnern führt zu einer Hemmung der Reduktion in der Lösung. Um mit solchen Lösungen die Metallisierung zu erreichen, muss durch die Substratoberfläche diese Stabilisierungswirkung herabgesetzt werden. Die Oberfläche muss daher die Reduktion katalysieren. An der Substratoberfläche erfolgt der Elektronenaustausch zwischen dem Reduktionsmittel und den Kationen des abzuscheidenden Metalls (Abbildung 6.25). Das Reduktionsmittel gibt Elektronen an die Substratoberfläche ab, die dann hier von den ankommenden Metallionen aufgenommen werden. Als elektronenübertragendes Medium wirkt demnach die Substratoberfläche.

### Die experimentelle Nickel-Phosphor-Abscheidung

Für die chemische Ni-P-Abscheidung an Ti-6Al-4V wurden drei Methoden getestet. Bei Methode A (siehe Kapitel 5.5.3.1) handelte es sich um die Reaktion in einem kommerziellen Atotech-Bad, Nichem PF 500, welches zur Abscheidung korrosionsbeständiger, duktiler Schichten mit einem Phosphor-Anteil von 10 - 14% dient. Nach einer 10-minütigen Einwirkzeit auf Ti-6Al-4V (7 Flachproben) konnte eine leicht goldfarbene, aber ungleichmäßige Schicht an der Oberfläche erkannt werden. Die Proben wurden mit deionisiertem Wasser abgespült und des Weiteren zur Überprüfung der Haftfestigkeit mit einer weiteren galvanischen Schicht im cyanidischen Silberbad beschichtet.

Die Ni-P-Abscheidungen bei Methode B und Methode C (siehe Kapitel 5.5.3.2 bzw. 5.5.3.3) erfolgten nach folgendem Prinzip: Beim Eintauchen von Metallen, die unedler als Ni sind, in die Reaktionslösung kommt es in Folge von Austauschreaktionen zur Nickelkeimbildung, die ihrerseits den Abscheideprozess hervorruft. Dazu ist keine spezielle Aktivierung notwendig [142, 155]. Um einen metallischen Gegenstand zu vernickeln, wird das Nickelkation ( $Ni^{2+}$ ) aus dem Nickelchlorid ( $NiCl_2$ ) mit Hilfe von Hypophosphit reduziert (Gleichung 6.19). Es schlägt sich dann an einem metallischen Gegenstand, welcher in die Lösung gehalten wird, nieder. Gleichung 6.20 beschreibt die Reduktion von Hypophosphit zu elementarem Phosphor.





Wichtig ist bei dieser Reaktion das Einstellen des pH auf 8.5 - 9.0. Ist der pH zu sauer, liegt in der Lösung nur undissoziierte Phosphinsäure vor, welche Ni(II) nicht reduzieren kann. Ist der pH zu alkalisch, so wird schlagartig alles Ni(II) reduziert und fällt kolloidal aus, ohne sich an der Probe niederzuschlagen. Diese plötzliche Reduktion ist weniger wahrscheinlich, wenn das Ni(II) in einem Komplex mit Citrat  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  als  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$  vorliegt und somit die Ni(II)-Konzentration in der Lösung gering ist. Mögliche Legierungsbildungen von Ti mit Ni zeigt das Phasendiagramm in Abbildung 6.26.

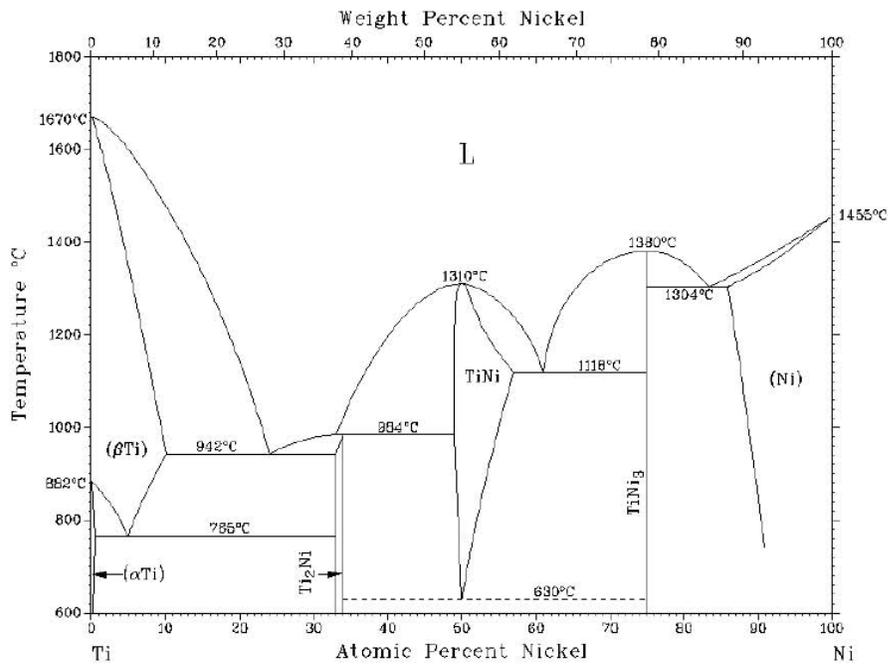


Abbildung 6.26: Binäres Phasendiagramm von Nickel - Titan (Ni - Ti) [11]

Die Methoden B und C erfordern eine sehr genaue Einstellung der Parameter, besonders des pH-Werts. Bei der Verfahrenstemperatur von 90 °C kommt es schnell zum Verdampfen des Ammoniaks, wobei der pH sinkt, so dass kein Ni<sup>2+</sup> mehr zu Ni reduziert werden kann. Die nach den Methoden A, B und C hergestellten Proben wurden dekapiert und mit Ag beschichtet (Ag O-56). Schon mit freiem Auge waren bei diesen Proben Blasenbildungen erkennbar. Bei Biegeversuchen kam es sofort (10-15 °) zum Reißen und sofortigen Ablösen der gesamten Beschichtung.

### Ergebnis

Mit keiner der drei beschriebenen Methoden konnte eine haftfeste Ni-P-Schicht auf Ti-6Al-4V abgeschieden werden. Es wurden weder mit XRF noch REM homogene Ni-P-Schichten detektiert. Auch eine folgende Silberbeschichtung konnte nicht haftfest aufgebracht werden.

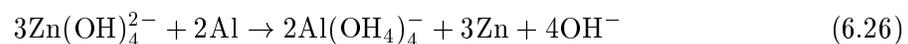
### 6.2.5 Weitere Versuche

Folgende weitere Lösungsansätze zur Aufbringung hafter Schichten auf Titanoberflächen wurden angedacht und einige wenige Versuche in diese Richtung unternommen, da sie zum Durchführungszeitpunkt entweder für einen vielversprechenden, innovativen Ansatz gehalten wurden oder die notwendigen Chemikalien (kommerzielle Bäder) zu dem Zeitpunkt vor Ort vorhanden waren und auf etwaige Eignung getestet werden sollten. Keines der Verfahren zeigte jedoch weiteres Potential, weshalb an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen wird.

#### Alumseal 650: Zinkatverfahren

Alumseal 650 ist ein cyanidfreies, flüssiges Produkt, das mit deionisiertem Wasser ein Zinkatbad bildet. Mit diesem Bad werden üblicherweise Aluminiumlegierungen bei der Nickelbeschichtung vorbehandelt. Dabei wird eine äußerst gleichmäßige Zinkschicht auf der Aluminiumoberfläche gebildet, welche die Bildung von Aluminiumoxid verhindert, durch welche anderenfalls schlechte Haftfestigkeit entsteht. Da Aluminium tendenziell bei der Oxidbildung ein ähnliches Verhalten wie Titan aufweist, wurde beschlossen das Zinkatverfahren probeweise mit Ti-6Al-4V zu testen.

Das Zinkatverfahren, das zur Vorbehandlung von Aluminium herangezogen wird, sollte analog an Ti-6Al-4V getestet werden. Um eine Metallschicht galvanisch auf eine Aluminiumoberfläche auftragen zu können, muss zunächst die nicht leitende natürliche Oxidschicht des Aluminiums entfernt werden. Hierzu werden Vorbehandlungsverfahren wie das Zinkatverfahren verwendet, bei dem anstelle der nicht leitenden Oxidschicht eine Metallschicht aus Zink tritt. Dabei treten folgende Teilreaktionen auf, wobei sich als Summe der Einzelreaktionen Gleichung 6.26 ergibt:



Es wurden Vorversuche zur grundsätzlichen Eignung im Becherglasmaßstab mit Alumseal 650 (25 Vol.-%, pH 13.2) gemacht. Mittels XRF war jedoch keine Zinkbeschichtung nachweisbar. Da es sich jedoch grundsätzlich um äußerst dünne Schichten handelt, für die eine XRF-Untersuchung wahrscheinlich nicht empfindlich genug ist, wird nun getestet, ob weitere galvanische Beschichtungen (Ag-Sn) auf der vorbehandelten Substratoberfläche haften.

## Aurosud KF-Verfahren

Aurosud KF ist ein Goldbad zur zementativen Abscheidung dünner Goldschichten mit einem Feingoldgehalt von 1000/000 auf Einzelteilen und Massenartikeln auf Metallen, die unedler als Gold sind, z.B. Ni, Ni-P und Cu. Es wird mit einem stromlosen, wartungsarmen Tauchverfahren gearbeitet. Die Anwendungsgebiete liegen einerseits im dekorativen Bereich, andererseits können funktionelle Endsichten auf elektrischen und elektronischen Bauteilen aufgebracht werden. Zu den Eigenschaften der Goldniederschläge zählen die tiefe intensive Farbe der abgeschiedenen dichten Goldschichten, deren Duktilität und hervorragende Löt- und Bondbarkeit. Die maximal erreichbare Schichtdicke beträgt 0.2  $\mu\text{m}$  und die Löt- und Schweißbarkeit bzw. Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit entspricht der von Feingold.

Es gab keine Anhaltspunkte, dass sich Aurosud KF für unsere Zwecke des Titanbeschichtens eignet, sollte aber dennoch, da vor Ort verfügbar, parallel zu Titech DP ausprobiert werden. Bei vorgegebener Behandlung war aber optisch und auch mit XRF keine Goldabscheidung zu erkennen. Die galvanische Silberbeschichtung war nicht haftfest und es bildeten sich Blasen an der Oberfläche. Dieses Verfahren wurde nicht weiter untersucht.

## 6.3 Schlussfolgerung

In Kapitel 6 finden sich die Ergebnisse zur Beschichtung von Ti-6Al-4V aus wässrigen Systemen und deren Diskussion.

Nachdem ein entsprechendes Vorbehandlungsverfahren für Titanlegierungen inklusive Reinigung, alkalischem Entzundern und saurem Beizen in fluoridischer Lösung optimiert worden war, wurden verschiedene Ansätze für Aktivierungs- und Beschichtungsverfahren aus wässrigen Lösungen getestet.

Dazu zählten unterschiedliche galvanische und stromlose Verfahren, von denen die Au/Pd-Legierungsbildung auf Ti-6Al-4V im kommerziellen Titech DP-Bad am vielversprechendsten und schließlich auch am erfolgreichsten war. Doch auch mit dieser Vorgehensweise war es nicht möglich, haftfeste Metallschichten mit ausreichender Qualität für die anschließende Nutzung als Niedertemperaturlotsystem aufzubringen.

Im Endeffekt schien keiner der Lösungsansatz mit wässrigen Elektrolyten zielführend, da die sich stets an Luft wiederbildende Titanoxidschicht eine galvanische Beschichtung in hohem Maß behinderte. Es wurde daher angedacht, anstatt in wässrigen Lösungen in einem weitgehend sauerstofffreien Elektrolyten zu arbeiten, um die Affinität des Titans zur Passivierung durch Sauerstoff zu vermeiden. Daher geht es im folgenden Kapitel 7 um voltammetrische Untersuchungen in ionischen Flüssigkeiten, welche diese Forderung erfüllen sollen.



## 7 Elektrochemische Beschichtung von Ti-6Al-4V aus ionischen Flüssigkeiten

Die bisherigen in dieser Arbeit beschriebenen Versuche, Silber und andere Metalle aus wässrigen Lösungen und unter Luftkontakt auf Ti-6Al-4V haftfest abzuscheiden, scheiterten aufgrund der schnellen Bildung einer nichtleitenden Titanoxidschicht auf dem Substrat nach dem Beizen. Keiner der Lösungsansatz mit wässrigen Elektrolyten erschien zielführend, da die sich nach dem Beizen an Luft stets wiederbildende Titanoxidschicht eine galvanische Beschichtung in hohem Maß behinderte (siehe Kapitel 6). Es wurde daher angedacht, anstatt in wässrigen Lösungen in einem weitgehend sauerstofffreien Elektrolyten zu arbeiten, um die Affinität des Titans zur Passivierung durch Sauerstoff zu vermeiden. Die ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 4), eine Substanzklasse, die sich bekannterweise als Elektrolyt für elektrochemische Anwendungen eignet, wurden daher an dieser Stelle zur Aktivierung und Abscheidung eine haftfeste elektrochemische Ag-Beschichtung herangezogen. Um im Fall von Ti-6Al-4V die Bildung einer Titanoxidschicht zu vermeiden, musste wasserfrei und unter Luftausschluss in der Glovebox gearbeitet werden.

[Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] wurden als Elektrolyte ausgewählt und anhand voltammetrischer Versuchsreihen untersucht. Es erschien vernünftig, aus der Vielzahl möglicher ILs solche auszusuchen, die neben kommerzieller Verfügbarkeit eine sinnvolle Vergleichsmöglichkeit untereinander bieten. Die in dieser Arbeit untersuchten Imidazolium-basierenden ILs unterscheiden sich nur durch ihre anionischen Komponenten, was sich in ihren physikochemischen Eigenschaften bemerkbar macht. Außerdem wurden solche ionischen Flüssigkeiten gewählt, deren Anionen Fluoride enthalten, welche bei einer elektrolytischen Zersetzung freigesetzt werden und zur Substrataktivierung beitragen könnten (vgl. Kapitel 3.3.2).

Um das Redoxverhalten von Ag an einer Ti-6Al-4V-Oberfläche interpretieren zu können, musste dem Elektrolyt zur elektrochemischen Charakterisierung ein Redoxsystem zugegeben werden, dessen elektrochemisches Verhalten an bekannten Elektrodenmaterialien, wie GC und Pt, gut charakterisierbar ist. Aus dem Vergleich des Verhaltens einer solchen Redoxsonde an den verschiedenen Elektrodenmaterialien sollten Rückschlüsse auf den Elektronentransfer an Ti-6Al-4V gezogen werden. Als Redoxsonde wurde das Redoxpaar Cobaltocenium/Cobaltocen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+ / 0}$  eingesetzt (siehe Kapitel 4.5.2.3).

### 7.1 Elektrochemische Stabilität an Glaskohlenstoff und Platin

Das elektrochemische Potentialfenster (EW) ist eine wichtige Eigenschaft von Elektrolyten und spielt eine Schlüsselrolle bei der Verwendung von ILs bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen [156]. Definiert wird das elektrochemische Potentialfenster als jener

Potentialbereich, innerhalb dessen Grenzen der Elektrolyt selber weder reduziert noch oxidiert wird. Die Größe der EWs bestimmt die elektrochemische Stabilität von Lösungsmitteln, je größer das EW, desto größer die Stabilität. Die galvanischen Abscheidungen von Elementen und Verbindungen in Wasser werden durch dessen kleines EW von nur 1.23 V begrenzt. Im Gegensatz dazu weisen ionische Flüssigkeiten deutlich größere elektrochemische Potentialfenster auf. In der Literatur wird zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von ionischen Flüssigkeiten fast ausschließlich Platin oder Glaskohlenstoff als Elektrodenmaterial verwendet. Dies entspricht jedoch nicht immer der Praxis, in der meist verschiedene andere Werkstoffe als Elektrodenmaterial benutzt werden.

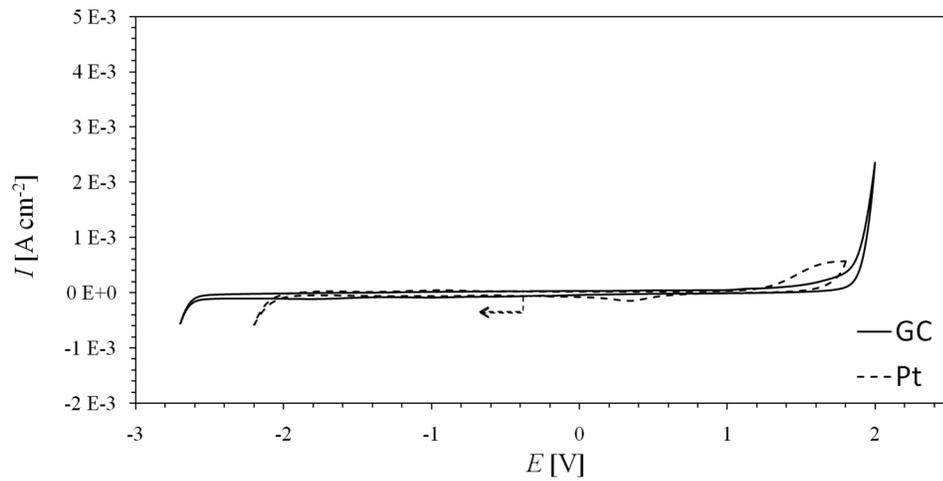
Ziel dieser Untersuchung war es, die elektrochemische Stabilität der ausgewählten ionischen Flüssigkeiten an den beiden Elektrodenmaterialien GC und Pt zu untersuchen. Für die weitgehend getrockneten ILs wurden die elektrochemischen Potentialfenster bestimmt. Cyclische Voltammogramme wurden bei 25 °C, einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> und unter inerten Bedingungen in der Glovebox aufgenommen. Ein Platinnetz diente als Gegenelektrode und Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M) als Referenzelektrode. In Abbildung 7.1 sind die experimentell erhaltenen Grundstromkurven grafisch dargestellt. In den Tabellen 7.1 und 7.2 sind, zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen, die vergleichbaren Literaturwerte zusammengefasst.

Die Scans wurden jeweils beim Ruhepotential (OCP) in die kathodische Richtung gestartet. Die Startpotentiale der cyclischen Voltammogramme werden hier und auch in folgenden Abbildungen durch einen strichlierten Pfeil, in Scanrichtung weisend, gekennzeichnet. Die Begrenzung des Scanbereichs erfolgt durch starken Stromanstieg infolge der kathodischen bzw. der anodischen Zersetzung des jeweiligen Elektrolyten. Die maximale Stromdichte, durch deren Erreichen ein elektrochemisches Potentialfenster beidseitig limitiert wird, wurde mit 1 mA cm<sup>-2</sup> angenommen [79]. Die aufgenommenen cyclischen Voltammogramme zeigen zwar, dass das gewählte Elektrodenmaterial Einfluss auf das erzielbare EW nimmt, die Ergebnisse unterscheiden sich allerdings nur in geringem Maße. Die Größe der Potentialfenster liegt für GC und Pt in jeweils derselben IL bei ähnlichen Werten, wobei die Stromdichte für Pt am kathodischen Limit stets um etwa 0.4 V früher ansteigt.

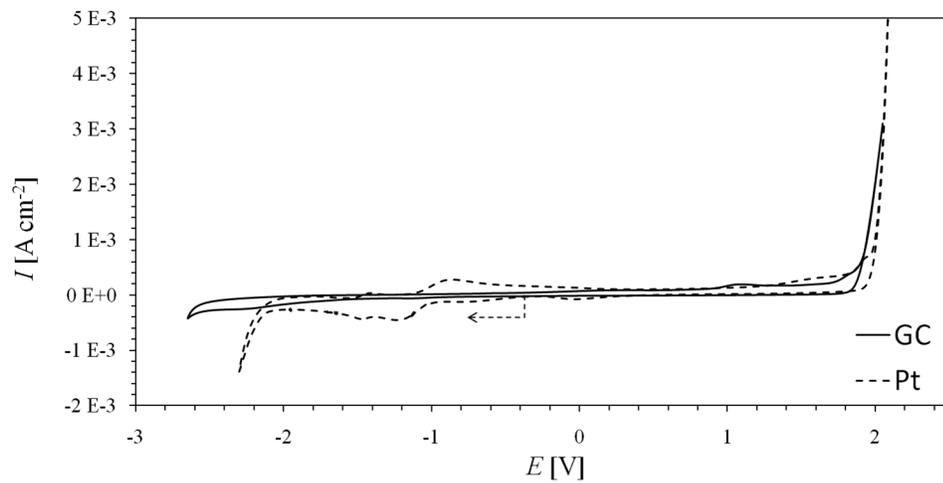
In den cyclischen Voltammogrammen in den Abbildungen 7.1b und 7.1c ist besonders gut zu erkennen, dass es sowohl im Reduktions- als auch im Oxidationsbereich des elektrochemischen Potentialfensters kleinere Peaks gibt, welche auf elektrochemisch aktive Verunreinigungen hinweisen. Die Größe dieser Peaks ist allerdings gering, sodass sie bei den folgenden Messungen in der ionischen Flüssigkeit kein Problem darstellen. Die limitierenden Stromdichten für die EWs der hier betrachteten ionischen Flüssigkeiten sind sehr empfindlich gegenüber Restwassermengen. Um dies zu demonstrieren wurde getrocknetem [Bmim][BF<sub>4</sub>] (33 ppm H<sub>2</sub>O) mit einer Spritze zweimal je ein Tropfen Wasser hinzugefügt und der Wassergehalt sowie die elektrochemische Stabilität bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Bereits eine Verunreinigung von etwa 316 ppm Wasser (1. Tropfen) führte zu einer Verkleinerung des EW um etwa 0.5 V, wobei diese vorwiegend am anodischen Limit stattfand. Bei 1.01% Wasser (2. Tropfen) kam es zu einer drastischen Verkleinerung des Potentialfensters sowohl am kathodischen als auch am anodischen Limit um insgesamt mehr als 1 V. In den vorliegenden Untersuchungen wurden die ILs stets weitgehend unter Vakuum und Erwärmung (maximal 70 °C) getrocknet. Dabei resultierten Wassergehalte zwischen 15 - 80 ppm. Diese kleinen Werte beeinflussten die

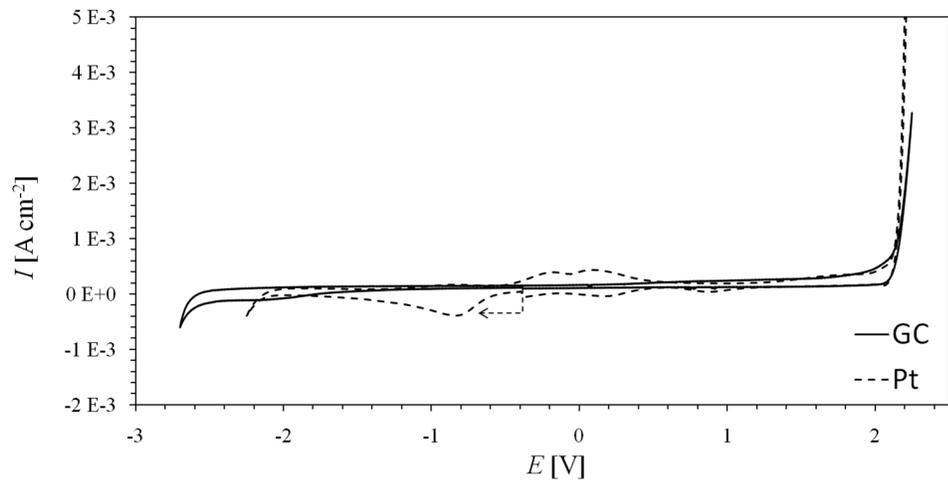
elektrochemische Stabilität nur äußerst geringfügig und wurden toleriert.



(a) [Bmim][NTf<sub>2</sub>] (26 ppm H<sub>2</sub>O)



(b) [Bmim][BF<sub>4</sub>] (16 ppm H<sub>2</sub>O)



(c) [Bmim][PF<sub>6</sub>] (32 ppm H<sub>2</sub>O)

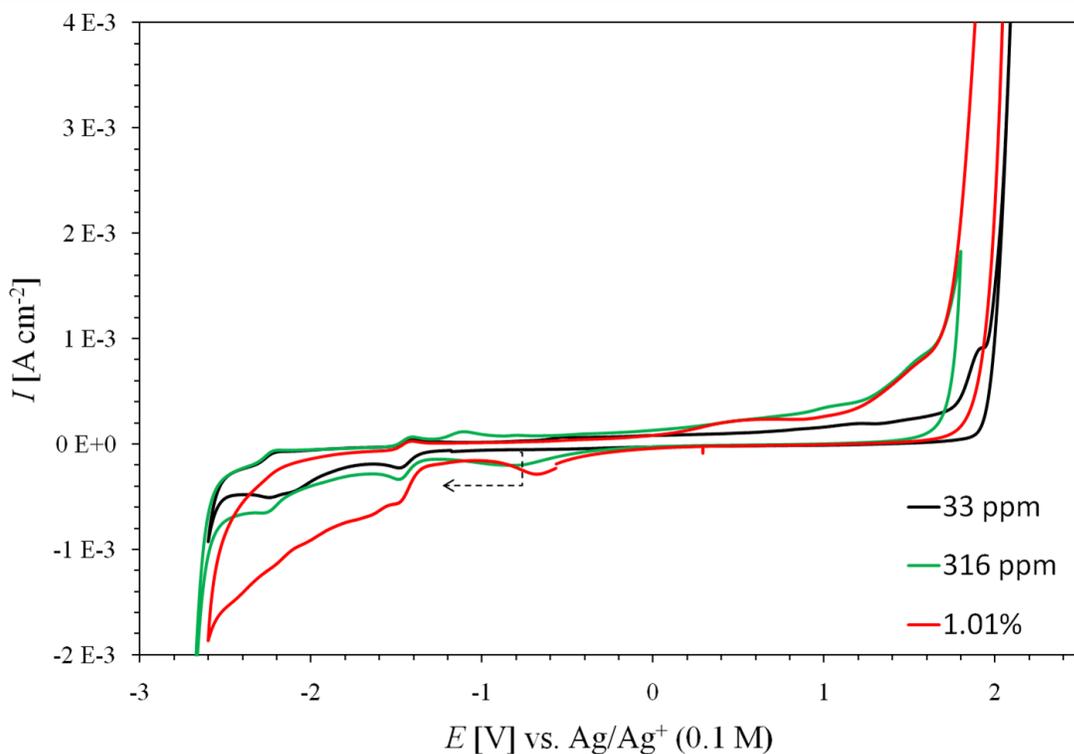
**Abbildung 7.1:** Cyclische Voltammogramme der elektrochemischen Potentialfenster an GC (—) und Pt (- - -), gegen Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M),  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$

**Tabelle 7.1:** Experimentelle Werte für die Größe der elektrochemischen Potentialfenster von [Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>],  $T = 25\text{ °C}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$

	GC <i>E</i> /V	Pt <i>E</i> /V	H <sub>2</sub> O-Gehalt /ppm
[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	4.7	4.2	26
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	4.6	4.3	16
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	4.8	4.4	32

**Tabelle 7.2:** Literaturwerte für die Größe der elektrochemischen Potentialfenster der ILs /V

	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]			[Bmim][BF <sub>4</sub> ]					[Bmim][PF <sub>6</sub> ]				
GC	4.1	4.1	4.0				5.6	4.2			6.3	3.1	
Pt	4.6	5.0		4.2	5.1	4.1	4.6		5.0	4.2	5.7	4.0	
Au							4.2					4.0	4.1
Lit.	[56]	[78]	[105]	[56]	[78]	[106]	[112]	[157]	[78]	[106]	[112]	[122]	[125]

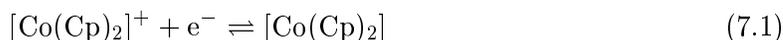


**Abbildung 7.2:** Das elektrochemische Potentialfenster von [Bmim][BF<sub>4</sub>] inkl. [(Co(Cp)<sub>2</sub>)<sup>+ /0</sup>] an GC,  $T = 30\text{ °C}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$  bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Gehalten

## 7.2 Die $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$ -Redoxreaktion an Glaskohlenstoff und Platin

Die elektrochemische Redoxreaktion von Cobaltocenium/Cobaltocen  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$  wurde als Sonde für Redoxreaktionen an Ti-6Al-4V ausgewählt, da aufgrund zahlreicher Studien in organischen und wässrigen Systemen davon ausgegangen wurde, dass die Lage der Potentiale und die Reversibilität des Reduktionsprozesses von  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$  unabhängig vom Lösungsmittel sind [118]. Da es nur wenige Untersuchungen diesbezüglich für die hier verwendeten ILs gibt [116, 158, 159], sollte das Redoxverhalten von  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$  genauer betrachtet werden.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der voltammetrischen Studien der  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$ -Reduktion in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  an GC und Pt dargestellt und interpretiert. Alle diesbezüglichen cyclischen Voltammogramme wurden mit  $E_1 = E_2 = -1.2$  V und  $E_{\text{sp}} = -1.8$  V aufgenommen ( $E_1$ : Start-,  $E_2$ : End-,  $E_{\text{sp}}$ : Umkehrpotential eines cyclischen Voltammogramms). In diesem Bereich, bei ungefähr  $-1.5$  V, liegt das Peakpaar des 1. Reduktionsprozesses von  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+}/0]$  (Gleichung 7.1; Abbildung 7.3, I). Der 2. Reduktionsprozess, bei dem es zu der reversiblen Reduktion zur anionischen Spezies  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{-}]$  kommt (Gleichung 7.2) und welcher ebenfalls als Redoxsonde verwendet werden könnte, liegt für analytische Betrachtung zu weit am kathodischen Limit der betrachteten ILs. Für GC liegt er, wie hier am Beispiel von  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ , noch direkt vor der kathodischen Grenze mit einem Abstand der Halbstufenpotentiale  $\Delta E_{1/2}$  von 854 mV (Abbildung 7.3, II). Bei Pt liegen die Peaks der 2. Redoxreaktion nicht mehr im elektrochemischen Potentialfenster. Die Voltammogramme sind denen aus dem organischen Lösungsmittel Acetonitril sehr ähnlich [118].



Die Vorschubgeschwindigkeiten wurden zwischen  $5 - 20\,000$  mV s<sup>-1</sup> variiert. Typische überlagerte cyclische Voltammogramme bei variierenden Vorschubgeschwindigkeiten werden in den Abbildungen 7.4a - c dargestellt. Es wurden Messreihen bei jeweils 25, 30, 40, 50 und 60 °C durchgeführt. In den Tabellen 7.3 - 7.5 finden sich exemplarisch die für  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  (GC, Pt),  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  (GC, Pt) und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  (GC) bei 25 °C experimentell erhaltenen Werte von  $E_{\text{p}}^{\text{red}}$ ,  $I_{\text{p}}^{\text{red}}$  und  $I_{\text{p}}^{\text{ox}}$  und die daraus berechneten  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E_{\text{p}}$ ,  $|I_{\text{p}}^{\text{ox}}/I_{\text{p}}^{\text{red}}|$  und  $D_{+/-}^{\text{CV}}$ . Am Ende jeder Tabelle finden sich die dazugehörigen Mittelwerte (MW) samt Standardabweichung ( $\sigma$ ), berechnet über  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}$  ( $x$  = Stichprobe,  $\bar{x}$  = Stichprobenmittelwert,  $n$  = Stichprobenumfang). Vollständige Tabellen aller Messwerte werden an dieser Stelle nur für die Messungen bei 25 °C angegeben, die übrigen Tabellen befinden sich im Anhang (Seite 181ff). Zur Auswertung der Messkurven wurden die Grundstromvoltammogramme von den Voltammogrammen mit Redoxverbindungen subtrahiert. Die Ablesung der Peakpotentiale  $E_{\text{p}}$  und Peakstromdichten  $I_{\text{p}}$  erfolgte über Auswertung mittels GPES-Software. Die Ablesung der Peakströme ( $i_{\text{p}}^{\text{red}})_0$  und ( $i_{\text{p}}^{\text{ox}})_0$  sowie des Stroms am Umschaltpotential ( $i_{\text{sp}})_0$ , welche auf die Nulllinie bezogen wurden, erfolgte mittels Windows-Software *Excel*. Aus den experimentell erhaltenen Werten konnten dann folgende wichtige Größen berechnet werden:

Halbstufenpotential:

$$E_{1/2} = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (7.3)$$

Peakpotentialdifferenz:

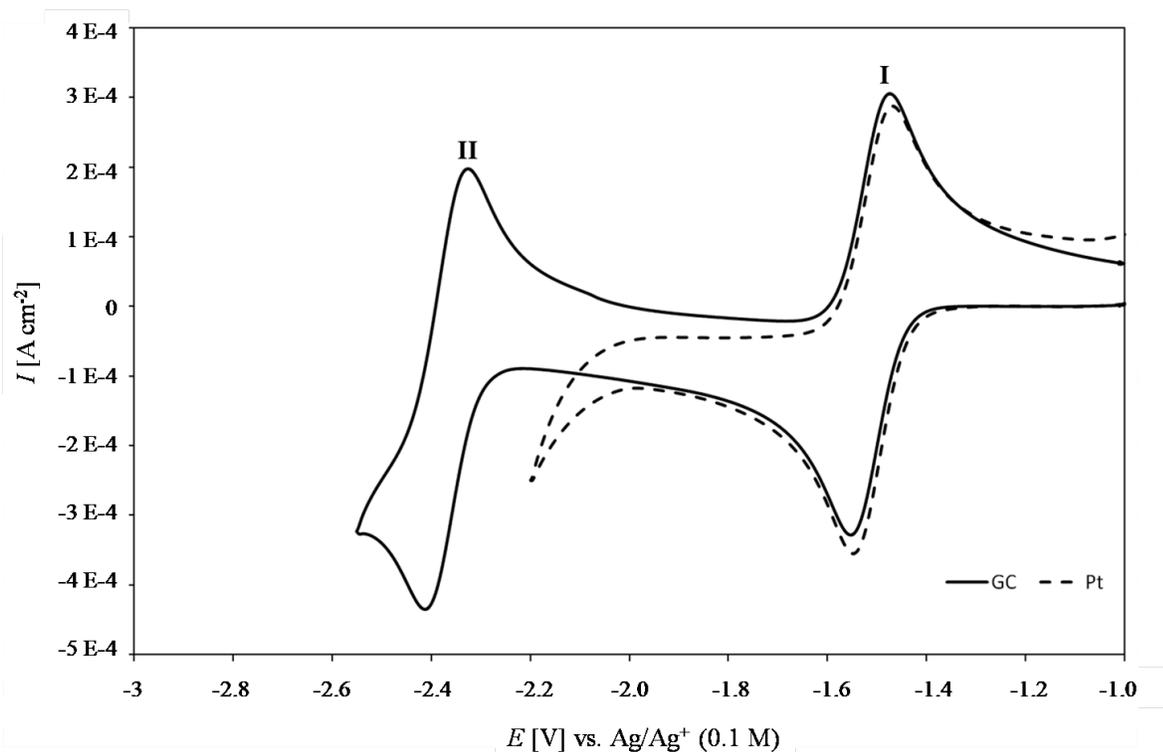
$$\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (7.4)$$

Peakstromverhältnis nach NICHOLSON [160]:

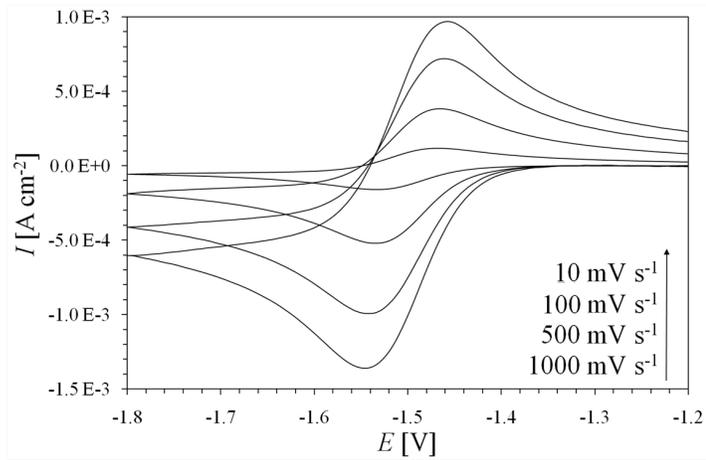
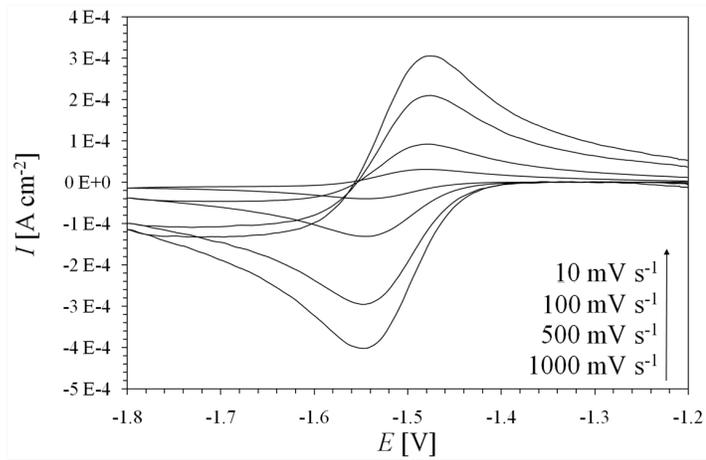
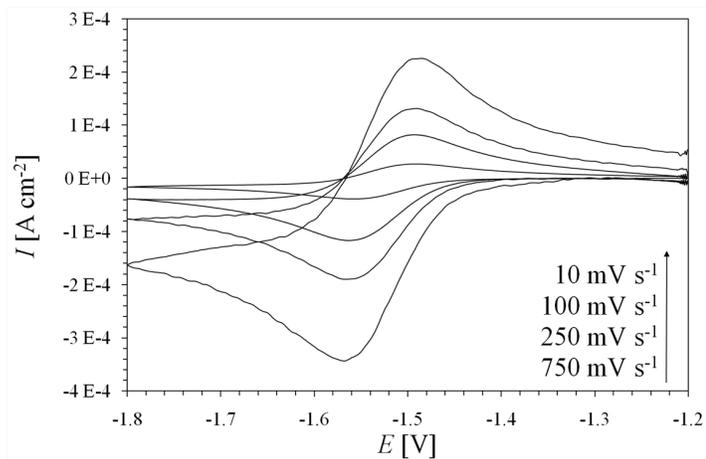
$$\frac{i_p^{\text{ox}}}{i_p^{\text{red}}} = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{(i_p^{\text{red}})_0} + \frac{0.485(i_{\text{sp}})_0}{(i_p^{\text{red}})_0} + 0.086 \quad (7.5)$$

Diffusionskoeffizient nach RANDES-ŠEVČIK [136, S. 231]:

$$D = \frac{(i_p)^2 RT}{n^3 F^3 A^2 C^2 v (0.4463)^2} \quad (7.6)$$



**Abbildung 7.3:** Cyclische Voltammogramme der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion  $c = 6.7$  mM in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  inkl. 12 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  an GC (—) und Pt (---),  $v = 100$   $\text{mV s}^{-1}$ ,  $T = 25$  °C

(a)  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$   $c = 10.7 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ (b)  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$   $c = 4.0 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ (c)  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$   $c = 5.7 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 

**Abbildung 7.4:** Cyclische Voltammogramme der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion an GC,  $v = 10 - 1000 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tabelle 7.3:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von [(Co(Cp)<sub>2</sub>)]<sup>+ / 0</sup> *c* = 10.7 mM in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] bei 25 °C

an Glaskohlenstoff							
<i>v</i> /mV s <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /mV	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /mV	Δ <i>E</i> <sub>p</sub> /mV	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> / <i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup>	<i>D</i> <sub>+ / 0</sub> <sup>CV</sup> /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1512	-1480	64	-115	107	0.96	3.2
10	-1513	-1481	64	-160	148	0.99	3.1
25	-1515	-1481	68	-243	228	0.97	2.9
50	-1515	-1481.5	67	-331	319	0.98	2.6
75	-1516	-1482	68	-418	396	0.98	2.8
100	-1515	-1481	68	-515	497	1.00	3.2
250	-1519	-1482	74	-728	731	1.00	2.6
500	-1523	-1482.5	81	-984	968	1.01	2.3
750	-1525	-1483	84	-1190	1190	1.00	2.3
1000	-1526	-1482	88	-1349	1365	1.01	2.2
2000	-1530	-1483.5	93	-1841	1809	1.04	2.0
10 000	-1551	-1490	122	-4174	3992	1.05	2.1
15 000	-1559	-1491.5	135	-4888	4706	1.07	1.9
20 000	-1564	-1494	140	-5357	4968	-	1.7
<b>MW</b>	<b>-1518</b>	<b>-1482</b>	<b>73</b>			<b>0.99</b>	<b>2.7</b>
<b>σ</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>9</b>			<b>0.02</b>	<b>0.4</b>
an Platin							
<i>v</i> /mV s <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /mV	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /mV	Δ <i>E</i> <sub>p</sub> /mV	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> / <i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup>	<i>D</i> <sub>+ / 0</sub> <sup>CV</sup> /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1514	-1481	66	-119	111	-	3.4
10	-1515	-1481.5	67	-158	150	0.97	3.0
25	-1515	-1478.5	73	-254	246	0.89	3.1
50	-1514	-1481	66	-341	333	0.96	2.8
75	-1515	-1479	72	-428	404	0.98	3.0
100	-1518	-1478.5	79	-476	452	1.01	2.7
200	-1519	-1480.5	77	-690	698	1.03	2.9
500	-1520	-1477.5	85	-984	944	1.01	2.3
750	-1522	-1477.5	89	-1198	1158	1.01	2.3
1000	-1527	-1481.5	91	-1515	1460	1.02	2.7
2000	-1530	-1481.5	97	-2039	1865	1.02	2.5
5000	-1535	-1483.5	103	-2084	2109	-	3.7
20 000	-1557	-1490.5	133	-3528	3520	-	2.7
<b>MW</b>	<b>-1518</b>	<b>-1480</b>	<b>77</b>			<b>0.97</b>	<b>2.8</b>
<b>σ</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>9</b>			<b>0.06</b>	<b>0.3</b>

**Tabelle 7.4:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von [(Co(Cp)<sub>2</sub>)<sup>+/0</sup>] *c* = 4.0 mM in [Bmim][BF<sub>4</sub>] bei 25 °C

an Glaskohlenstoff							
<i>v</i> /mV s <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup> /mV	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /mV	Δ <i>E</i> <sub>P</sub> /mV	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>ox</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>ox</sup> / <i>I</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup>	<i>D</i> <sub>+/0</sub> <sup>CV</sup> /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1546	-1514	64	-29	28	1.02	1.4
10	-1546	-1514	64	-40	39	1.04	1.4
25	-1545	-1514	62	-62	62	0.94	1.3
75	-1545	-1512.5	65	-112	113	0.95	1.5
100	-1545	-1512.5	65	-134	131	0.93	1.5
250	-1546	-1513	66	-208	208	0.98	1.5
500	-1547	-1513.5	67	-295	294	0.96	1.5
750	-1547	-1512	70	-360	353	0.96	1.5
1000	-1547	-1513	68	-401	401	0.99	1.4
2500	-1548	-1512	72	-689	671	0.92	1.6
5000	-1551	-1515.5	71	-963	915	-	1.6
7500	-1551	-1513.5	75	-1130	1114	0.94	1.5
10 000	-1551	-1513.5	75	-1297	1281	0.93	1.5
15 000	-1553	-1512.5	81	-1552	1568	0.92	1.4
20 000	-1557	-1513.5	87	-1806	1814	0.92	1.4
<b>MW</b>	<b>-1548</b>	<b>-1513</b>	<b>70</b>			<b>0.95</b>	<b>1.5</b>
<b>σ</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>7</b>			<b>0.04</b>	<b>0.1</b>
an Platin							
<i>v</i> /mV s <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup> /mV	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /mV	Δ <i>E</i> <sub>P</sub> /mV	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>ox</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>P</sub> <sup>ox</sup> / <i>I</i> <sub>P</sub> <sup>red</sup>	<i>D</i> <sub>+/0</sub> <sup>CV</sup> /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1540	-1509.5	61	-37	37	-	1.2
25	-1537	-1507	60	-58	57	0.94	1.2
50	-1539	-1507.5	63	-92	87	1.01	1.5
75	-1539	-1509	60	-99	99	0.94	1.1
100	-1541	-1510	62	-127	125	0.91	1.4
250	-1536	-1505	62	-196	190	0.98	1.3
500	-1542	-1509	66	-288	267	1.01	1.4
750	-1541	-1507.5	67	-357	344	1.02	1.5
1000	-1539	-1506	66	-420	399	0.96	1.5
5000	-1537	-1505.5	63	-1011	987	0.98	1.8
7500	-1541	-1506.5	69	-1170	1170	1.06	1.6
10 000	-1543	-1507.5	71	-1337	1321	0.95	1.6
15 000	-1547	-1507.5	79	-1607	1568	0.98	1.5
20 000	-1549	-1507.5	83	-1974	1926	0.97	1.7
<b>MW</b>	<b>-1541</b>	<b>-1508</b>	<b>67</b>			<b>0.99</b>	<b>1.5</b>
<b>σ</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>7</b>			<b>0.05</b>	<b>0.2</b>

**Tabelle 7.5:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von [(Co(Cp)<sub>2</sub>)<sup>+ / 0</sup> c = 5.7 mM in [Bmim][PF<sub>6</sub>] bei 25 °C

an Glaskohlenstoff							
$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+ / 0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1563	-1530.5	65	-27	25	1.03	6.2
10	-1558	-1526	64	-38	36	0.99	6.1
25	-1557	-1526	62	-55	55	1.01	5.8
50	-1563	-1529	68	-81	80	0.94	6.1
75	-1564	-1528.5	71	-100	97	0.92	5.9
100	-1563	-1529.5	67	-117	115	0.95	6.3
250	-1566	-1529.5	73	-190	186	0.97	6.6
750	-1568	-1531.5	73	-342	314	0.97	6.2
1000	-1562	-1523.5	77	-399	394	0.96	7.4
10 000	-1588	-1533	110	-1183	1111	0.99	6.4
15 000	-1586	-1529.5	113	-1341	1294	0.93	5.3
20 000	-1586	-1529.5	113	-1508	1524	-	5.5
<b>MW</b>	<b>-1563</b>	<b>-1528</b>	<b>69</b>			<b>0.97</b>	<b>6.3</b>
$\sigma$	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>5</b>			<b>0.03</b>	<b>0.5</b>

### 7.2.1 Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$

Die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  wurden als Mittelwerte von  $E_p^{\text{red}}$  und  $E_p^{\text{ox}}$  nach Gleichung 7.3 berechnet. Pro Messreihe mit den konstanten Parametern Elektrolyt, Arbeitselektrodenmaterial und Temperatur sowie variierenden Vorschubgeschwindigkeiten wurden die Halbstufenpotentiale über den Bereich  $v = 5 - 20\,000$  mV s<sup>-1</sup> gemittelt und in Tabelle 7.6 zusammengefasst.

Die Unabhängigkeit der Halbstufenpotentiale vom Elektrodenmaterial ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse belegbar. Der Unterschied zwischen GC und Pt liegt für [Bmim][NTf<sub>2</sub>] (25 °C) bei 2 mV und für [Bmim][BF<sub>4</sub>] (25 °C) bei 5 mV. [Bmim][PF<sub>6</sub>] wurde nur an GC bestimmt. Die Differenz der Halbstufenpotentiale an verschiedenen Elektrodenmaterialien variiert auch bei anderen Temperaturen nur minimal (Maximalwert: 14 mV, [Bmim][BF<sub>4</sub>] bei 40 °C). Es wird daher, auch mit Bezug auf die Ergebnisse von SUKARDI [116], der Unabhängigkeit der [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup>-Redoxreaktion in [Bmim][PF<sub>6</sub>] an GC, Pt und Au postuliert, diese These vertreten.

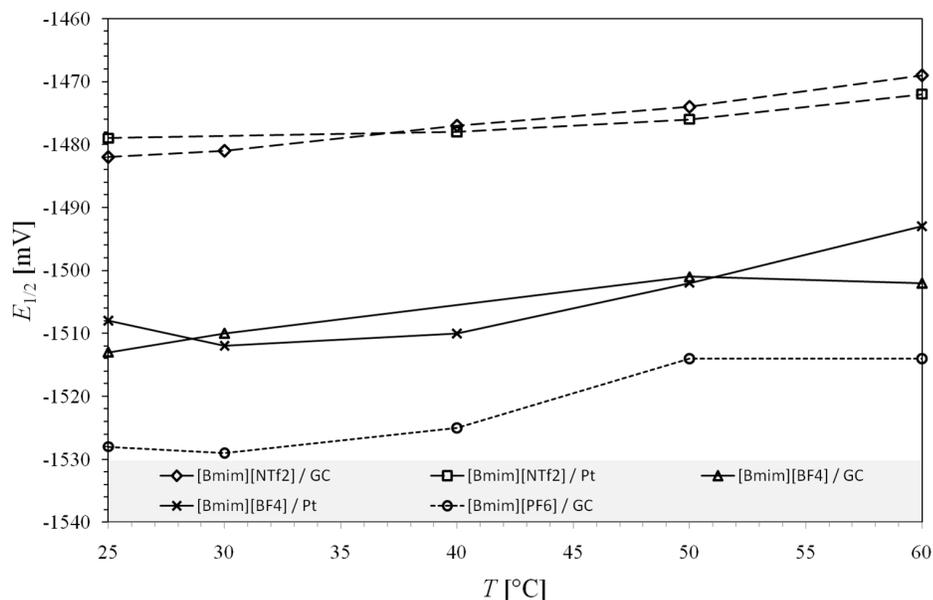
Bei Auftragung der Mittelwerte von  $E_{1/2}$  aus Tabelle 7.6 gegen die Temperatur ist für alle ILs an GC und Pt jeweils ein leichter Drift zu positiveren Werten erkennbar (Abbildung 7.5). Es ist zu bedenken, dass die Thermostatisierung der Glaszelle mittels Durchfluss von Silikonöl durch die Glasummantelung der Messzelle vonstattengeht. Auf diese Weise ist das Konstanthalten der Temperatur gut reproduzierbar. Die Referenzelektrode allerdings, die ungefähr

20 mL an IL enthält, wird nur vom Schliff abwärts, auf dieser Temperatur gehalten (vgl. Abbildung 5.6). Der Großteil der Elektrode steht in direktem Kontakt mit der Gasatmosphäre der Glovebox, die bei einer Arbeitstemperatur von 25 - 30 °C läuft. Der aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden in Abbildung 7.5 berechnete Temperaturkoeffizient  $\alpha$ , gegenüber einer Bezugstemperatur von 25 °C, beschreibt die relative Änderung von  $E_{1/2}$  in Abhängigkeit von der Änderung der Temperatur und beträgt im Bereich von 25 - 60 °C  $\alpha = 0.37 \text{ mV K}^{-1}$ .

SAHEB et al. bestimmten den Temperaturkoeffizient einer Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M)-Elektrode gegen eine Ag/AgCl-Elektrode 2. Art in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] im Bereich von 25 - 60 °C mit  $\alpha = 0.0437 \text{ mV K}^{-1}$  [145]. Dieser Temperaturkoeffizient liegt etwa eine Größenordnung unter dem hier erhaltenen Wert. Dies lässt sich auf einen gänzlich anderen Versuchsaufbau zurückführen.  $\alpha$  wurde für die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden, die in jeweils eine getrennt thermostatisierte Lösung tauchen, die über eine Salzbrück miteinander verbunden sind, berechnet.

**Tabelle 7.6:** Mittelwerte der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  /mV der [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>-Redoxreaktion

		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	-1482 ± 1	-1481 ± 2	-1477 ± 2	-1474 ± 1	-1469 ± 2
	Pt	-1480 ± 2	-	-1478 ± 2	-1476 ± 2	-1472 ± 1
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC	-1513 ± 1	-1510 ± 1	-1496 ± 2	-1501 ± 1	-1502 ± 1
	Pt	-1508 ± 1	-1512 ± 1	-1510 ± 1	-1502 ± 1	-1493 ± 2
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC	-1528 ± 3	-1529 ± 1	-1525 ± 2	-1514 ± 3	-1514 ± 2



**Abbildung 7.5:** Drift der Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  bei ansteigender Temperatur

### 7.2.2 Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p$

Die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  entspricht vor allem bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten annähernd dem Wert von 57 mV, der für einen reversiblen Einelektronentransfer bei 25 °C laut Gleichung 7.7 erwartet wird [137, S. 124].

$$\Delta E_p = 2.218 \frac{RT}{F} \quad (7.7)$$

Pro Messreihe wurden die  $\Delta E_p$ -Werte über den Bereich  $v = 5 - 1000 \text{ mV s}^{-1}$  gemittelt und in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten, ab etwa  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ , weichen einige Ergebnisse vom idealen Wert ab und wurden nicht in die Mittelwertsberechnung einbezogen.

**Tabelle 7.7:** Mittelwerte der Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  /mV der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion

		25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
<b>theoretisch</b> (Gleichung 7.7)		57	58	60	62	64
<b>[Bmim][NTf<sub>2</sub>]</b>	<b>GC</b>	73 ± 9	77 ± 9	69 ± 3	72 ± 3	69 ± 4
	<b>Pt</b>	77 ± 9	-	68 ± 3	72 ± 4	74 ± 3
<b>[Bmim][BF<sub>4</sub>]</b>	<b>GC</b>	70 ± 7	68 ± 4	70 ± 6	72 ± 4	69 ± 4
	<b>Pt</b>	67 ± 7	65 ± 4	65 ± 4	68 ± 4	67 ± 4
<b>[Bmim][PF<sub>6</sub>]</b>	<b>GC</b>	69 ± 5	69 ± 5	66 ± 4	68 ± 2	70 ± 6

Vergrößert sich  $\Delta E_p$  mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit stark, so ist dies gegebenenfalls ein Hinweis darauf, dass der Stromfluss in zunehmendem Maße kinetischer Kontrolle unterliegt. Eine Verzerrung der Strom-Spannungskurve kann aber nicht nur durch eine kinetische Limitierung hervorgerufen werden. Es kommt vielmehr beim Anlegen eines Potentials zu einem Spannungsabfall im Lösungsmittel, wodurch die Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode nicht identisch mit derjenigen ist, welche durch den Potentiostaten angelegt wurde (vgl. Kapitel 4.5.1). Dieser Spannungsabfall folgt dem OHM'schen Gesetz, ist also sowohl von der Entfernung zwischen den Elektroden und vom spezifischen Widerstand bzw. der spezifischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels als auch vom Stromfluss abhängig (Gleichung 7.8). Folglich gilt, dass cyclische Voltammogramme mit steigender Konzentration der Redoxspezies und anwachsender Vorschubgeschwindigkeit unterschiedlich stark verzerrt werden. Eine durch den Spannungsabfall hervorgerufene Verzerrung der cyclischen Voltammogramme wird als  $iR$ -Drop bezeichnet (Gleichung 7.8) [110].

$$\Delta E = iR \quad (7.8)$$

Messungen unter Verwendung einer elektronisch optimierten  $iR$ -Kompensation, wie sie vorliegend durchgeführt wurden, sind mit Problemen behaftet [161]. Die Genauigkeit des kompensierten Widerstands ist softwarebedingt von der eingestellten Messempfindlichkeit, d.h. wie stark das Messsignal verstärkt wird, abhängig. Je größer die Empfindlichkeit, desto genauer kann der zu kompensierende Spannungsabfall bestimmt werden. Umgekehrt zeigte sich aber, dass eine optimale, möglichst wenig verrauschte Auflösung der Strom-Spannungskurven nur bei sehr feinen Empfindlichkeitswerten erreicht wird. Der Gerätehersteller gibt an, dass man 90% des  $iR$ -Drops während der Messung ausgleichen sollte. Eine vollständige Kompensation ist nicht möglich. Ein weiteres Problem im Zusammenhang mit einer optimierten  $iR$ -Kompensation stellt die Ermittlung des richtigen Korrekturwertes dar, der manuell zu Beginn jeder einzelnen Messserie mit Hilfe der *Positive-Feedback*-Methode der verwendeten Steuerungssoftware bestimmt wurde. Dabei wurde dem Gerät der Wert des zu kompensierenden Widerstands vorgegeben, wobei eine Überkompensation durch Beginn der Oszillation des Stroms erkennbar war. Entsprechend gilt als maximaler Korrekturwert für die Kompensation ein Widerstand, bei welchem gerade noch keine Oszillation auftritt. Bedingt durch die Beschränkungen der Messempfindlichkeit wurden alle cyclischen Voltammogramme mit einem Widerstand für die  $iR$ -Kompensation aufgenommen, welcher um mindestens 5 - 10% unterhalb des maximalen Korrekturwertes lag. Dennoch wurden, unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, im Laufe einer Messreihe vereinzelt leichte Oszillationen beobachtet. Diese waren Hinweis auf eine Überkompensation des Spannungsabfalls. Sobald der Wert der  $iR$ -Kompensation geringer eingestellt wurde, verschwanden die Oszillationen in der Strom-Spannungskurve. Gleichzeitig wurde aber beobachtet, dass die cyclischen Voltammogramme einer stärkeren Verzerrung unterlagen, was auf einen unterkompensierten  $iR$ -Drop schließen lässt.

Die hier interpretierten CV-Messungen wurden pro Versuchsserie (1 Elektrolyt / 1 Temperatur / 1 Elektrodenmaterial) stets bei der kleinsten Vorschubgeschwindigkeit beginnend, durchgeführt und vor Beginn der Messungen der Spannungsabfall einmalig kompensiert. Zwischen den Einzelmessungen wurde jeweils die Halterung der Arbeitselektrode ein Stück aus dem Elektrolyten gezogen und die Lösung durch Rotation der Scheibenelektrode gerührt. Das war notwendig, da anderenfalls die dünne HABER-LUGGIN-Kapillare durch Berührung mit der rotierenden Elektrode abbruchgefährdet gewesen wäre. Bei dieser Vorgehensweise waren minimale Variationen des Abstandes zwischen Arbeits- und Referenzelektrode möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine zufriedenstellende Lösung für das Problem der unzureichenden  $iR$ -Kompensation gefunden. Vergleicht man die Ergebnisse mit der Literatur, stellt man fest, dass dieses Problem in ähnlichen Systemen in unterschiedlich ausgeprägter Weise stets auftritt. Laut Veröffentlichungen über die Cobaltocenium-Reduktion sowie die Ferrocen-Oxidation in ionischen Flüssigkeiten durch SUKARDI [116], SHIDDIKY [159], ROGERS [158] und HULTGREN [122] werden Abweichungen von idealen  $\Delta E_p$ -Werten stets auf kleine Mengen unkompensierten Widerstands zurückgeführt, dafür aber kein eindeutiger Beweis erbracht.

Das Maß der  $\Delta E_p$ -Vergrößerung mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit war unreproduzierbar und bei allen Serien unterschiedlich, wobei die  $\Delta E_p$ -Variation weder mit der Viskosität noch mit der Leitfähigkeit der drei betrachteten ionischen Flüssigkeiten korrelierte (vgl. Tabelle 3.1). Auffällig war allerdings, dass die Erhöhung von  $\Delta E_p$  bei [Bmim][NTf<sub>2</sub>], welches mit 10.7 mM [Co(Cp)][PF<sub>6</sub>] den höchsten Gehalt der Redoxspezies enthält, die stärksten Schwankungen ergab, während in [Bmim][BF<sub>4</sub>] mit 4.0 mM [Co(Cp)][PF<sub>6</sub>], dem kleinsten

Gehalt, die geringsten Schwankungen vorkamen (5.7 mM [Co(Cp)]PF<sub>6</sub> in [Bmim]PF<sub>6</sub>).

Aus Gleichung 7.8 geht hervor, dass der Effekt der  $\Delta E_p$ -Vergrößerung umso größer ist, je höher der Widerstand der Lösung und je höher der FARADAY'sche Strom ist. Letzterer wiederum steigt mit zunehmender Konzentration der Redoxspezies an. Dies korreliert mit den Ergebnissen von SHIDDIKY [159], der die Abhängigkeit der  $\Delta E_p$ -Variation von Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit in Präsenz von unkompensiertem Widerstand beschreibt.

Es erfolgte eine zusätzliche Messreihe, bei welcher der  $iR$ -Drop bestmöglich kompensiert und die Messreihe bei der höchsten Vorschubgeschwindigkeit (20 V s<sup>-1</sup>) beginnend, hin zur kleinsten (5 mV s<sup>-1</sup>) durchgeführt wurde. Die Ergebnisse, für die [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>-Redoxreaktion in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an GC bei 40 °C sind in Tabelle 7.8 aufgelistet und direkt mit den Daten im Appendix (Seite 183) vergleichbar, bei denen in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen wurde. Die erhaltenen  $\Delta E_p$ -Werte dieser beiden Serien sind in Abbildung 7.6 gegen die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Bei der Messserie, die bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten gestartet wurde, kommt es bei Fortschritt innerhalb der Serie zu immer größer werdenden Abweichungen vom theoretischen Wert von 60 mV bei 40 °C. Die bei den hohen Vorschubgeschwindigkeiten startende Reihe, mit den auch in diesem Bereich vollständig kompensierten  $\Delta E_p$ -Werten, liegen durchgehend nahe am theoretischen Wert mit leichten Abweichungen bei den kleinsten Vorschubgeschwindigkeiten, wobei die stärkste Abweichung mit +10 mV bei  $v = 1000 \text{ mV s}^{-1}$  liegt.

**Tabelle 7.8:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von [(Co(Cp)<sub>2</sub>)]<sup>+0</sup>  $c = 10.7 \text{ mM}$  in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an GC bei 40 °C (von großen zu kleinen Vorschubgeschwindigkeiten gescannt)

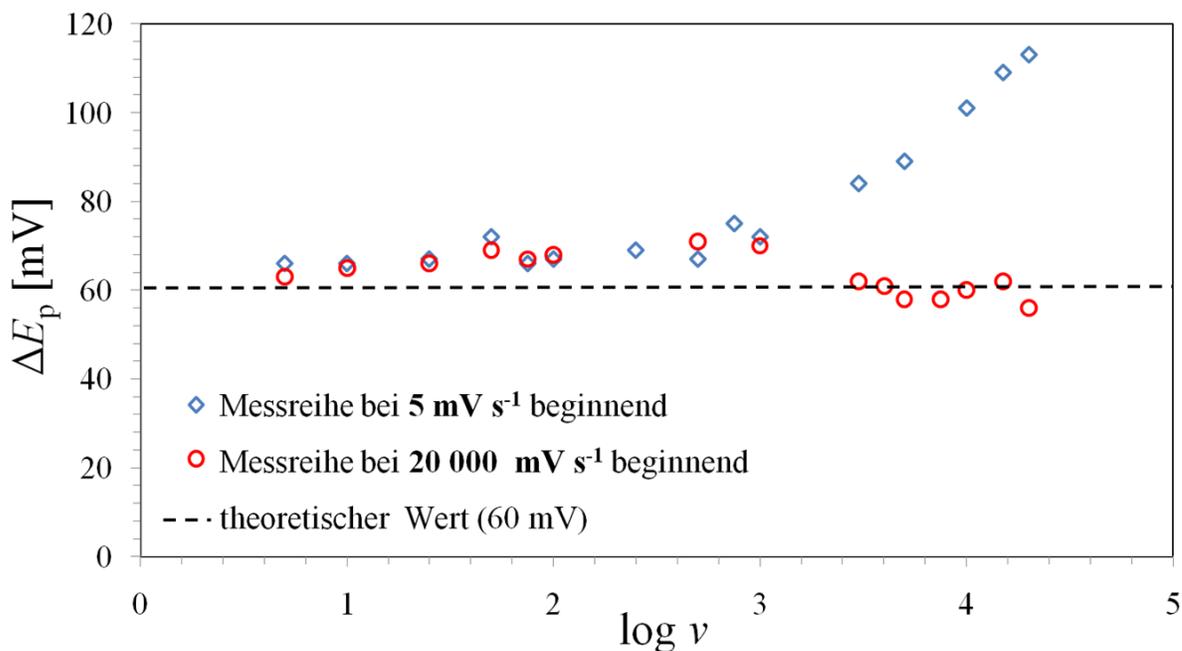
an Glaskohlenstoff							
$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{ed}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{ed}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
20 000	-1502	-1475	56	-8000	8118	1.04	4.1
15 000	-1506	-1475	62	-7024	7040	1.05	4.2
10 000	-1504	-1474	60	-6079	6119	1.09	4.7
7500	-1502	-1473	58	-5254	5333	1.08	4.7
5000	-1504	-1475	58	-4460	4278	0.97	5.1
4000	-1504	-1473.5	61	-4032	4095	1.04	5.2
3000	-1504	-1473	62	-3627	3556	0.92	5.6
1000	-1504	-1469	70	-2016	1968	0.98	5.2
500	-1508	-1472.5	71	-1421	1349	0.99	5.1
100	-1507	-1473	68	-635	603	0.96	5.1
75	-1506	-1472.5	67	-532	516	0.96	4.8
50	-1507	-1472.5	69	-437	397	0.93	4.8
25	-1504	-1471	66	-294	278	-	4.4
10	-1504	-1471.5	65	-190	159	-	4.6
5	-1503	-1471.5	63	-127	103	-	4.1
<b>MW</b>	<b>-1505</b>	<b>-1473</b>	<b>64</b>			<b>1.00</b>	<b>4.8</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>5</b>			<b>0.06</b>	<b>0.1</b>

Für die Serie, der bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten beginnenden Messungen, wurden die experimentellen Redoxkurven mittels GPES-Software mit jeweils  $20\ \Omega$   $iR$ -kompensiert. Dieser Wert war notwendig, um  $\Delta E_p$  bei  $v = 100\ \text{mV s}^{-1}$  (67 mV) auf den theoretischen Wert von 60 mV zu verkleinern. Wurde genau diese  $iR$ -Kompensation auch auf die Kurven mit  $v = 10, 1000$  und  $10000\ \text{mV s}^{-1}$  angewandt, konnte  $\Delta E_p$  jeweils auf etwa diesen Wert verkleinert werden (Tabelle 7.9). Aus diesen berechneten Ergebnissen und den dazugehörigen cyclischen Voltammogrammen in den Abbildungen 7.7a-c, in denen die kompensierten Kurven in Rot, den originalen schwarzen überlagert sind, ist zu erkennen, dass die Kompensation bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten einen größeren Einfluss nimmt, was durch den erhöhten Stromfluss, wie zuvor beschrieben, erklärbar ist.

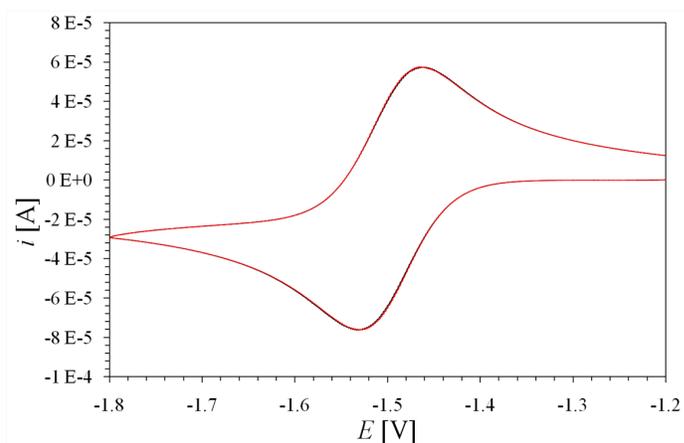
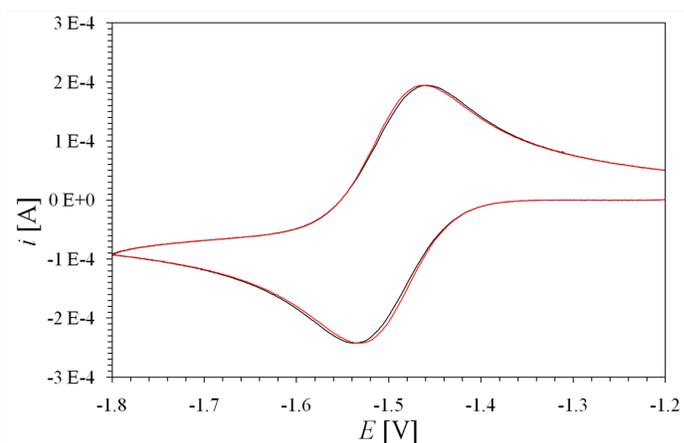
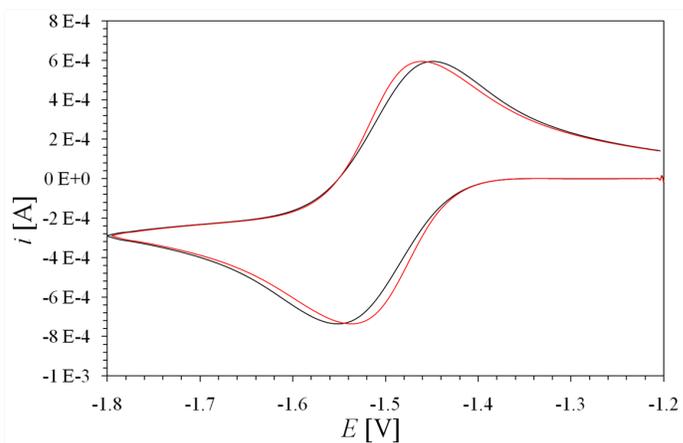
$\Delta E_p$  der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Reaktion wurde somit in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  an GC und Pt bei Temperaturen zwischen 25-60 °C als unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit gewertet. Die Vergrößerung der  $\Delta E_p$ -Werte mit größeren Vorschubgeschwindigkeiten wird auf unvollständige Kompensation der Spannungsabfalls zurückgeführt.

**Tabelle 7.9:** Verkleinerung von  $\Delta E_p$  durch  $iR$ -Kompensation ( $20\ \Omega$ ) mittels GPES-Software:  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ , GC, 40 °C

	$v / \text{mV s}^{-1}$						
	10	50	100	500	1000	5000	10 000
$\Delta E_p$ experimentell /mV	66	72	67	67	72	89	101
$\Delta E_p$ nach $iR$ -Kompensation /mV	62	60	60	60	60	62	64



**Abbildung 7.6:**  $\Delta E_p$ -Variation der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  an GC,  $T = 40\ \text{°C}$  bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

(a) 100 mV s<sup>-1</sup>(b) 1000 mV s<sup>-1</sup>(c) 10 000 mV s<sup>-1</sup>

**Abbildung 7.7:** Experimentelle (schwarz) und mit zusätzlich 20  $\Omega$  kompensierte (rot) cyclische Voltammogramme der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion  $c = 10.7 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  an GC,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.1 M))

### 7.2.3 Peakströme $i_p^{\text{red}}$ und $i_p^{\text{ox}}$

In den Abbildungen 7.9a-e wird der lineare Zusammenhang der Peakstromdichten  $I_p^{\text{ox}}$  und  $I_p^{\text{red}}$  mit der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $\sqrt{v}$  gemäß der RANDLES-ŠEVČIK-Gleichung 7.6 bzw. gemäß deren Umformung nach  $i_p$  (Gleichung 7.9) dargestellt. Werden in Gleichung 7.9 alle konstanten Werte zu einer Konstanten  $k'$  zusammengefasst, dann erhält man die Beziehung gemäß Gleichung 7.10. Linearität ist ein wichtiges Kriterium für das Auftreten des diffusionskontrollierten Massetransports und wird in allen Messserien erfüllt. Die entscheidende Aussage der erhaltenen linearen Zusammenhänge ist, dass Gleichung 7.6 in den betrachteten Systemen Gültigkeit besitzt und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anhand dieser Beziehung berechtigt ist [162].

$$i_p = 0.4463nFAC\sqrt{\frac{DnFv}{RT}} \quad (7.9)$$

$$i_p = k'\sqrt{v} \quad (7.10)$$

### 7.2.4 Peakstromverhältnis $|i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}|$

Für einen chemisch reversiblen 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozess gilt, dass jedes auf dem „Hinweg“ erzeugte Teilchen auf dem „Rückweg“ wieder in die Ausgangsverbindung umgewandelt wird, das bedeutet, die anodischen und kathodischen Peakstromdichten müssen gleich groß sein. Das Peakstromverhältnis  $|i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}|$  wurde nach NICHOLSON berechnet (Gleichung 7.5) [160] und in den einzelnen Messreihen über Vorschubgeschwindigkeiten von 5 - 20 000 mV s<sup>-1</sup> gemittelt. Dabei bezeichnen die in der Gleichung angegebenen Größen  $(i_p^{\text{ox}})_0$  und  $(i_p^{\text{red}})_0$  den Oxidations- bzw. Reduktionspeakstrom, der auf die Nulllinie der grundstromkorrigierten Kurve bezogen ist und  $(i_{\text{sp}}^{\text{red}})_0$  den Strom am Umschaltunkt (*switching potential*), der ebenfalls auf die Nulllinie bezogen ist (Abbildung 7.8). Es wurden die Absolutbeträge der Ströme eingesetzt.

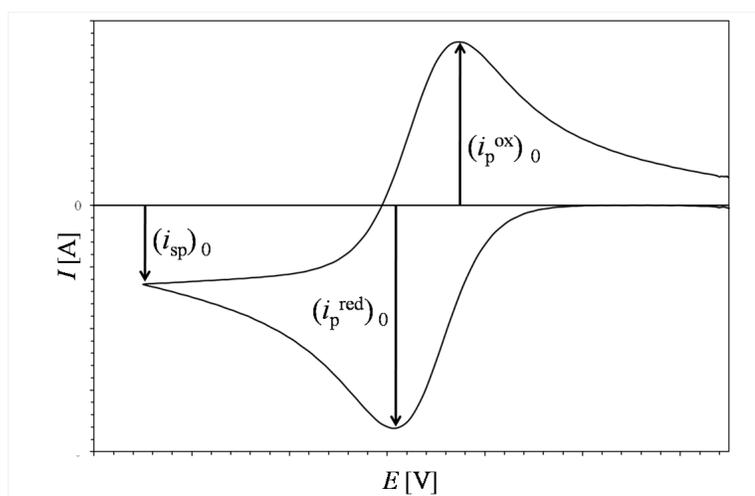


Abbildung 7.8: Details zur Berechnungsmethode von  $|i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}|$  nach NICHOLSON

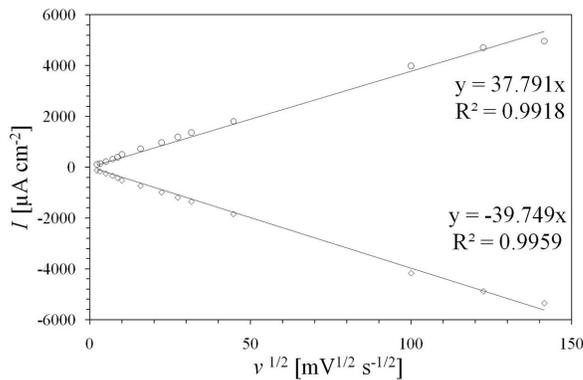
Fehlerhafte Grundströme nehmen einen großen Einfluss auf die Qualität der  $I$ - $E$ -Kurven. In einem zu interpretierenden cyclischen Voltammogramm wird, nach Abzug des kapazitiven Stroms  $i_C$ , nur der FARADAY'sche Strom  $i_F$  dargestellt. Dies wird erreicht, indem nach Aufnahme einer Messung der zur Vorschubgeschwindigkeit passende kapazitive Strom  $i_C$  manuell subtrahiert wird (vgl. Kapitel 5.6.3).

Es hat sich gezeigt, dass dieser Schritt gewisse Fehler birgt, da  $i_C$  der Grundstrommessung nicht zwangsläufig identisch zu  $i_C$  der Messung der Redoxreaktion ist, weil sich durch Zugabe der Redoxspezies die Doppelschichtkapazität ändern kann, Veränderungen der Elektrodenoberfläche im Verlauf der Messserie vorkommen und statistische Schwankungen auftreten können [163]. Da außerdem  $i_C$  mit  $v$  ansteigt,  $i_F$  jedoch nur mit  $v^{1/2}$  [136, 164, S. 215], war vor allem bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ab  $v > 1000$  mV s<sup>-1</sup> zu beobachten, dass die in Grundstrommessungen ermittelten Ströme größere Werte annehmen, als dies bei den Messungen der Redoxreaktion der Fall war. Fehlerhafte Grundstromkorrektur äußerte sich darin, dass sich die Kurven des Oxidations- und des Reduktionsscans überschneiden. Diese Überschneidung wirkte sich besonders im Bereich des Umkehrpotentials  $E_{sp}$  (-1.8 V) aus (Abbildung 7.10), das jedoch als wichtiger Messwert für das Verhältnis der Peakströme nach NICHOLSON benötigt wurde. Der Versuch einer Optimierung mit Hilfen von Glättungsalgorithmen (GPES-Software) führte aufgrund der Mittelwertbildung in der Regel zu einer Verzerrung der Peaks, was sich auch in den teilweise von 1 abweichenden  $|i_p^{ox}/i_p^{red}|$ -Werten bei Vorschubgeschwindigkeiten ab 1000 mV s<sup>-1</sup> widerspiegelt. Messungen mit stark fehlerhaften Grundströmen wurden in der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt.

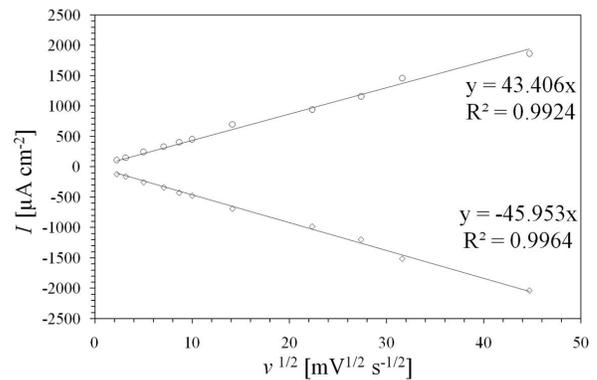
Der Wert des Peakstromverhältnisses  $|i_p^{ox}/i_p^{red}|$  ist daher in den meisten Fällen  $\approx 1$ , wie es für einen reversiblen Prozess erwartet wird. Die Mittelwerte der einzelnen Messreihen werden in Tabelle 7.10 angeführt.

**Tabelle 7.10:** Mittelwerte der Peakstromverhältnisse  $|i_p^{ox}/i_p^{red}|$  der  $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion

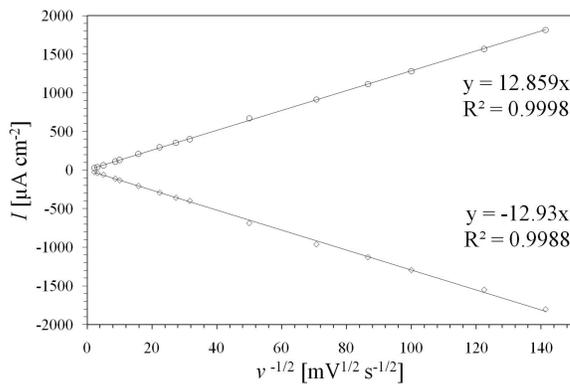
	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
	GC	Pt	GC	Pt	GC
25 °C	0.99 ± 0.02	0.97 ± 0.06	0.95 ± 0.04	0.99 ± 0.05	0.97 ± 0.03
30 °C	1.03 ± 0.07	-	0.94 ± 0.04	0.98 ± 0.04	0.99 ± 0.02
40 °C	1.04 ± 0.05	0.98 ± 0.09	0.91 ± 0.03	0.98 ± 0.03	0.97 ± 0.02
50 °C	1.03 ± 0.06	0.94 ± 0.08	0.96 ± 0.07	0.98 ± 0.05	0.98 ± 0.03
60 °C	1.02 ± 0.05	0.95 ± 0.06	0.94 ± 0.04	0.97 ± 0.02	0.98 ± 0.03



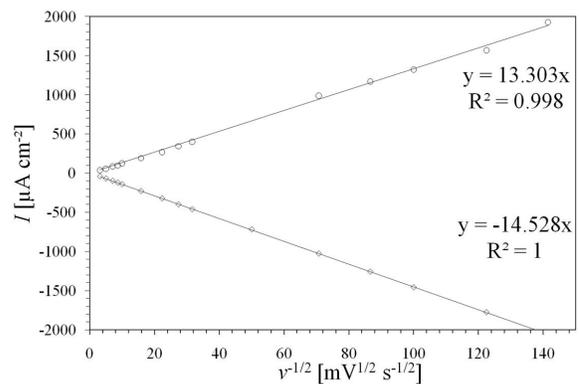
(a) (10.7 mM) in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an GC



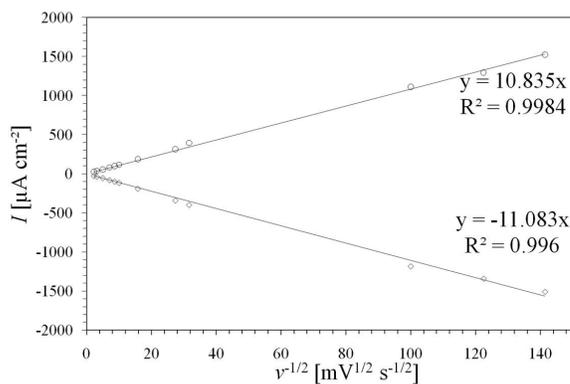
(b) (10.7 mM) in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an Pt



(c) (4.0 mM) in [Bmim][BF<sub>4</sub>] an GC

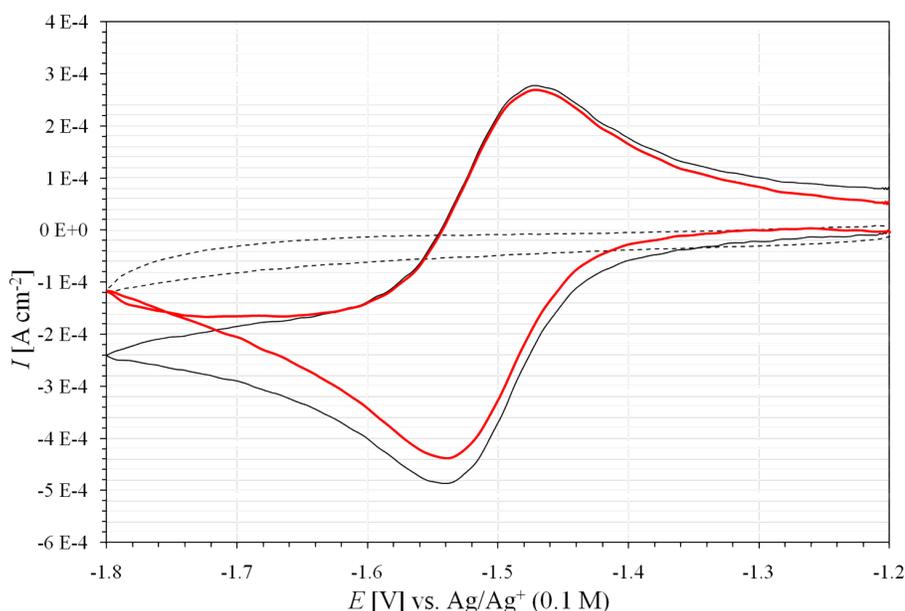


(d) (4.0 mM) in [Bmim][BF<sub>4</sub>] an Pt



(e) (5.4 mM) in [Bmim][PF<sub>6</sub>] an GC

**Abbildung 7.9:** Die anodische ( $I_p^{\text{ox}}$ ) und die kathodische Peakstromdichte ( $I_p^{\text{red}}$ ) als Funktion der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $\sqrt{v}$  für die Redoxreaktion von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  bei 25 °C



**Abbildung 7.10:** Darstellung der  $I$ - $E$ -Kurven nach Abzug des Grundstroms am Beispiel von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  an Pt,  $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 1000\text{ mV s}^{-1}$ . Zuordnung der cyclischen Voltammogramme: schwarz, durchgehend: unkorrigiert; schwarz, strichliert: zu subtrahierender Grundstrom; rot: korrigiert

## 7.2.5 Diffusionskoeffizient $D_{+/0}$

Die Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0}$  der Reduktion von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  an GC und Pt für Temperaturen zwischen 25 und 60 °C wurden auf drei unterschiedliche Arten bestimmt.

Die verwendeten Indizes weisen auf die Mess- bzw. Auswertemethode hin (<sup>CV</sup>: aus dem cyclischen Voltammogramm nach Randles-Ševčík; <sup>sim</sup>: aus dem cyclischen Voltammogramm mittels Simulation; <sup>RDE</sup>: aus RDE-Experimenten nach Levich). Der Vergleich zu den spärlich vorhandenen Literaturangaben und die Zusammenfassungen der gemittelten Ergebnisse finden sich in den Tabellen 7.14 und 7.15 auf Seite 123.

### 7.2.5.1 $D_{+/0}^{\text{CV}}$ nach Randles-Ševčík

Beim Vorliegen eines reversiblen Systems und bei Kenntnis über die Fläche der verwendeten Arbeitselektrode kann aus der Hinkurve eines CV-Experiments der Diffusionskoeffizient der untersuchten Substanz bestimmt werden. Für den Peakstrom  $i_p$  eines grundstromkorrigierten cyclischen Voltammogramms gilt nach Randles-Ševčík die Gleichung 7.9, welche sich nach  $D_{+/0}^{\text{CV}}$  wie in Gleichung 7.6 auflöst [160]. Diese Methode setzt Diffusionskontrolle der Reaktion voraus. Die berechneten Diffusionskoeffizienten (Tabelle 7.15a) sind um zwei Größenordnungen kleiner als die adäquaten, aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhaltenen ( $1.9 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  [122]), was sich auf den großen Viskositätsunterschied zwischen den ILs und  $\text{CH}_3\text{CN}$  zurückführen lässt (vgl.:  $\eta_{30, [\text{Bmim}][\text{NTf}_2]} = 40\text{ mPa s}$ ,  $\eta_{30, [\text{Bmim}][\text{BF}_4]} = 75\text{ mPa s}$ ,  $\eta_{30, [\text{Bmim}][\text{PF}_6]} = 182\text{ mPa s}$  und  $\eta_{30, \text{CH}_3\text{CN}} = 0.0345\text{ mPa s}$  [71, 122] bzw. Tabellen 7.11 - 7.13).

### 7.2.5.2 $D_{+0}^{\text{sim}}$ durch Simulation

#### Prinzip des DigiSim-Simulationsprogramms

Das Ziel eines CV-Simulationsprogramms ist es, simulierten an experimentelle Daten anzupassen und somit den Mechanismus zu bestätigen, der durch den Benutzer für das untersuchte Redoxsystem vorgeschlagen wurde, sowie Werte für damit verbundene thermodynamische und kinetische Parameter bereitzustellen [165]. Diese Anpassung (*Fitting*) wird durch Variation des mechanistischen Modells und der entsprechenden Parameterwerte durchgeführt [163]. Ein Fitting läuft in vier methodischen Schritten ab:

- Auswahl von experimentellen Datendateien für die Anpassung
- Vorgabe eines Redoxmechanismus
- Vorgabe der bekannten chemischen und elektrochemischen Parameter bzw. Wahl der zu bestimmenden Parameter
- Ausführung des DigiSim-Fittings

Für ein einzelnes CV-Experiment kann es mehrere Mechanismen und Parameter geben, die eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Daten liefern. Daher bedarf es für eine wirksame Parameteroptimierung der Angaben mehrerer Daten aus CV-Experimenten, die unter mehreren verschiedenen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Dazu gehören Parametervariationen der Vorschubgeschwindigkeit und der Konzentrationen der Reaktionspartner sowie der Elektrodengeometrie und deren Abmessungen, die, sofern nicht durch die automatische Datengenerierung der GPES-Daten übernommen, eigens eingegeben werden können.

Die Vorgabe eines Redoxmechanismus und die Angabe bekannter chemischer und elektrochemischer Parameter hängen wesentlich von der Erfahrung und Intuition des Benutzers ab. DigiSim kann nicht automatisch einen Mechanismus vorschlagen, dieser muss vorgegeben werden. Sobald ein Reaktionsmechanismus eingegeben und die entsprechenden Parameterwerte ausgewählt wurden, können die übrigen Parameter nach Wahl optimiert werden. Obwohl eine Reihe von Parametern parallel optimiert werden kann (Redoxpotentiale, kinetischen Parameter, Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskoeffizienten etc.), sollte die Wahl der zu optimierenden Parameter vernünftig gemacht werden. DigiSim verwendet für das Fitting ein iteratives GAUSS-NEWTON-Verfahren, bei dem die zu variierenden Parameter optimiert werden und gleichzeitig die Standardabweichung  $\sigma$  minimiert wird [166]:

$$\sigma = \tan \sum_i^n \frac{(i_{\text{sim}} - i_{\text{exp}})^2}{n} \quad (7.11)$$

n: Anzahl der Datenpunkte, die verglichen werden

$i_{\text{sim}}$  und  $i_{\text{exp}}$ : entsprechende simulierte und experimentelle Datenpunkte

Wenn nur ein Parameter variiert werden soll, sucht der Fittingvorgang das Minimum in einem 2D-Plot der Standardabweichung gegen diesen Parameter. Wird jedoch die Anzahl der zu

optimierenden Parameter erhöht, steigt auch die Dimensionalität des Fehlerplots und dessen Komplexität. Zwar stellt DigiSim eine automatische Optimierung der Simulationsparameter zur Verfügung, so dass es im Idealfall genügen sollte, den richtigen Reaktionsmechanismus vorzugeben und die Parameteroptimierung dem Programm zu überlassen. Tatsächlich funktioniert diese Methode jedoch bestenfalls bei sehr einfachen Redoxsystemen. Daher ist es unvernünftig, alle möglichen Parameter gleichzeitig zu optimieren und zu erwarten, dass DigiSim für jede von ihnen einen korrekten Wert erzeugt. Um zu einer effizienten Optimierungsmethode zu gelangen, muss das Problem weitest möglich vereinfacht werden.

### Durchführung der DigiSim-Simulation

Es erfolgte eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0}^{\text{sim}}$  durch Simulation mittels DigiSim [167]. Es bestand die Möglichkeit, die gesamten  $I$ - $E$ -Kurven einer Messserie mit variierenden Vorschubgeschwindigkeiten zu überlagern. Aus der Summe der experimentell aufgezeichneten Daten wurde ein simulierter Verlauf an den experimentell aufgenommenen Verlauf angepasst. Die hierbei berechneten  $D_{+/0}^{\text{sim}}$  sind in Tabelle 7.15b zusammengefasst und korrelieren gut mit den Werten der Auswertung nach Randles-Ševčík (Tabelle 7.15a).

#### 7.2.5.3 $D_{+/0}^{\text{RDE}}$ nach Levich

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0}$  erfolgte durch Experimente mit der rotierenden Scheibenelektrode, wobei die Grenzströme bei verschiedenen Umdrehungsfrequenzen gemäß der LEVICH-Gleichung (Gleichung 7.12) ausgewertet wurden.

Diffusionskoeffizient nach LEVICH [137, S. 298]:

$$D = \left( \frac{i_{\text{lim}}}{(0.62)nFA\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{-\frac{1}{6}}C} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.12)$$

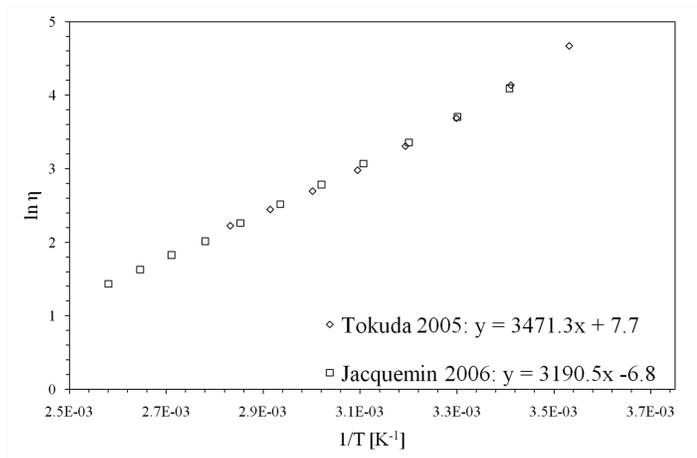
In diese Gleichung fließt die kinematische Viskosität  $\omega$  des Elektrolyten ein. Diese wird durch die dynamische Viskosität  $\nu$  und die Dichte  $\rho$  nach Gleichung 7.13 [136, S. 333] definiert und wurde für jeden Temperaturbereich einzeln aus Literaturwerten berechnet. Die Abhängigkeiten von  $\nu$  und  $\rho$  von der Temperatur  $T$  werden in den Abbildungen 7.11-7.13 aufgezeigt. Dabei verhält sich  $\rho$  linear gegen  $T$  und der natürliche Logarithmus der Viskosität ( $\ln \nu$ ) linear gegen deren Kehrwert ( $1/T$ ).

Wie in den Abbildungen 7.14a und b ersichtlich, ergibt die Auftragung der Grenzströme für die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  an GC bei 25 °C, die bei -1.65 V bestimmt wurden, gegen die Quadratwurzel der Umdrehungsfrequenz der Elektrode einen linearen Zusammenhang. Bei Vergleich mit den Werten für andere Temperaturbereiche (siehe Appendix Seite 181 ff) ist diese Linearität übertragbar, die Steigung wird jedoch mit zunehmender Temperatur größer.

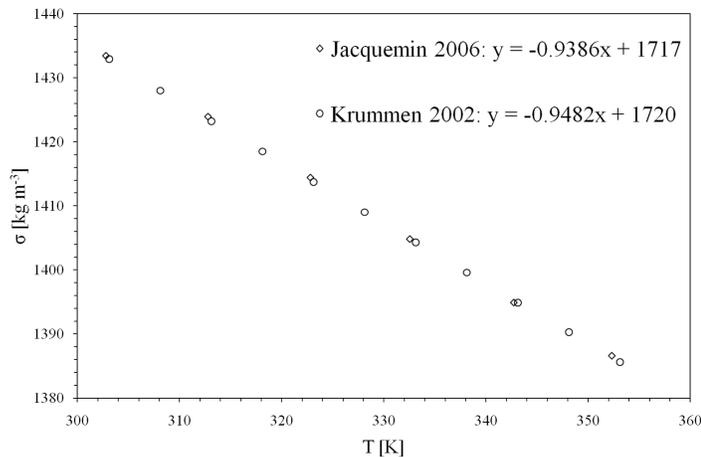
$$\omega = \frac{\nu}{\rho} \quad (7.13)$$

**Tabelle 7.11:** Abhängigkeit der (a) dynamischen Viskosität und (b) Dichte von der Temperatur in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] bei Atmosphärendruck

(a) dynamische Viskosität				(b) Dichte			
TOKUDA [71]		JAQUEMIN [168]		JAQUEMIN [168]		KRUMMEN [169]	
T [K]	$\nu$ /mPa s	T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>
283.15	107	293.4	59.8	292.88	1443.1	293.1	1442.5
293.15	62.64	302.93	40.6	302.8	1433.4	298.1	1437.7
303.15	40	312.45	28.7	312.79	1423.9	303.1	1432.9
313.15	27.32	321.88	21.5	322.81	1414.4	308.1	1428
323.15	19.68	331.12	16.2	332.54	1404.8	313.1	1423.2
333.15	14.8	340.66	12.4	342.72	1394.9	318.1	1418.5
343.15	11.53	350.47	9.6	352.31	1386.6	323.1	1413.7
353.15	9.24	359.66	7.5	373.34	1366.8	328.1	1409
		368.87	6.2	391.28	1351	333.1	1404.3



(a) [71, 168]

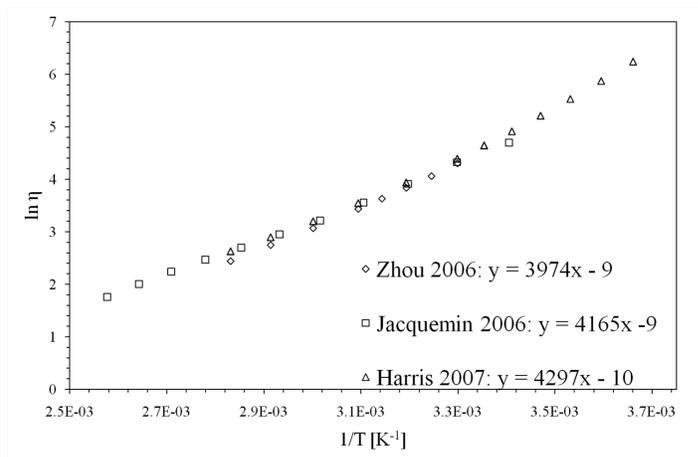


(b) [168, 169]

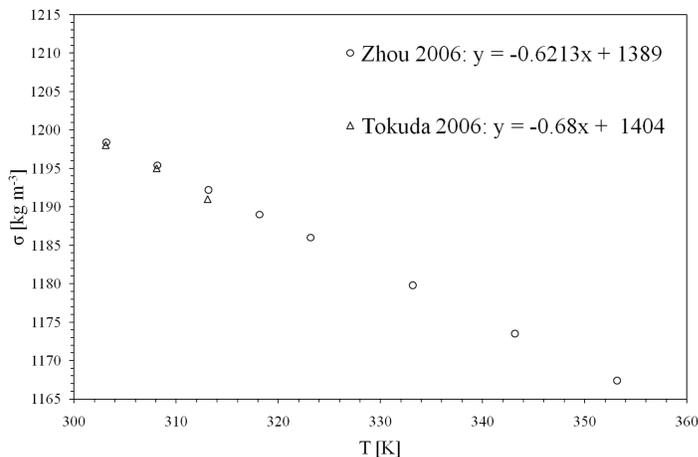
**Abbildung 7.11:** Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.11a und b

**Tabelle 7.12:** Abhängigkeit der (a) dynamischen Viskosität und (b) Dichte von der Temperatur in [Bmim][BF<sub>4</sub>] bei Atmosphärendruck

(a) dynamische Viskosität						(b) Dichte			
JAQUEMIN [168]		ZHOU [170]		Harris [171]		ZHOU [170]		TOKUDA [71]	
T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>
293.67	109.2	303.15	74.21	278.15	353	303.15	1198.4	288.1	1209
303.22	75.4	308.15	58.18	283.15	250.7	308.15	1195.4	293.1	1206
312.74	50	313.15	46.51	288.15	182.4	313.15	1192.2	298.1	1202
322	35.1	318.15	37.79	293.15	135.6	318.15	1189	303.1	1198
331.56	24.9	323.15	31.08	298.15	103.9	323.15	1186	308.1	1195
341.04	19.1	333.15	21.52	303.15	80.6	333.15	1179.8	313.1	1191
350.47	14.8	343.15	15.61	313.15	51.3	343.15	1173.5		
359.81	11.8	353.15	11.49	323.15	34.6	353.15	1167.4		
378.38	7.4			333.15	24.5				



(a) [168, 170, 171]

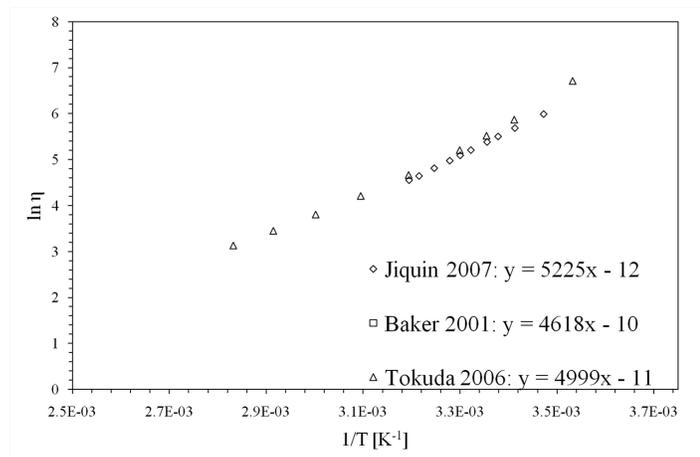


(b) [71, 104, 170]

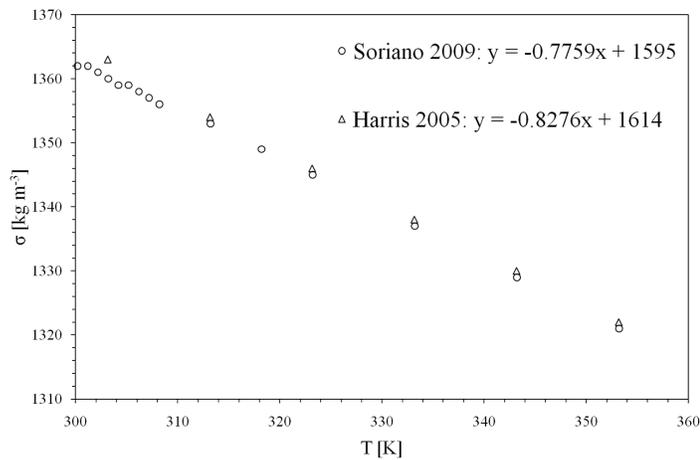
**Abbildung 7.12:** Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.12a und b

**Tabelle 7.13:** Abhängigkeit der (a) dynamischen Viskosität und (b) Dichte von der Temperatur in [Bmim][PF<sub>6</sub>] bei Atmosphärendruck

(a) dynamische Viskosität						(b) Dichte			
JIQIN [172]		BAKER [173]		TOKUDA [71]		SORIANO [102]		HARRIS [171]	
T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\nu$ /mPa s	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>	T /K	$\rho$ /kg m <sup>-3</sup>
288	400.2	293	285.83	283.1	824.4	298.2	1364	278.15	1384
293	295	298	207	293.1	354	299.2	1363	283.15	1380
296	245.8	304	152.67	298.1	249.6	300.2	1362	288.15	1375
298	217.9	308	116.33	303.1	182.4	302.2	1361	293.15	1371
301	182.7	313	94.32	313.1	106.1	303.2	1360	298.15	1367
303	162.9	318	73.35	323.1	67.1	313.2	1353	303.15	1363
305	145.1	323	58.02	333.1	44.8	318.2	1349	313.15	1354
308	123.2	328	45.93	343.1	31.4	323.2	1345	323.15	1346
313	95	333	40.4	353.1	22.8	333.2	1337	333.15	1338

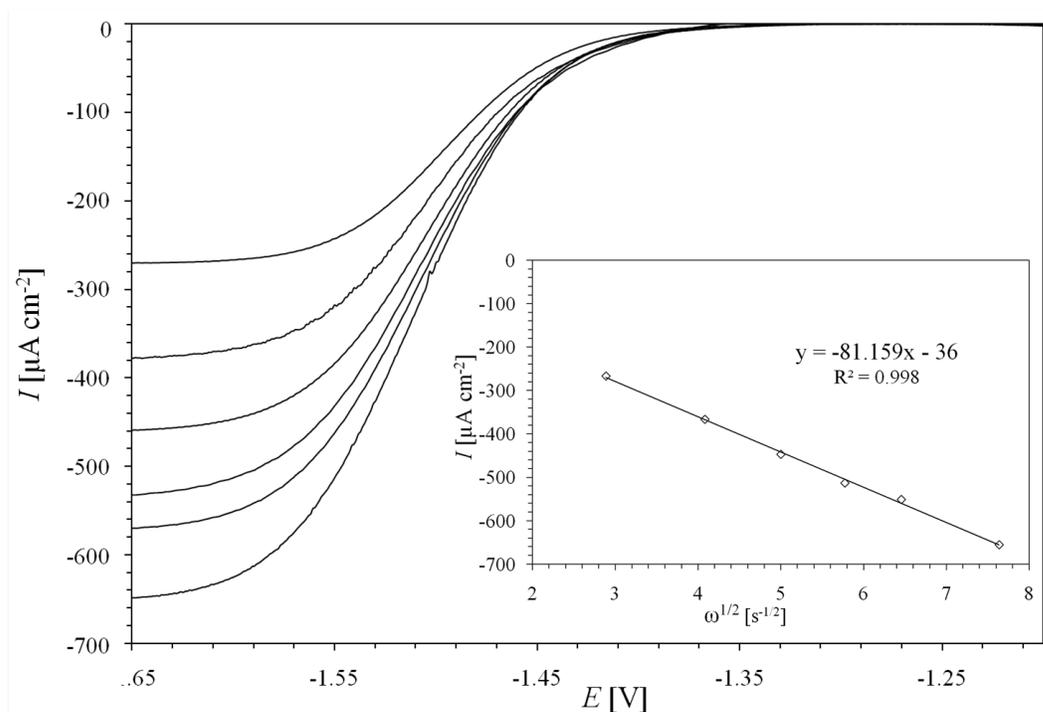
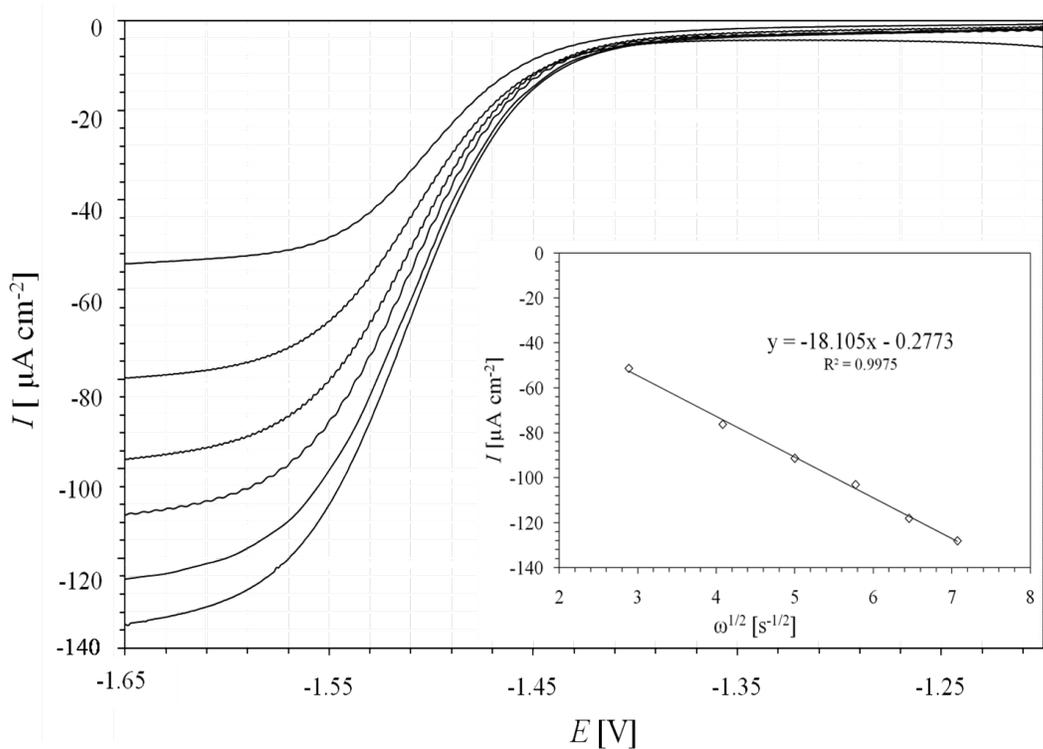


(a) [168, 170, 171]



(b) [71, 170]

**Abbildung 7.13:** Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.13a und b

(a)  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$   $c = 10.7 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ (b)  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$   $c = 4.0 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 

**Abbildung 7.14:** Linear-Sweep-Aufnahmen an der RDE (500 - 3500 rpm) und die korrelierenden LEVICH-Plots der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion an GC,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

**Tabelle 7.14:** Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0}$  und  $D_{0/+}$  der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion

IL	$D_{+/0} / *10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$	$D_{0/+} / *10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$	Parameter	Literatur
[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	2.22 ± 0.04	3.1	$T = 26 \text{ °C}; v (20 \text{ °C})$	[158]
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	1.11 ± 0.042	1.5	$T = 26 \text{ °C}; v (20 \text{ °C})$	[158]
	0.61		$T = 23 \pm 1 \text{ °C}$	[159]
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	0.373		$T = 23 \pm 1 \text{ °C}$	[116]
	0.1		$T = 30 \text{ °C}$	[122]
	0.47	0.77	$T = 26 \text{ °C}; v (20 \text{ °C})$	[158]
	0.269		$T = 23 \pm 1 \text{ °C}$	[159]

**Tabelle 7.15:** Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0} / *10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in [Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] bei unterschiedlichen Temperaturen

(a) nach Randles-Ševčík (cyclische Voltammetrie)					
T /°C	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
	GC	Pt	GC	Pt	GC
25	2.6	2.7	1.5	1.4	0.7
30	3.1	-	1.8	1.6	0.8
40	4.5	4.5	3.0	2.2	1.2
50	7.0	6.6	3.8	3.5	2.4
60	9.2	8.9	5.4	4.6	3.5

(b) mit DigiSim Simulation (cyclische Voltammetrie)					
T /°C	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
	GC	Pt	GC	Pt	GC
25	2.9	2.8	1.6	1.3	0.8
30	4.0	-	2.0	1.4	1.1
40	5.0	4.7	3.1	3.5	1.5
50	7.4	6.6	3.8	-	2.3
60	9.7	9.6	5.1	4.6	4.5

(c) nach Levich (rotierende Scheibenelektrode)					
T /°C	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
	GC	Pt	GC	Pt	GC
25	3.0	3.1	1.6	1.5	-
30	3.6	-	2.0	1.6	1.1
40	-	5.0	3.1	3.3	-
50	7.1	6.9	3.8	3.9	2.5
60	9.2	9.3	-	5.3	4.0

## 7.2.5.4 Temperaturabhängigkeit

Für alle drei ILs wurde beobachtet, dass der Diffusionskoeffizient der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion mit steigender Temperatur größer wurde. Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Prozess und folglich wurden die experimentellen Beobachtungen mit Hilfe der ARRHENIUS-Darstellung (Abbildung 7.15) beurteilt. Die ermittelten temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 7.15 wurden in Abbildung 7.15 in Form eines ARRHENIUS-Plots dargestellt, einer grafischen Darstellung, bei der die Werte der Messgröße, hier des Diffusionskoeffizienten  $D_{+/0}^{\text{CV}}$ , logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur ( $1/T$ ) aufgetragen werden. Die Geraden über den Temperaturbereich von 25 - 60 °C zeigen hohe Linearität (Determinationskoeffizient  $R^2 > 0.98$ ). Durch die Auflösung der Plots nach der ARRHENIUS-Gleichung (7.14) ließen sich die formalen Aktivierungsenergien  $E_A$ , berechnen (Tabelle 7.16), wobei die Steigungen der Geraden dem Ausdruck  $-\frac{E_A}{R}$  entsprechen (A: präexponentieller Faktor).

Es wurde beobachtet, dass die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in ionischen Flüssigkeiten mit höherer Viskosität eine größere Aktivierungsenergie aufweist, wobei sich die Werte für  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  sehr ähnlich sind. In Tabelle 7.17 werden vergleichsweise die verfügbaren Literaturwerte, erhalten von ROGERS et al. [158] angegeben. Diese wurden aus der Steigung von ARRHENIUS-Plots mit  $\ln D$  gegen  $1/T$  bestimmt.  $D$  wurde anhand chronoamperometrischer Experimente bestimmt. Besonders für  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  liegen diese deutlich höher, als in der hier durchgeführten Studie. In Tabelle 7.18 werden die in [158] angegebenen und theoretisch nach Angaben von SEDDON bzw. TOKUDA [174, 175] aus Viskosität und Temperatur berechneten, formalen Aktivierungsenergien der Viskosität der einzelnen ILs  $E_{A,\eta}$  aufgezeigt. Diese sind den experimentell erhaltenen Werten sehr ähnlich.

$$D_{+/0} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (7.14)$$

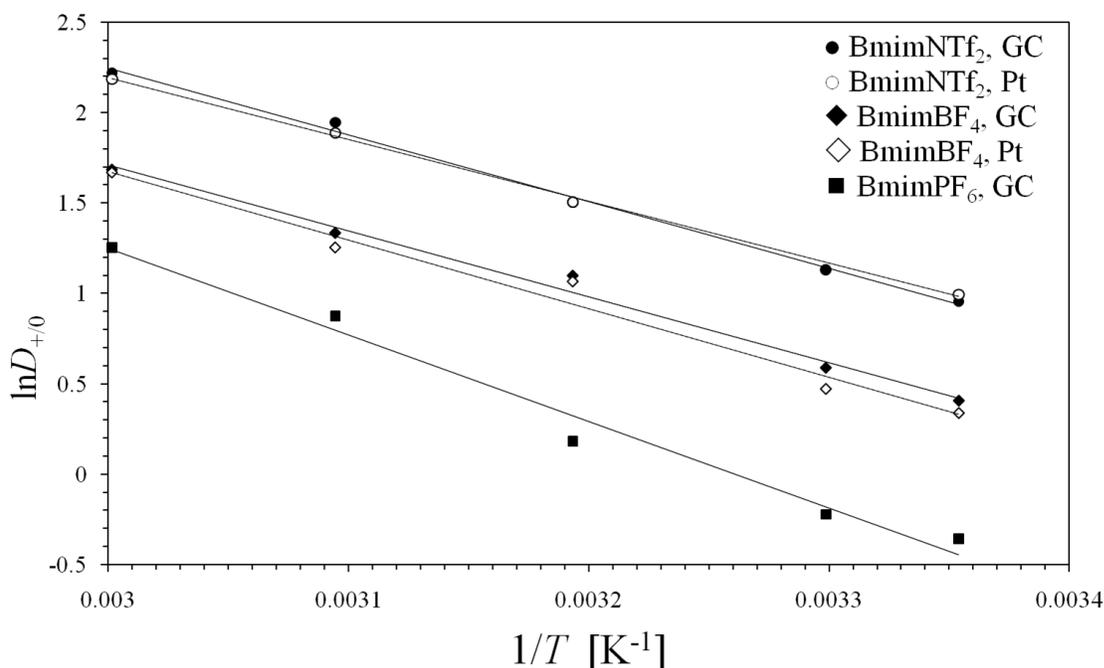


Abbildung 7.15: ARRHENIUS-Plot für  $D_{+/0}^{\text{CV}}$  der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion

**Tabelle 7.16:** Experimentelle Aktivierungsenergien  $E_A$  /J mol<sup>-1</sup>

	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
<b>GC</b>	30.6	30.2	39.8
<b>Pt</b>	28.4	31.6	-

**Tabelle 7.17:** Literaturwerte der Aktivierungsenergien  $E_A$  /J mol<sup>-1</sup> nach ROGERS et al. [158]

	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
<b>Pt</b>	31.1	39.0	52.7

**Tabelle 7.18:** Theoretisch Werte der Aktivierungsenergien  $E_{A,\eta}$  /J mol<sup>-1</sup>

	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]
	28.8	33.4	38.3

## Ergebnis

Die Kriterien für diffusionskontrolliertes Verhalten des Redoxsystem  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  an GC und Pt in [Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] werden zufriedenstellend erfüllt. Ein nahezu idealer reversibler 1-Elektronen-Redoxprozess wurde an GC und Pt über einen Temperaturbereich von 25 - 60 °C beobachtet. Werte für  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E_p$  und  $|I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}|$  in den ionischen Flüssigkeiten [Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] sind vergleichbar mit denen in einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN). Die Diffusionskoeffizienten sind jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner als die in CH<sub>3</sub>CN, was auf die viskose Natur der ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen ist.

## 7.3 Die $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)]^{+/0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V

### 7.3.1 Interpretation typischer CV-Kennwerte der $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)]^{+/0}$ -Redoxreaktion

In diesem Kapitel wird die  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)]^{+/0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V exemplarisch für die beiden ionischen Flüssigkeiten [Bmim][NTf<sub>2</sub>] und [Bmim][BF<sub>4</sub>] interpretiert. In beiden Fällen wurden Messreihen bei 25 °C durchgeführt, wobei die Vorschubgeschwindigkeit zwischen 10 - 500 mV s<sup>-1</sup> variiert wurde. In allen Fällen wurde Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M) als Referenzelektrode

verwendet und die Potentiale gegen diese angegeben. Die entsprechenden cyclischen Voltammogramme wurden mit  $E_1 = E_2 = -1.0$  V und  $E_{sp} = -2.0$  V aufgenommen. Die Messungen fanden unter  $iR$ -Kompensation statt.

Die Ti-6Al-4V-Elektroden wurden vor jeder Messung sorgfältig poliert. Schon im Vorfeld der durchgeführten Versuche wurde aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit Ti-6Al-4V in wässrigen Elektrolyten angenommen, dass an einem derartigen Substrat zu komplexeren elektrochemischen Reaktionen kommen wird, als an inerten Elektrodenmaterialien. Es wurde dabei nicht außer Acht gelassen dass die Legierungsbestandteile Vanadium und Aluminium Einfluss auf das Verhalten dieses Substrats nehmen. Der Einfachheit halber wurde der Legierungshauptbestandteil Titan (90 Gew.-%) für das grundsätzliche Substratverhalten verantwortlich gemacht. Dies geschah im Einklang mit den Forschungsergebnissen von BACHMANN [176], der anhand cyclischer Voltammetrie zeigte, dass ab 32 Gew.-% Titan in einer V-Ti-Legierung alle voltammetrischen Werte denen von reinem Titan gleichen.

Im Vergleich zu den kleineren GC- und Pt-Elektroden ( $0.126 \text{ cm}^2$ ) wurden hier Ti-6Al-4V-Scheiben mit  $1 \text{ cm}^2$  Fläche verwendet. Dies bot den Vorteil, dass sich die Referenz einfacher an dieser Oberfläche positionieren ließ. Nachteilig wirkte sich aus, dass somit RDE-Experimente schwierig durchzuführen waren, da der Elektrolyt durch den größeren Elektrodentyp bei Rotationsgeschwindigkeiten ab 1000 rpm turbulent durchmischt wurde. Die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ -Konzentration betrug in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  6.7 mM und in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  6.4 mM.

Die experimentell erhaltenen Werte von  $E_p^{\text{red}}$ ,  $I_p^{\text{red}}$  und  $I_p^{\text{ox}}$  sowie die daraus berechneten  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E_p$  und  $|i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}|$  sind in den Tabellen 7.19 und 7.20 zusammengefasst. Die Messkurven der beiden Serien sind in den Abbildungen 7.16a und 7.17a dargestellt. Diese Ergebnisse wurden mit derselben Berechnungs- und Verfahrensweise wie in Kapitel 7.2 beschrieben, erhalten. Die Kenndaten werden an dieser Stelle interpretiert und mit jenen der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion an GC und Pt verglichen.

**$E_{1/2}$**  Das gemittelte Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  für  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  lag bei  $-1519 \pm 7$  mV, jenes in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  bei  $-1538 \pm 3$  mV respektive  $-1482$  mV und  $-1513$  mV der gleichen Reaktion an GC, was einen Potentialdrift von 19 bzw. 25 mV zu negativeren Werten ergibt. Trotz kleiner Schwankungen werden die Halbstufenpotentiale als konstant über jede einzelne Messreihe gewertet.

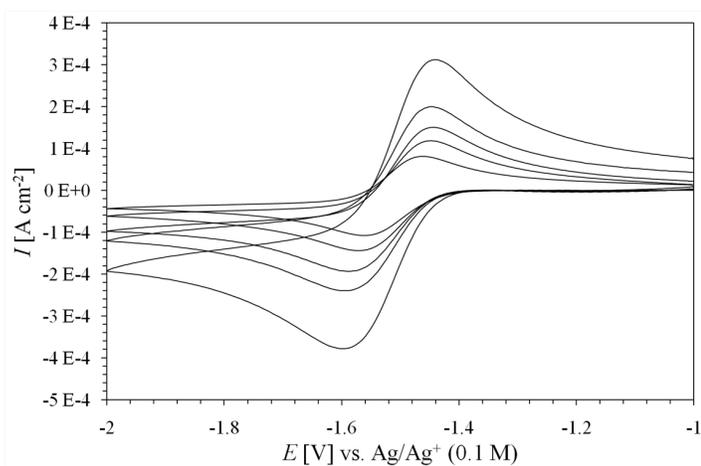
**$\Delta E_p$**  Die Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$  entsprachen nicht denen eines reversiblen Prozesses. Schon bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten lagen sie, trotz größtmöglicher  $iR$ -Kompensation, mit 100 mV bzw. 102 mV ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) deutlich über dem Wert für eine reversible Reaktion (58 mV). Außerdem wuchs diese Differenz mit größer werdender Vorschubgeschwindigkeit an. Der direkte Vergleich des  $\Delta E_p$ -Anstiegs in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  zwischen Ti-6Al-4V und GC ist in Abbildung 7.18 dargestellt.

**$i_p^{\text{red}}$  und  $i_p^{\text{ox}}$**  Die Auftragung der Peakstromdichten  $I_p^{\text{red}}$  und  $I_p^{\text{ox}}$  gegen  $\sqrt{v}$  ergab, zumindest für Vorschubgeschwindigkeiten bis maximal  $500 \text{ mV s}^{-1}$ , einen linearen Zusammenhang (Abbildungen 7.16b und 7.17b).

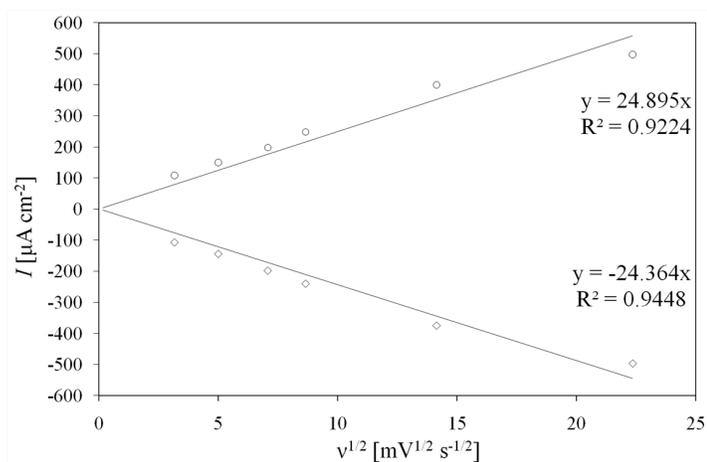
**$|i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}}|$**  Die nach NICHOLSON (Gleichung 7.5) berechneten und gemittelten Peakstromverhältnisse lagen mit  $(1.09 \pm 0.05)$  und  $(1.10 \pm 0.1)$  bei  $\approx 1$ .

**Tabelle 7.19:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von  $[(\text{Co}(\text{Cp})_2)^{+0}]$   $c = 6.7 \text{ mM}$  an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $
10	-1563	100	-1513	-107	108	1.0
25	-1572	124	-1510	-144	150	1.1
50	-1589	142	-1518	-198	198	1.1
75	-1600	150	-1525	-240	248	1.1
200	-1599	157	-1521	-375	400	1.0
500	-1642	228	-1528	-497	497	1.2
<b>MW</b>	<b>-1594</b>		<b>-1519</b>			<b>1.1</b>
$\sigma$	<b>30</b>		<b>7</b>			<b>0.05</b>



(a)

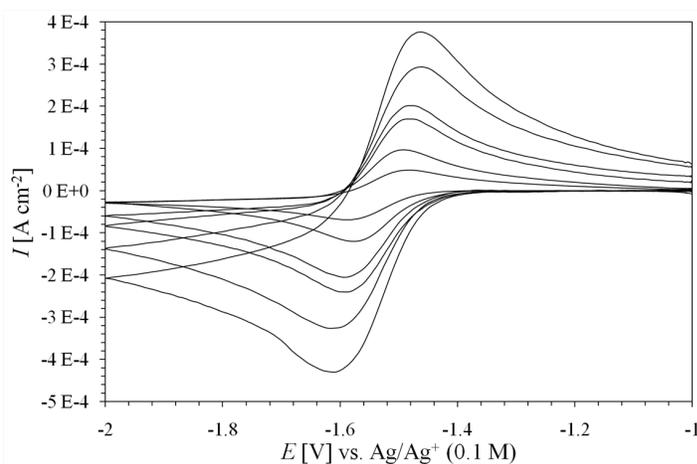


(b)

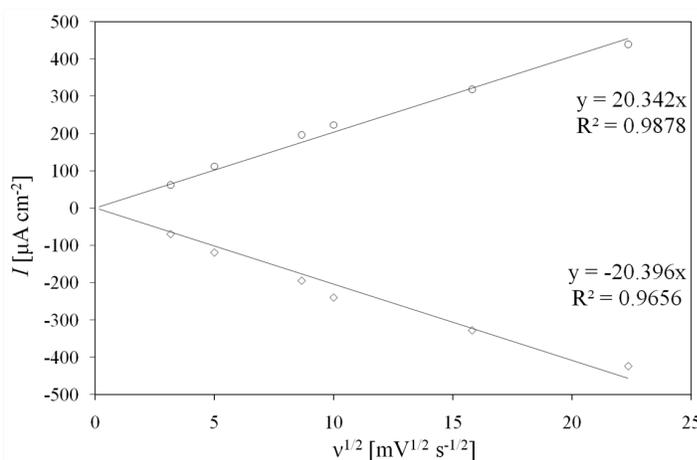
**Abbildung 7.16:** (a) Cyclische Voltammogramme der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion  $c = 6.7 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  an Ti-6Al-4V, 1. Durchlauf,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v = 10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit

**Tabelle 7.20:** Auswertung des 1-e<sup>-</sup>-Redoxprozesses von [(Co(Cp)<sub>2</sub>)<sup>+ / 0</sup>] *c* = 6.4 mM an Ti-6Al-4V in [Bmim][BF<sub>4</sub>], *T* = 25 °C

<i>v</i> /mV s <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /mV	Δ <i>E</i> <sub>p</sub> /mV	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /mV	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> /μA cm <sup>-2</sup>	<i>I</i> <sub>p</sub> <sup>ox</sup> / <i>I</i> <sub>p</sub> <sup>red</sup>
10	-1588	102	-1537	-70	62	1.00
25	-1575	82	-1534	-119	112	1.00
75	-1592	105	-1540	-195	196	1.08
100	-1590	107	-1537	-240	223	1.09
250	-1617	148	-1543	-328	318	1.19
500	-1610	172	-1539	-424	439	1.20
<b>MW</b>	<b>-1595</b>		<b>-1538</b>			<b>1.1</b>
<b>σ</b>	<b>15</b>		<b>3</b>			<b>0.1</b>

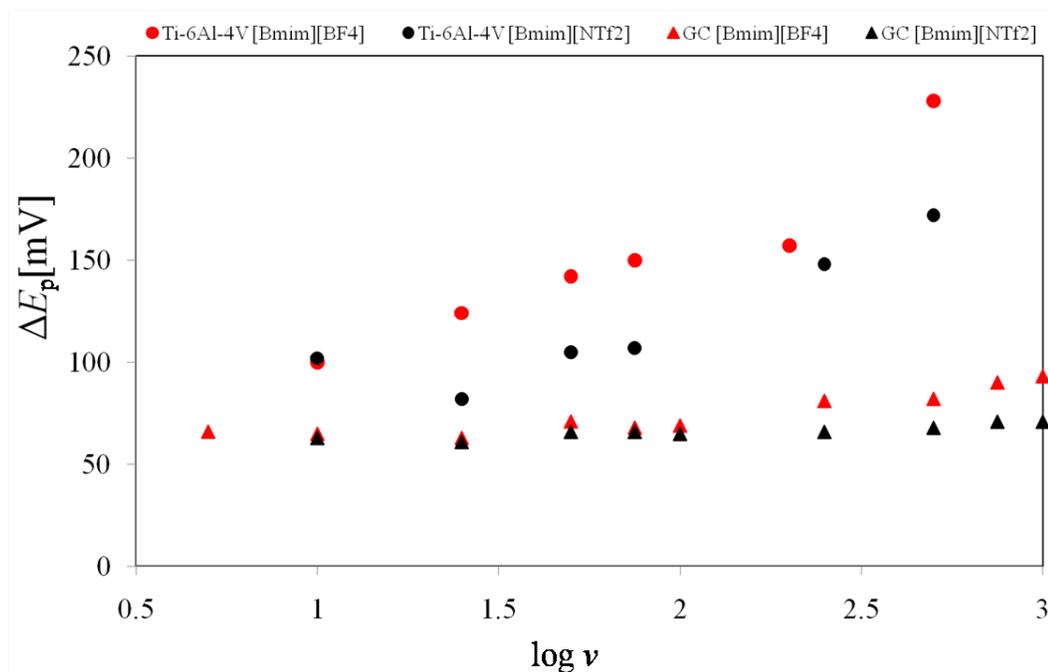


(a)



(b)

**Abbildung 7.17:** (a) Cyclische Voltammogramme der [(Co(Cp)<sub>2</sub>)<sup>+ / 0</sup>]-Redoxreaktion *c* = 6.7 mM in [Bmim][BF<sub>4</sub>] an Ti-6Al-4V, 1. Durchlauf, *T* = 25 °C, *v* = 10 - 500 mV s<sup>-1</sup>, (b) Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit



**Abbildung 7.18:** Abhängigkeit von  $\Delta E_p$  der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion von der Vorschubgeschwindigkeit an Ti-6Al-4V und GC, in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$

## Ergebnis

Nach Auswertung der einzelnen Messgrößen der experimentellen CV-Reihen wird für den  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Prozess an Ti-6Al-4V auf eine quasi-reversible, vom Ti-6Al-4V-Substrat abhängige Reaktion geschlossen. Bei quasi-reversiblen Ladungsaustausch liegen die Geschwindigkeiten von Diffusion und Durchtrittsreaktion in vergleichbarer Größenordnung. Beide Prozesse nehmen gleichermaßen Einfluss auf die Reaktionskinetik. Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ähnelt die Kurve mehr dem Diagramm bei reversiblen Elektronenübergang, während eine Erhöhung des Spannungsvorschubs zu irreversiblen Verhalten führt. Ab einer Vorschubgeschwindigkeit von  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  ließen sich etwa für dieses System keine Peaks mehr im Scanbereich von  $-1$  bis  $-2 \text{ V}$  bestimmen, da die Peakpotentialdifferenz immer drastischer Anstieg. Deshalb können keine konstanten Kriterien, wie in den beiden zuerst besprochenen Fällen (GC und Pt), angegeben werden, sondern lediglich Änderungsbereiche.

Es bietet sich die Möglichkeit, die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion, mit Bedacht bei der Wahl der Vorschubgeschwindigkeit, als Redoxsonde für die Beschreibung des Zustands der Ti-6Al-4V-Oberfläche zu nutzen. Anhand der Peakform des Reduktionsprozesses bzw. deren Übergang von quasi-reversibel zu irreversibel, kann man zumindest qualitativ auf den Oberflächenzustand schließen. Ist dieser aktiviert, wird ein definierbares Peakpaar erkennbar sein. Ist dieser jedoch durch eine nichtleitende Titanoxidschicht oder einen Adsorptionsprozess durch den Elektrolyten oder eine in der Lösung enthaltene Spezies passiviert, so wird die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion in einem größeren Grad gehemmt oder sogar ganz verhindert werden und ein stark verzerrter oder gar kein Reduktionspeak erkennbar sein.

### 7.3.2 Variation des Potentialbereichs

Aus den in Kapitel 7.3.1 erhaltenen Ergebnissen und dem Vorwissen über die starke Reaktionsfähigkeit von Titan gegenüber oxidierenden Medien lässt sich die Vermutung aufstellen, dass an diesem Substrat auch in nichtwässrigen Lösungen Oberflächenreaktionen stattfinden. Der Wassergehalt ist mit durchschnittlich 20-30 ppm in den vorliegenden voltammetrischen Messungen sehr gering, Wasser kann aber dennoch mit Ti-6Al-4V reagieren. Das Reaktionsvermögen der ionischen Flüssigkeiten an einer Ti-6Al-4V-Oberfläche ist nicht bekannt. Es wurden cyclovoltammetrische Messungen entlang unterschiedlicher Potentialbereiche durchgeführt.

Es wurden jeweils drei Scans hintereinander mit der Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  und bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , an einer frisch polierten Ti-6Al-4V-Scheibe in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  aufgenommen, welche immer bei  $-1.1 \text{ V}$  in kathodische Richtung starteten. Somit konnte der 1. Scan der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion, welcher dem zuvor beschriebenen quasi-reversiblen Redoxprozess der polierten Ti-6Al-4V-Oberfläche entspricht, mit eventuell auftretenden Veränderungen des Peakpaars verglichen werden.

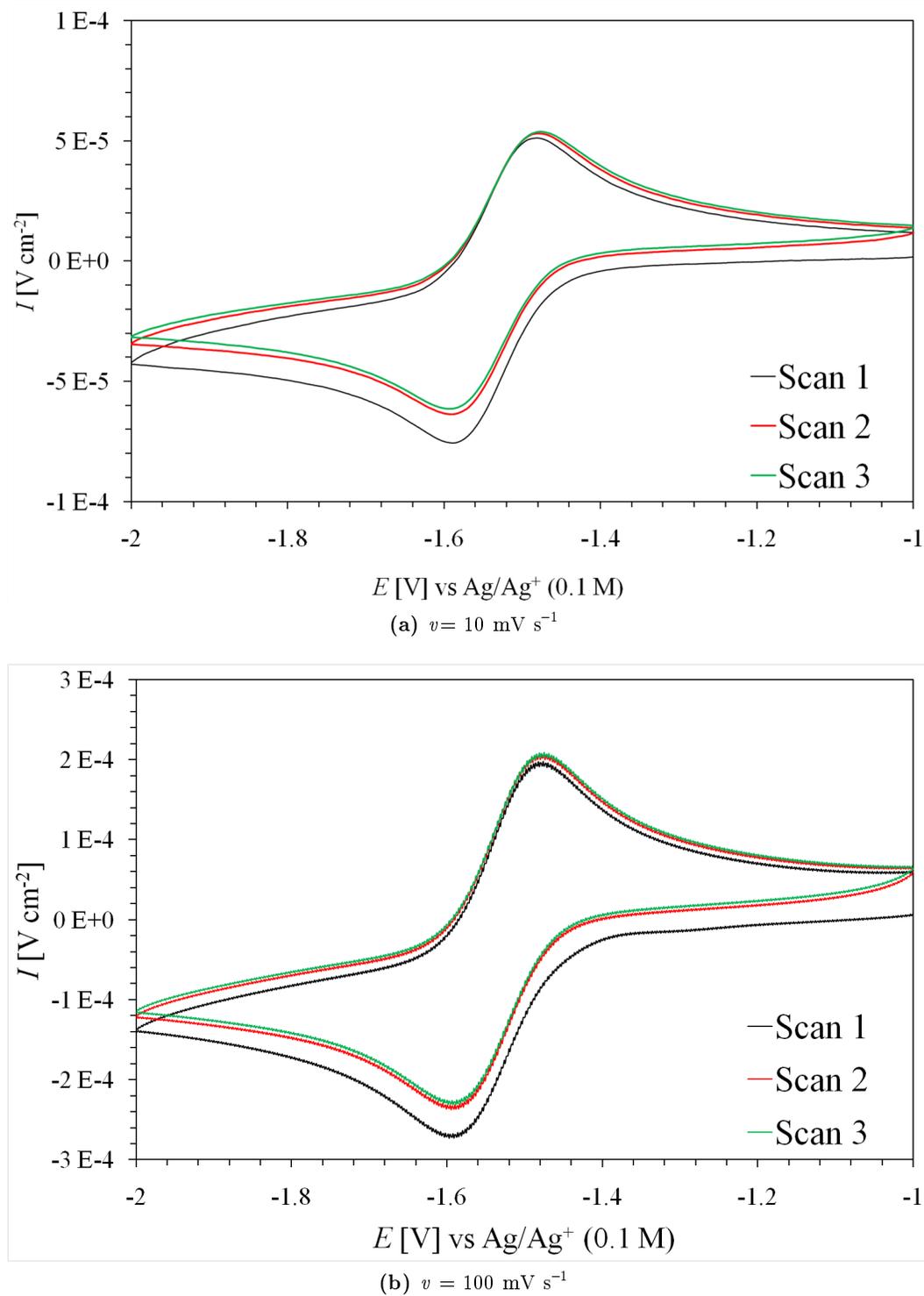
Eine mögliche Veränderung von quasi-reversiblen zu irreversiblen Redoxverhalten von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  würde auf eine Passivierung der Ti-6Al-4V-Oberfläche hindeuten. Versuche, welche diese Fragestellung klären sollten, wurden am Beispiel von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  ( $c = 6.4 \text{ mM}$ ) in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  ausgeführt und interpretiert. Dabei sollten vor allem eine eventuelle Peakpotentialverschiebung mit einhergehender veränderter Peakpotentialdifferenz bzw. die Form des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Paars Informationen liefern.

#### 7.3.2.1 Stabilität im Bereich der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$

$$E_1 = -1 \text{ V und } E_{\text{sp}} = -2 \text{ V}$$

In der bisherigen Experimenten zur  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V (Kapitel 7.3.1) wurde jeweils nur ein einzelner Potentialdurchlauf, der die Redoxreaktion eng eingrenzte, gefahren und dieser interpretiert. Nun wurde im ersten Versuch ein derartiger Scan dreimal hintereinander mit  $E_1 = -1 \text{ V}$  und  $E_{\text{sp}} = -2 \text{ V}$  durchgeführt.

Zwischen den einzelnen Durchläufen war keine Verschiebung der Peakpotentiale  $E_{\text{p}}^{\text{red}}$  und  $E_{\text{p}}^{\text{ox}}$  merkbar ( $\Delta E_{\text{p}}$  bei  $10 \text{ mV s}^{-1} = 100 \text{ mV}$ ;  $\Delta E_{\text{p}}$  bei  $100 \text{ mV s}^{-1} = 104 \text{ mV}$ ) (Abbildung 7.19). Dies zeigte, dass in diesem Potentialbereich, der relativ weit im Kathodischen des elektrochemischen Potentialfensters der hier betrachteten ionischen Flüssigkeiten lag, keine Oberflächenbelegung bzw. Oxidation der Substratoberfläche stattfand, welche die Redoxreaktion hemmte. Von dieser Erkenntnis ausgehend wurden Versuche mit erweiterten Scanbereichen in anodische und kathodische Richtung durchgeführt.



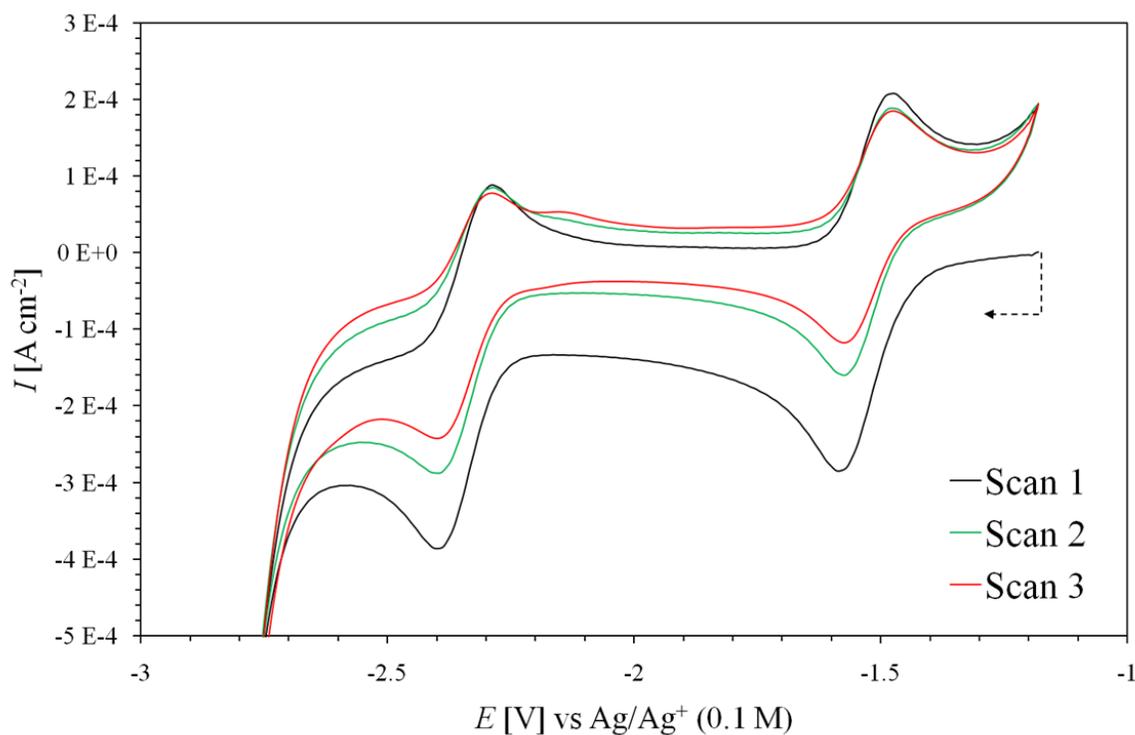
**Abbildung 7.19:** Überlagerte cyclische Voltammogramme der Scans 1 - 3 der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0-$  Redoxreaktion  $c = 6.4 \text{ mM}$  an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  im Scanbereich mit  $E_1 = -1.0 \text{ V}$  und  $E_{\text{sp}} = -2.0 \text{ V}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

## 7.3.2.2 Kathodische Stabilität

$$E_1 = -1.1 \text{ V und } E_{\text{sp}} = -2.8 \text{ V}$$

Im zweiten Versuch dieser Messreihe lag der Umkehrpunkt der Potentialdurchläufe bei  $-2.8 \text{ V}$ , was dem kathodischen Limit von Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  entsprach und an dem der kathodische Strom stark anstieg (Abbildung 7.20). In diesem Scanbereich lagen beide Redoxprozesse des Cobaltoceniums. Deren Peakpotentiale und Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$  sind in Tabelle 7.21 zusammengefasst.  $\Delta E_p$  liegt mit  $95 \text{ mV}$  (1. Scan) und  $88 \text{ mV}$  (2. und 3. Scan) im Einklang mit der zuvor ausgeführten Messung ( $104 \text{ mV}$ ), bzw. sogar bei reversibleren Werten.

Der Unterschied zwischen den Werten der Scans 1 bis 3 wird als minimal und vernachlässigbar betrachtet. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die kathodische Zersetzung des Elektrolyten, welche bei dem durchfahrenen Potential erreicht wird, keine Reaktion bzw. Passivierungsreaktion mit dem Ti-6Al-4V-Substrat hervorruft.



**Abbildung 7.20:** Überlagerte cyclische Voltammogramme der Scans 1 bis 3 der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ -Reduktion an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  im Scanbereich mit  $E_1 = -1.1 \text{ V}$  und  $E_{\text{sp}} = -3 \text{ V}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tabelle 7.21:** Peakpotentiale  $E_p$  und Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  der Redoxreaktionen aus Abbildung 7.20 ( $E_1 = -1.1$  V und  $E_{sp} = -2.8$  V)

		$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/-}$
<b>1. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.584	-2.388
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.489	-2.291
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.095	0.097
<b>2. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.573	-2.399
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.482	-2.289
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.088	0.110
<b>3. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.571	-2.401
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.483	-2.287
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.088	0.114

### 7.3.2.3 Anodische Stabilität

Es wurde am polierten Substrat, stets ausgehend von  $-1.1$  V im ersten von 3 Scans, die  $(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion, aufgenommen und bei  $-2.2$  V die Scanrichtung umgekehrt. Das 2. Umkehrpotential  $E_{sp,2}$  am anodischen Limit, wurde variiert. Die Lage der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Peakpotentiale  $E_p$  und deren Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  im jeweiligen Scans bei den drei unterschiedlichen Umkehrpotentialen  $0$  V,  $+3$  V und  $+4.5$  V gegen die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Referenzelektrode wurden in Tabelle 7.22 zusammengefasst und im Folgenden interpretiert.

**Tabelle 7.22:** Die Peakpotentiale  $E_p$  und Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$  der Redoxreaktionen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  in den Abbildungen 7.21a-c

	anodisches Limit:	0 V	3.0 V	4.5 V
<b>1. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.577	-1.598	-1.569
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.496	-1.468	-1.485
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.081	0.070	0.084
<b>2. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.686	> 2	> 2
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.430	-1.219	-0.786
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.256	> 0.8	> 1.2
<b>3. Scan</b>	$E_p^{\text{red}} / \text{V}$	-1.699	-1.803	> 2
	$E_p^{\text{ox}} / \text{V}$	-1.419	-1.342	-1.195
	$\Delta E_p / \text{V}$	0.280	0.461	> 0.8

Der Kurvenverlauf der in den drei Abbildungen 7.21a-c dargestellten cyclischen Voltammogramme kann folgendermaßen beschrieben werden:

**Abbildung 7.21a:  $E_1 = -1.1 \text{ V}$ ,  $E_{\text{sp},1} = -2.2 \text{ V}$  und  $E_{\text{sp},2} = 0 \text{ V}$**

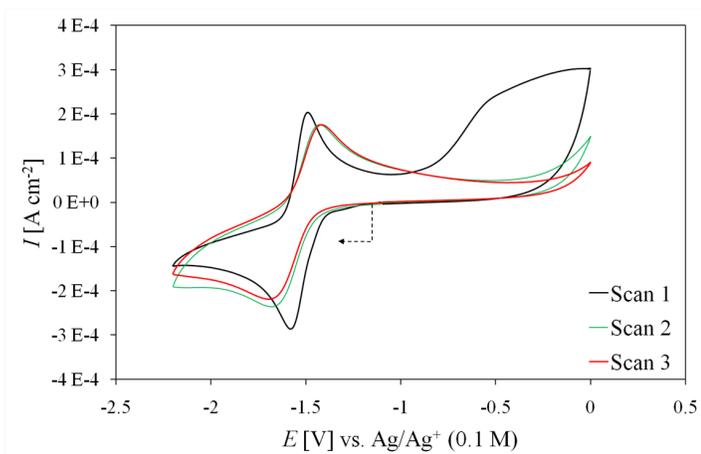
Nach Durchlaufen des quasi-reversiblen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ -Prozesses ( $\Delta E_p = 81 \text{ mV}$ ) kam es im 1. anodischen Durchlauf bei ungefähr  $-1.0 \text{ V}$  zu einem Stromanstieg, der zuerst schwach war und ab  $-0.5 \text{ V}$  stärker zunahm (Abbildung 7.21a). Beim 2. Umkehrpotential  $E_{\text{sp},2}$  bei  $0 \text{ V}$ , erreichte der Strom in dieser Messung sein Maximum. Dieser Stromanstieg wurde an GC und Pt nie beobachtet und wird einem Passivierungsprozess des Ti-6Al-4V mit einem Bestandteil des Elektrolyten zugeordnet. Eine Möglichkeit wäre hier die Oxidation des  $\text{Ti}^0$  sowie dessen unvollständige Solvatisierung und die gleichzeitige Anlagerung von Elektrolytanionen, im vorliegenden Fall des  $\text{BF}_4^-$ , an die Substratoberfläche.

Beim Rücklauf in kathodische Richtung floss kein Strom bis zum Erreichen des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ -Reduktionsprozesses. Es fand folglich keine korrelierende, reduktive Rückreaktion statt. Die Aufnahme des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ -Redoxprozesses im 2. Scan zeigte eine deutliche Verschiebung der Peakpotentiale und eine wesentlich größere Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  von nunmehr  $256 \text{ mV}$ . Dies bestätigte die Vermutung, dass das Substrat durch Oberflächenprozesse soweit blockiert wurde, dass sich dies mit einer Hemmung auf Redoxreaktionen auswirkt. Wurde nun, beim erneuten Durchlauf in anodische Richtung, das Potential erreicht, bei welchem zuvor die Oxidation des Titans stattgefunden hatte, so floss hier nun kein Strom mehr. Das zeigte, dass die im ersten Durchlauf gebildete Passivschicht durch Reduktion nicht wieder aufgelöst worden war. Der 3. Scan gleicht großteils dem vorangegangenen.

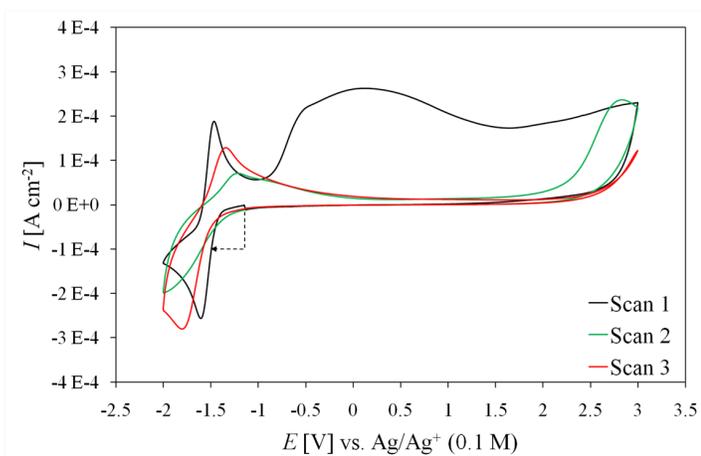
**Abbildung 7.21b:  $E_1 = -1.1 \text{ V}$ ,  $E_{\text{sp},1} = -2.2 \text{ V}$  und  $E_{\text{sp},2} = +3 \text{ V}$**

Das 2. Umkehrpotential  $E_{\text{sp},2}$  wurde um  $+3 \text{ V}$  geändert (Abbildung 7.21b). Der erste Scan dieser CV-Serie begann gleich wie im Vorversuch beschrieben. Nach Erreichen von  $0 \text{ V}$ , dem Potential, an dem vorhin die Reaktion umgekehrt wurde, stieg der Strom noch etwas an und erreichte seinen maximalen Wert bei etwa  $+0.2 \text{ V}$ . Es folgte das Absinken des Stroms zu einem Minimum bei etwa  $+1.6 \text{ V}$  und wieder leichte Stromerhöhung bis zum Umkehrpotential  $E_{\text{sp},2}$ . In diesem Potentialbereich erfolgte die Oxidation zu Ti-Ionen zusammen mit unvollständiger Solvatisierung durch den Elektrolyt. Beim Scan in kathodische Richtung fand kein Stromfluss und somit keine Reduktion statt.

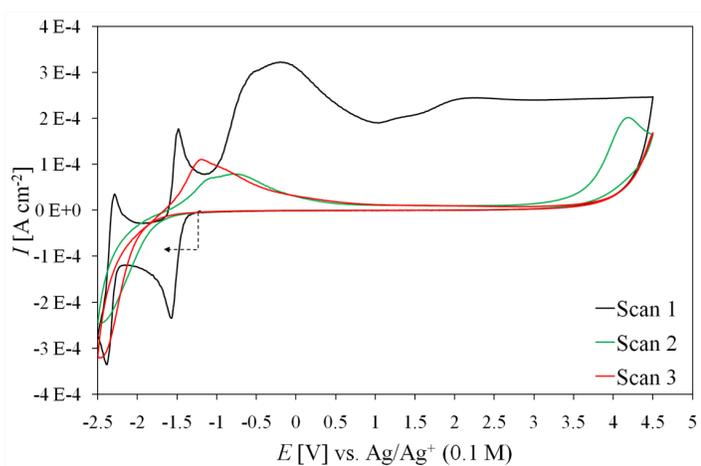
Der Durchlauf des 2. Oxidationsprozesses war weitgehend mit dem des Vorversuchs vergleichbar: die Aufnahme des  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ -Redoxprozesses im 2. Scan zeigte eine deutliche Verschiebung der Peakpotentiale und eine wesentlich größere Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  von nunmehr  $> 800 \text{ mV}$  mit eindeutig irreversiblen Verhalten. An Stelle eines anodischen Oxidationsprozesses floss kein Strom in Folge einer Hemmung der Redoxaktivität der Substratoberfläche. Der 3. Durchlauf ähnelte dem vorangegangenen und zeigt das irreversible Verhalten des Redoxprozesses.



(a)  $E_1 = -1.1$  V,  $E_2 = -2.2$  V und  $E_{sp} = 0$  V



(b)  $E_1 = -1.1$  V,  $E_2 = -2.2$  V und  $E_{sp} = 3$  V



(c)  $E_1 = -1.1$  V,  $E_2 = -2.2$  V und  $E_{sp} = 4.5$  V

**Abbildung 7.21:** Überlagerte cyclische Voltammogramme der Scans 1 bis 3 der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  mit unterschiedlich langen Scanbereichen,  $T = 25$  °C,  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>

**Abbildung 7.21c:  $E_1 = -1.1$  V,  $E_{sp,1} = -2.2$  V und  $E_{sp,2} = +4.5$  V**

Der erste Scan dieser CV-Serie begann gleich wie im Vorversuch beschrieben (Abbildung 7.21c). Das Umkehrpotential  $E_{sp,2}$  wurde auf +4.5 V verändert. Nach Erreichen von +3 V, dem Potential, wo zuvor der Umkehrpunkt lag, blieb der anodische Strom weiter bis +4.5 V konstant. Der restliche Verlauf der Scans war ähnlich dem vorangegangenen Versuch. Der Unterschied lag darin, dass die  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion im 2. und 3. Scan deutlich irreversibel ablief ( $\Delta E_p > 1.2$  V bzw.  $> 0.8$  V) (vgl. Tabelle 7.21).

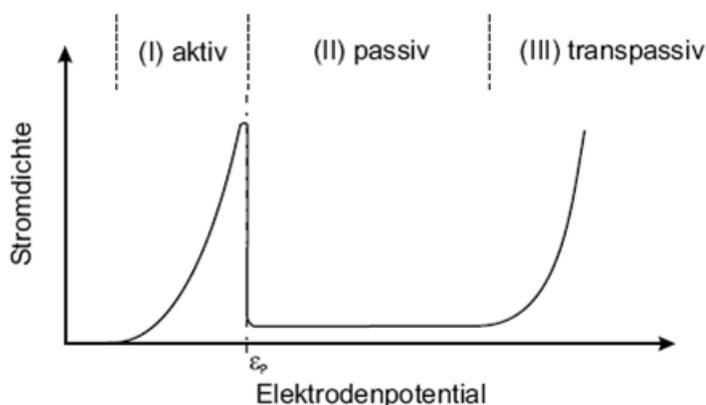
**Exkurs zur Theorie von Passivierungsvorgängen in wässrigen Elektrolyten**

Elektrochemische Prozesse an Anodenmaterialien unter Abgabe von Elektronen werden im Wesentlichen in drei Gruppen eingeteilt [177, S. 312]:

1. An chemisch inerten Elektronenleitern (z.B. Pt, GC) erfolgt die Entladung von Anionen.
2. Das Elektrodenmaterial geht ohne wesentliche Hemmung unter Abgabe von Elektronen in Lösung, wobei diese anodische Auflösung die Ursache der elektrochemischen Korrosion darstellt.
3. Ein Teil des normalerweise anodisch leicht löslichen Metalls kann passiviert werden, sobald es sich mit einer schützenden Oxidschicht bedeckt. Der chemische Vorgang der Passivierung kommt rasch zum Erliegen, weil das in Form eines dünnen Films gebildete Oxid, den weiteren Zutritt des Sauerstoffs zum Metall mehr oder weniger stark hemmt.

Unter Passivierung versteht man üblicherweise die Ausbildung einer dünnen, oxidischen Deckschicht auf einem metallischen Substrat. Etwas generalisierter handelt es sich um die spontane Entstehung oder gezielte Erzeugung einer „nichtmetallischen“ Schutzschicht auf einem metallischen Werkstoff, welche die Korrosion des Grundwerkstoffes verhindert oder stark verlangsamt. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalloberfläche ist trotz erheblich positiver Affinität ( $\Delta G < 0$ ) sehr gering. Das Oxidationsmittel muss nicht unbedingt Sauerstoff sein [178, S. 220].

Bei der anodischen Auflösung von Metallen macht man des Öfteren die Beobachtung, dass die Stromdichte bei allmählicher Erhöhung der Überspannung anfangs in normaler Weise zunimmt, nach Erreichen eines bestimmten Polarisationswerts jedoch plötzlich stark absinkt. Diese Erscheinung wird als Passivität der Metalle bezeichnet und ist in Abbildung 7.22 schematisch als Strom-Spannungskurve aufgezeigt [178, S. 220]. Es lassen sich drei charakteristische Bereiche unterscheiden: (I) die aktive Metallauflösung, begrenzt durch das sogenannte FLADE-Potential, (II) die Passivität mit potentialunabhängiger Passivstromdichte und (III)  $\text{O}_2$ -Entwicklung und transpassive Metallauflösung. Die erforderliche Polarisation zur Erzeugung einer Passivschicht kann entweder durch eine äußere Spannungsquelle oder durch ein in der Lösung vorhandenes Redoxsystem hervorgerufen werden.



**Abbildung 7.22:** Schematisches Strom-Spannungs-Diagramm einer passivierenden Elektrode [178, S. 220]

### Passivierungsvorgänge in ionischen Flüssigkeiten

In der Mehrzahl der Publikationen über ILs und elektrochemische Anwendungen steht einerseits die Betrachtung dieser innovativen Elektrolytsysteme im Vordergrund. Andererseits ist meist die Abscheidung von in wässrigen Systemen nicht abscheidbaren bzw. ungewöhnlichen Metallen von Interesse und die Auswahl dafür geeigneter Elektrolytsysteme, passender Abscheideparameter und deren Feineinstellungen (vgl. Kapitel 4.2). In Hinblick drauf, dass es hierzu großen Forschungsbedarf gibt ist es nicht verwunderlich, dass die Wissenschaftler bis jetzt das ebenso komplexe Gebiet der Elektrodenmaterialien weitgehend außer Acht gelassen haben. In den Publikationen zur elektrochemischen Metallabscheidung aus ILs wurden bisher meist inerte und bereits in anderen Elektrolyten gut charakterisierte Elektrodenmaterialien wie Au, Pt und GC verwendet. Nur die wenigsten Publikationen beschäftigten sich mit anderen Materialien, wobei gerade Titanlegierungen und ähnliche Substrate bisher nicht zu den interessierenden zählten. Es lagen keine Unterlagen zu Passivierungsvorgängen in ILs vor.

Mit dem fundamentalen Wissen über Passivierungsvorgängen in wässrigen Elektrolyten und mit den in diesem Kapitel beschriebene CV-Messungen, wird ein Vorschlag zum mechanistischen Ablauf für Anodenreaktionen an Ti-6Al-4V in reinen ILs, hier konkret für [Bmim][BF<sub>4</sub>], gemacht werden.

### Ergebnis

In den vorliegenden Experimenten wurde das [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup>-Redoxpaar, dessen Verhalten bezüglich Reversibilität von der Ti-6Al-4V-Oberflächenpassivierung abhängig ist, als Redoxsonde eingesetzt, um dessen Verhalten beim Durchlauf unterschiedlicher Potentialbereiche zu untersuchen. Ti-6Al-4V zeigte im Vergleich zu Platin und Glaskohlenstoff, bezogen auf die [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup>-Redoxreaktion und die elektrochemische Stabilität, ein sehr unterschiedliches Verhalten. Da sich die an dieser Stelle durchgeführten Experimente zu denen aus Kapitel 7.3.1 ([Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup> in ILs an GC und Pt) nur bezüglich des Elektrodenmaterials unterschieden,

wurden Unterschiede in den voltammetrischen Messungen auf Reaktionen von Ti-6Al-4V mit dem Elektrolyten bezogen.

Während an inerten Elektrodenmaterialien die elektrochemischen Potentialfenster mit definierten Grenzen, bei denen es infolge der Elektrolytzersetzung zum Stromanstieg kommt, exakt bestimmbar waren, war dies an Ti-6Al-4V nicht möglich. Dieses Substratmaterial, größtenteils bestehend aus dem unedlen Titan, zeigt in cyclischen Voltammogrammen vergleichsweise ähnliches Verhalten wie in wässrigen Lösungen [176]. Im Zuge voltammetrischer Messungen in [Bmim][BF<sub>4</sub>] an einer polierten und dementsprechend aktiven Ti-6Al-4V-Oberfläche kam es bei 1. Durchlauf des anodischen Potentialbereichs zu einem Passivierungsprozess des Substrats, der durch einen Stromanstieg infolge Oxidation des Ti<sup>0</sup> initiiert wird. Das Strommaximum wurde mit  $I = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  bei  $E = -0.2 \text{ V}$  erreicht (die Werte sind der Abbildung 7.21c entnommen). Danach fiel der Strom leicht ab und durchlief ein Minimum von  $I = 0.18 \text{ mA cm}^{-2}$  bei  $E = +1 \text{ V}$ . Es folgte konstant hoher Stromfluss ( $0.23 \text{ mA cm}^{-2}$ ) bis zum Umkehrpotential. Beim Rücklauf in kathodische Richtung floss kein Strom bis zum Erreichen des [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup>-Reduktionsprozesses. Es fand folglich aufgrund der Ausbildung einer passiven Deckschicht keine korrelierende, reduktive Rückreaktion und somit dennoch kein Auflösungsprozess statt.

Es ist anzunehmen, dass die eventuell vorhandenen Spuren von H<sub>2</sub>O (max. 50 ppm), durch elektrolytische Zersetzung und Ausbildung einer Titanoxidschicht, nicht allein für dieses Verhalten verantwortlich sind. Vielmehr scheinen sich Bestandteile des Elektrolyten an der Substratoberfläche anzulagern. Wenn sich infolge der anodischen Oxidation des Substrats Ti<sup>x+</sup>-Ionen bilden, es jedoch nicht zu deren vollständiger Solvatation im Elektrolyten kommt, weist das auf eine folgende Anlagerung der Elektrolytanionen [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> hin, durch welche die Korrosion des Grundwerkstoffs verhindert und redoxaktive Reaktionen an der Oberfläche gehemmt werden. Auf die Art der vorliegenden Bindung bzw. die Dicke der Passivschicht kann aus den vorliegenden Ergebnissen nicht geschlossen werden.

Diese im 1. Durchlauf eines cyclischen Voltammogramms gebildete Passivschicht verhinderte des Weiteren den Stromfluss beim Durchlauf des 2. Scans in dem Potentialbereich, in welchem zuvor die Oxidation des Substrats stattgefunden hatte. Das und die fehlenden korrelierenden Reduktionsströme zeigten, dass sich die im ersten Durchlauf gebildete Passivschicht durch Reduktion nicht wieder auflösen lässt. Beim konkreten Vergleich des [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+ / 0</sup>-Prozesses der cyclischen Voltammogramme fällt auf, dass der anfangs quasi-reversible Prozess bei mehrmaligen Scans umso irreversibleres Verhalten aufwies, je weiter das 2. Umkehrpotential bei positiveren Werten lag.

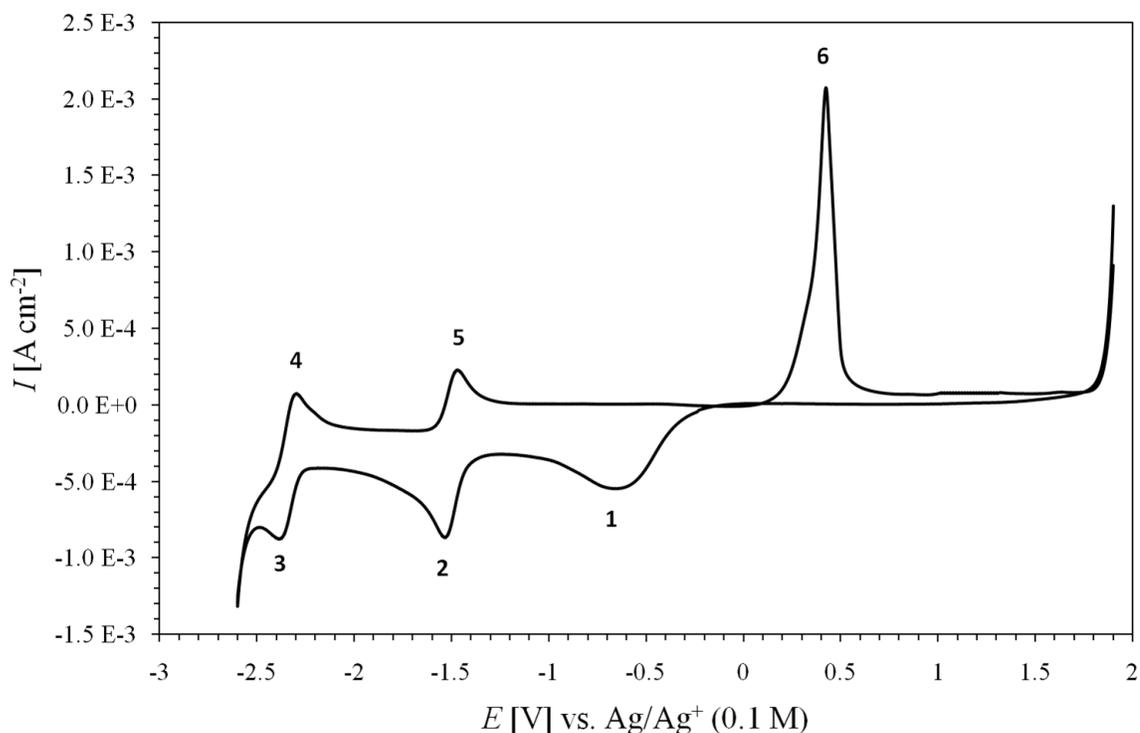
Die Beobachtungen lassen vermuten, dass Redoxreaktionen an Ti-6Al-4V durch Tendenz zur Ausbildung einer Passivschicht gehemmt werden könnten. Besonders bedenkenswert wäre dies für Metallabscheidungen, bei denen unter Umständen keine zufriedenstellende Haftfestigkeit auf dem Substrat erzeugt werden kann. Wie in den hier gezeigten cyclischen Voltammogrammen ersichtlich, kann eine Metallabscheidung ohne anodische Konkurrenzreaktionen nur bei negativeren Potentialen als  $-1.0 \text{ V}$  durchgeführt werden.

Gleichartige Studien in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] zeigten sehr ähnliche Ergebnisse, nur dass in beiden Lösungen der 1. Passivierungsspeak um etwa 0.5 V zu positiverem Potential verschoben war. Für die folgenden Versuche zur Silberabscheidung wurden [Bmim][NTf<sub>2</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] als Elektrolyte ausgewählt.

## 7.4 Silberabscheidungsprozess an Glaskohlenstoff und Platin

In diesem Kapitel wird der elektrochemische Silberabscheidungsprozess in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an GC und Pt interpretiert. Sämtliche cyclischen Voltammogramme wurden bei 25 °C in einer Lösung [Bmim][NTf<sub>2</sub>] inklusive 34 ppm H<sub>2</sub>O mit AgBF<sub>4</sub> (*c* = 20 mM) und [Co(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (*c* = 5 mM) aufgenommen. Es wurde, wenn nicht anders angegeben, der Bereich von +1 bis -1 V mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10 - 1000 mV s<sup>-1</sup> gescannt. Nach jedem gemessenen Cyclus wurden die Elektroden mit einem weichen Polierpad mit [Bmim][NTf<sub>2</sub>] als Schmiermittel ohne zusätzliches Poliermittel gereinigt.

### 7.4.1 Glaskohlenstoff



	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$E_p^{\text{red}}$	-0.625 V	-1.535 V	-2.386 V
	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+ \rightarrow [\text{Co}(\text{Cp})_2]$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2] \rightarrow [\text{Co}(\text{Cp})_2]^-$
	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$E_p^{\text{ox}}$	-2.301 V	-1.471 V	0.423 V
	$[\text{Co}(\text{Cp})_2]^- \rightarrow [\text{Co}(\text{Cp})_2]$	$[\text{Co}(\text{Cp})_2] \rightarrow [\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$

**Abbildung 7.23:** Das elektrochemische Potentialfenster von [Bmim][NTf<sub>2</sub>] inklusive AgBF<sub>4</sub> (*c* = 20 mM) und [Co(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (*c* = 5 mM), *v* = 100 mV s<sup>-1</sup>, *T* = 25 °C, 2. Durchlauf

In Abbildung 7.23 wird das gesamte elektrochemische Potentialfenster von [Bmim][NTf<sub>2</sub>] inklusive AgBF<sub>4</sub> ( $c = 20$  mM) und [Co(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] ( $c = 5$  mM) nach Abzug des Grundstroms gezeigt. Mit einem Wassergehalt von 27 ppm erreichte das Potentialfenster einen Potentialbereich von 4.3 V (−2.5 V bis +1.8 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>(0.1 M)). Dabei sind die Peaks 1 und 6 der Ag-Abscheidung bzw. Auflösung zuzuordnen, die Peakpaare 2/5 bzw. 3/4 dem 1. und 2. Redoxprozess von [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>.

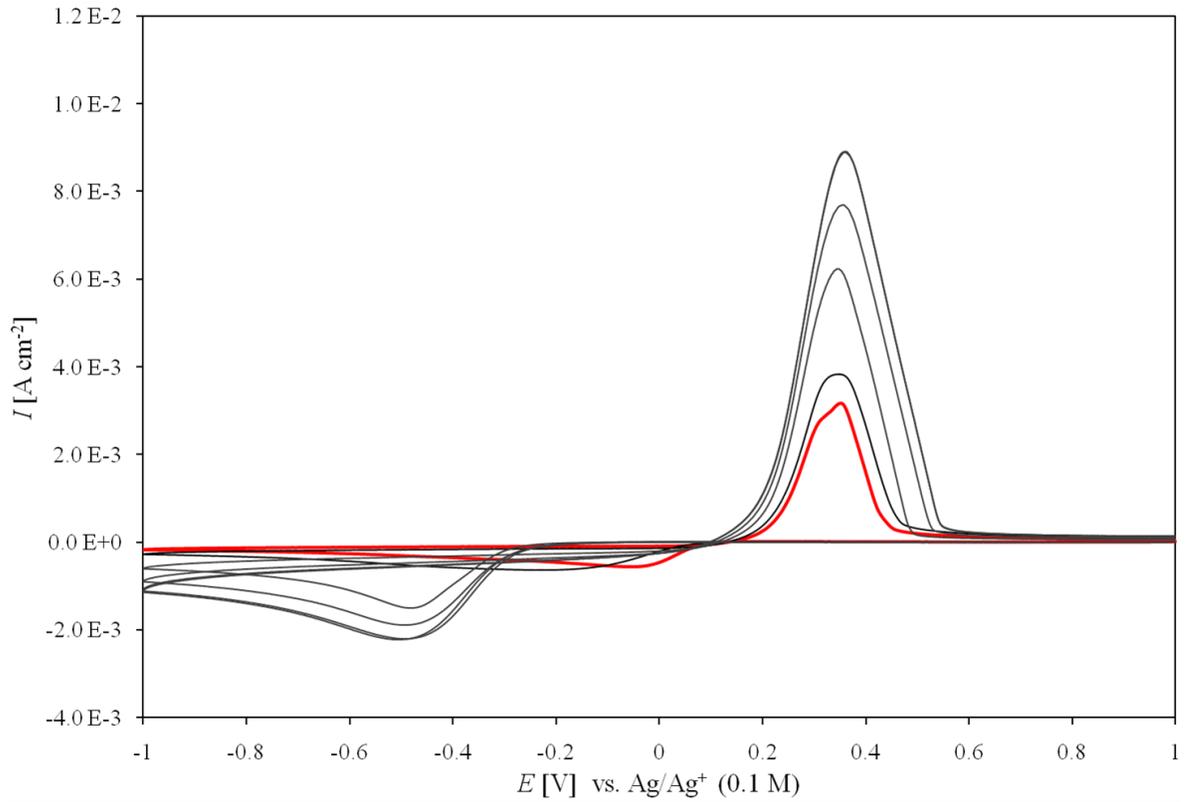
Es wurde zur speziellen Betrachtung der Ag-Abscheidungsprozesse der Bereich von +1 bis −1 V, in dem nur die Ag-Abscheidung- und die Auflösung stattfinden, bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50, 100, 250, 500, 750 und 1000 mV s<sup>−1</sup> gescannt. Die überlagernden cyclischen Voltammogramme sind in Abbildung 7.24 dargestellt und die daraus abgelesenen und im Weiteren berechneten Daten für  $E_p^{\text{red}}$ ,  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $I_p^{\text{ox}}$ ,  $I_p^{\text{red}}$ ,  $\Delta E_p$ ,  $(I_p^{\text{red}}/v^{1/2})$  und  $(Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}})$  in Tabelle 7.23 zusammengefasst.

Die Voltammogramme untereinander besitzen eine ähnliche Form, mit jeweils einem charakteristischen Peak im kathodischen Scan und einen zweiten im anodischen Scan. Das kathodische Peakmaximum zeigt die Silberabscheidung und das korrelierende anodische den Silberauflösungsprozess. Diese erhaltenen Kurvenformen ähneln denen von HE et al. [132] (Ag-Abscheidung auf GC in [Bmim][PF<sub>6</sub>] und [Bmim][BF<sub>4</sub>]) und Rogers et al. [179] (Ag-Abscheidung auf Pt in [Bmpyrr][NTf<sub>2</sub>]).

Betrachtet man das cyclische Voltammogramm bei  $v = 50$  mV s<sup>−1</sup> (rotes Voltammogramm in Abbildung 7.24), erkennt man einen breiten Reduktionspeak bei ca. −0.053 V und einen scharfen Oxidationspeak bei ca. 0.352 V. Die Kurvenform entspricht einem typischen Abscheidungsprozess, in diesem Fall Ag, gefolgt von der Auflösung des Metalls beim Scan in anodische Richtung. Die Reduktion von Ag(I) in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an Glaskohlenstoff erfolgt über einen Nukleationsprozess, was durch die Nukleationsschleife im cyclischen Voltammogramm ersichtlich ist.

Vergleicht man die cyclischen Voltammogramme miteinander, die bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen wurden, so ist auffällig, dass mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit das Potential des Abscheidungspeaks  $E_p^{\text{red}}$  zu negativeren Werten driftete, der fast symmetrische Strippingpeak aber konstant beim selben Potential blieb.

Das Verhältnis der elektrischen Ladungen ( $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ ), welche durch Integration und Summierung sämtlicher kathodischer und anodischer Teilprozesse der cyclischen Voltammogramme erhalten wurde, war für alle Kurven in messbaren Grenzen immer das gleiche ( $MW(Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}) = 0.94 \pm 0.02$ ). Es zeigt, dass im durchlaufenen Potentialbereich neben der Ag-Abscheidereaktion keine anderen redoxaktiven Reaktionen stattfanden. Das Verhältnis  $(I_p^{\text{red}}/v^{1/2})$  ist mit einem Mittelwert von  $(-2.2 \pm 0.3 \text{ mA s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2})$  über die Reihe der verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten konstant und kann als Kriterium für eine reversible Reaktion verwendet werden.



**Abbildung 7.24:**  $\text{AgBF}_4$   $c = 20 \text{ mM}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ : Abscheidung und Stripping an GC

**Tabelle 7.23:** Experimentelle Daten zu Abbildung 7.24: Ag-Abscheidung und Stripping an GC in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$

$\nu$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_{\text{red}}$ /V	$E_{\text{ox}}$ /V	$\Delta E_{\text{p}}$ /V	$I_{\text{p}}^{\text{ox}}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$I_{\text{p}}^{\text{red}}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$I_{\text{p}}^{\text{red}}/\nu^{1/2}$ /mA s <sup>1/2</sup> V <sup>-1/2</sup>	$Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$
50	-0.054	0.352	0.406	3.22	-0.54	-2.4	0.96
100	-0.194	0.349	0.543	3.70	-0.65	-2.1	0.91
250	-0.479	0.344	0.823	6.33	-1.28	-2.6	0.95
500	-0.480	0.357	0.837	7.81	-1.52	-2.1	0.93
750	-0.487	0.359	0.846	9.02	-1.76	-2.0	0.96

Alle Kurven weisen den typischen Crossover zwischen den kathodischen und anodischen Teilkurven auf, der charakteristisch für Keimbildung ist. Zur weiteren Untersuchung der Keimbildung bei der elektrochemischen Abscheidung von Silber auf Glaskohlenstoff, wurden chronoamperometrischen Messungen in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] durchgeführt. Alle chronoamperometrischen Messungen wurden beim Ruhepotential (OCP) gestartet, bei dem noch keine Reduktion der Silberionen auftritt und des Weiteren das Potential in einem Schritt hinreichend weit zu negativen Werten verändert, bei denen nach einer kurzen Einwirkzeit die Keimbildung und der Schichtwachstumsprozess initiiert wurde.

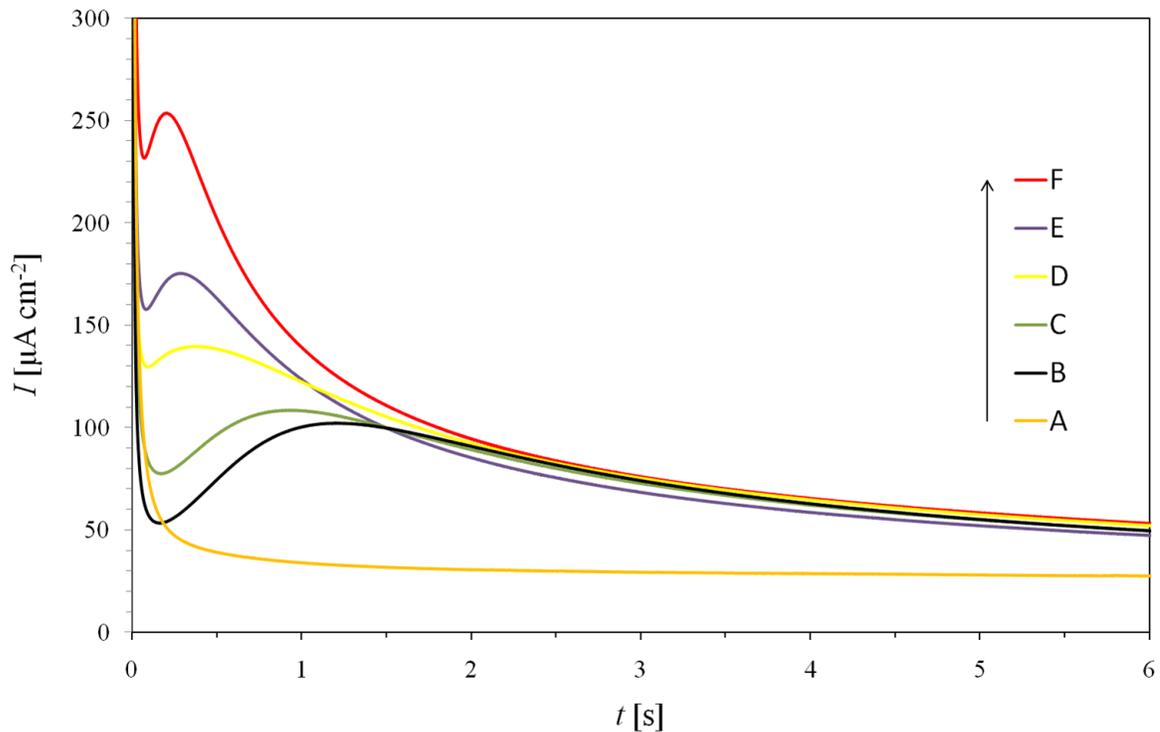
Die Oberfläche der GC-Elektrode wurde durch mechanisches Polieren an einer weichen Polierscheibe mit ionischer Flüssigkeit nach jeder Aufnahme gereinigt. In Abbildung 7.25 wird eine Reihe von experimentellen Stromtransienten mit unterschiedlicher Weite der Potentialsprünge dargestellt. Der Startpunkt der Messungen lag jeweils beim  $OCP = 170 \pm 11$  mV gegen die  $Ag/Ag^+$  (0.1 M)-Referenzelektrode.

Die Transienten weisen jeweils gleiche Form mit charakteristischen und gut definierten Maxima auf (Abbildung 7.25, Tabelle 7.24). Bei höheren Überspannungen waren die Peakstrommaxima  $I_{max}$  stärker definiert und in Richtung kürzerer Zeit  $t_{max}$  verschoben.

Bei Kurve A war der Potentialsprung zu +400 mV noch nicht weit genug um Keimbildung zu initiieren. Die Kurven B-F, bei denen das Sprungpotential soweit bei negativen Werten liegt, dass Keimbildung stattfindet, weisen untereinander eine ähnliche Form mit charakteristischen, gut definierten Peakmaxima auf. Bei höheren Überspannungen ist das Stromdichtemaximum  $I_{max}$  stärker ausgeprägt und verschiebt sich zu kürzeren Zeiten  $t_{max}$ . Für alle Kurven wird innerhalb der ersten Sekundenbruchteile ( $\approx 0.2$  s) schnelles und exponentielles Abklingen des zu Beginn des Sprungs zur Aufladung der elektrischen Doppelschicht benötigten, fließenden Strom beobachtet. Danach folgt ein Stromanstieg, der den Beginn der Keimbildung und das Wachstum der Silberphase kennzeichnet. Dieser sinkt dann, wobei alle Transienten zu einer Kurve zusammenlaufen ( $\approx 2$  s) was auf einen diffusionskontrollierten Prozess schließen lässt.

**Tabelle 7.24:** Daten aus Abbildung 7.25

	OCP /mV	$E_{Sprung}$ /mV	$t_{max}$ /s	$I_{max}$ / $\mu$ A
<b>A</b>	159	-400	-	-
<b>B</b>	173	-500	1.218	102
<b>C</b>	176	-520	0.945	109
<b>D</b>	183	-540	0.375	140
<b>E</b>	183	-560	0.288	175
<b>F</b>	174	-600	0.204	254



**Abbildung 7.25:** Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber an GC in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ . Die Potentialschritte wurden beim OCP initiiert und danach zu negativen Potentialen ( $-0.4$  bis  $-0.6$  V) gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $0.1$  M) gesprungen.

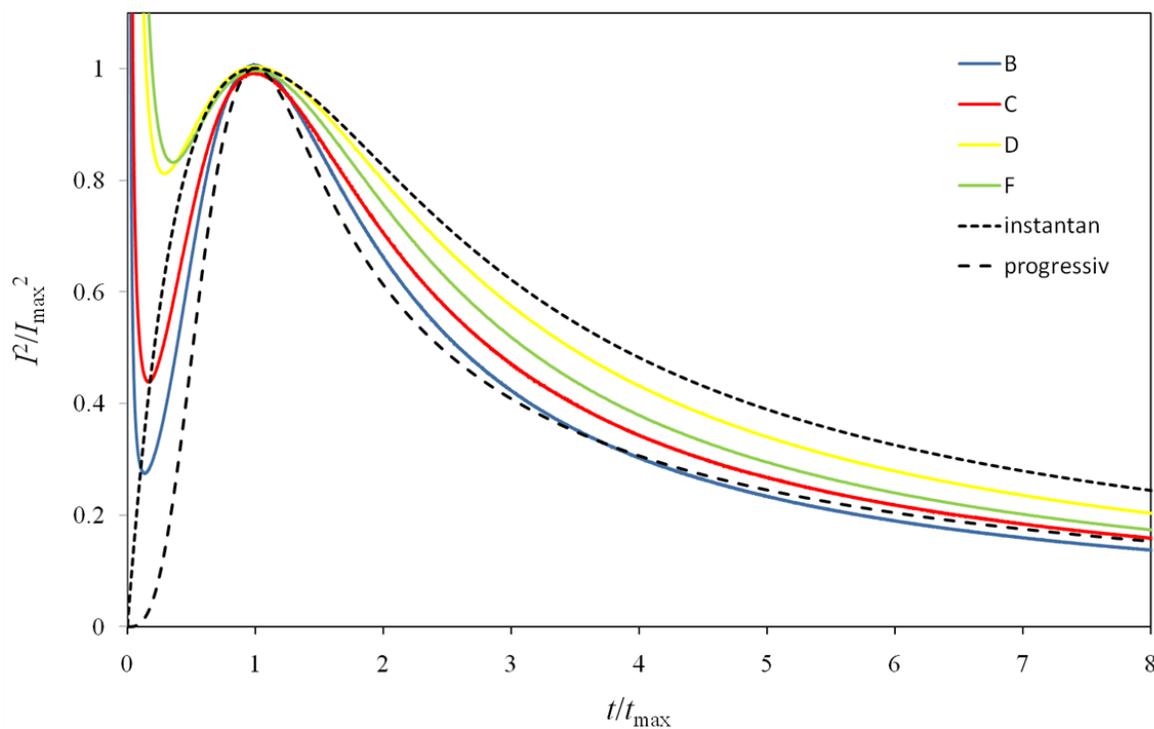
Das für den hier ablaufenden Prozess angenommene theoretische Modell, beruht auf 3D-Keimbildung und Wachstum der elektroaktiven Spezies durch Diffusion [180]. Die Basis hierfür bilden zwei Grenzfälle: die instantane und die progressive Keimbildung. Unter instantaner Nukleation versteht man die Bildung vieler Nukleationskeime, wobei der Strom in einem Potentialsprungexperiment schnell ansteigt. Bei einer progressiven Nukleation werden nur wenige Keime gebildet, an denen das Wachstum stattfindet. Dabei steigt der Nukleationsstrom langsamer an. Eine gute Methode zur Unterscheidung dieser beiden Mechanismen ist es, die dimensionslosen experimentellen Strom-Zeit-Transienten mit den dimensionslosen theoretischen Transienten für jeden Keimbildungsmechanismus zu vergleichen (Abbildung 7.26). Die mathematischen Ausdrücke für diese Modelle sind folgende [132]:

instantane Keimbildung:

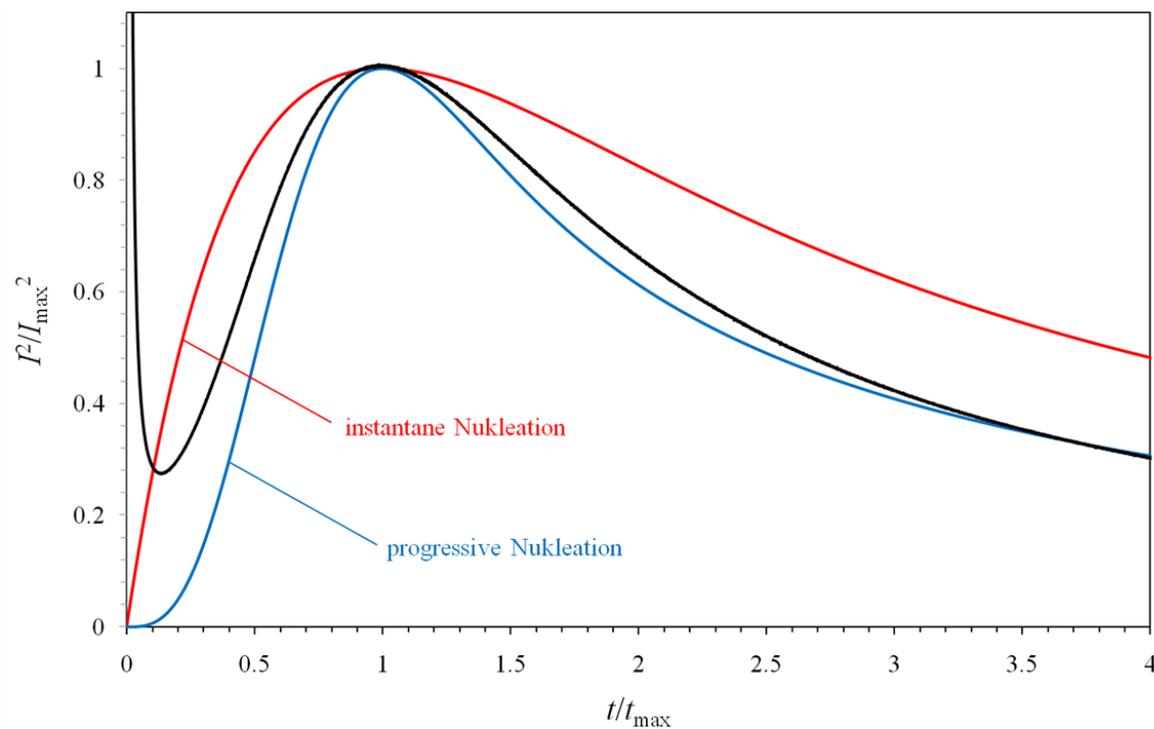
$$I^2/I_{\max}^2 = 1.9542(t_{\max}/t)[1 - \exp(-1.2564t/t_{\max})]^2 \quad (7.15)$$

progressive Keimbildung:

$$I^2/I_{\max}^2 = 1.2254(t_{\max}/t)[1 - \exp(-2.3367t^2/t_{\max}^2)]^2 \quad (7.16)$$



**Abbildung 7.26:** Vergleich der dimensionslosen Strom-Zeit-Transienten der Versuch B, C, D und F im Vergleich zu der theoretischen instantanen und progressiven Nukleation



**Abbildung 7.27:** Vergleich der dimensionslosen Strom-Zeit-Transienten von Versuch B im Vergleich zu der theoretischen instantanen und progressiven Nukleation

In Abbildung 7.26 werden die Kurven B, C, D und F mit den theoretisch berechneten Kurven überlagert dargestellt und in Abbildung 7.27 der Kurvenverlauf der Messung B der Übersicht halber noch einmal einzeln. Der Verlauf der Kurven B, bei der der kleine Potentialsprung inklusive Keimbildung erfolgte, nähert sich stark dem progressiven Verlauf. Mit größeren Potentialsprüngen (Kurven C - F) weisen die Kurven stärker werdende Ähnlichkeit mit der instantanen Keimbildung auf. Die Kurven liegen stets zwischen den beiden Modellen, daher wird für das Keimwachstum ein gemischtes Verhalten dieser beiden angenommen, welches sowohl durch Kinetik als auch durch Diffusion kontrolliert werden kann. Dieses Ergebnis korreliert gut mit den Resultaten von HE et al. [132]. In bisherigen Publikationen zum Nukleationsprozess von Silber an GC aus ILs wurden die in Tabelle 7.25 beschriebenen Ergebnisse erhalten:

**Tabelle 7.25:** Literaturergebnisse zum Nukleationsvorgang der Ag-Abscheidung auf Glaskohlenstoff mittels Chronoamperometrie

		Elektrolyt	Ag-Salz	Nukleationsvorgang
XU	[181]	AlCl <sub>3</sub> -[Emim]Cl		progressiv
HE	[132]	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	AgBF <sub>4</sub>	progressiv
		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	AgBF <sub>4</sub>	progressiv/instantan: gemischtes Verhalten
		KNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	instantan
BOMPAROLA[180]		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	AgBF <sub>4</sub>	progressiv/instantan: gemischtes Verhalten (momentaner Keimbildungsmechanismus mit Wachstum gesteuert durch sowohl Kinetik als auch Diffusion)

## 7.4.2 Platin

Sämtliche cyclischen Voltammogramme wurden bei 25 °C in derselben Lösung wie die Versuche in Kapitel 7.4 aufgenommen ([Bmim][NTf<sub>2</sub>] (34 ppm H<sub>2</sub>O), AgBF<sub>4</sub> (*c* = 20 mM), [Co(Cp)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (*c* = 5.0 mM)). Es wurde der Bereich von +1 bis -1 V bei Vorschubgeschwindigkeiten von 10, 50, 100, 250, 500, 750 und 1000 mV s<sup>-1</sup> gescannt. Die überlagerten cyclischen Voltammogramme sind in Abbildung 7.28 dargestellt und die daraus abgelesenen und im Weiteren berechneten  $E_p^{\text{red}}$ ,  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $I_p^{\text{ox}}$ ,  $I_p^{\text{red}}$ ,  $\Delta E_p$ ,  $(I_p^{\text{red}}/v^{1/2})$  und  $(Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}})$  in Tabelle 7.26 zusammengefasst.

Die Voltammogramme untereinander besitzen eine ähnliche Form, mit jeweils einem charakteristischen Peak der Silberabscheidung im kathodischen Scan und einem zweiten, der Silberauflösung entsprechenden, im anodischen Scan. Diese erhaltenen Kurvenformen ähneln denen von KATAYAMA et al. [182] (Ag-Abscheidung an Pt in [Emim][BF<sub>4</sub>]).

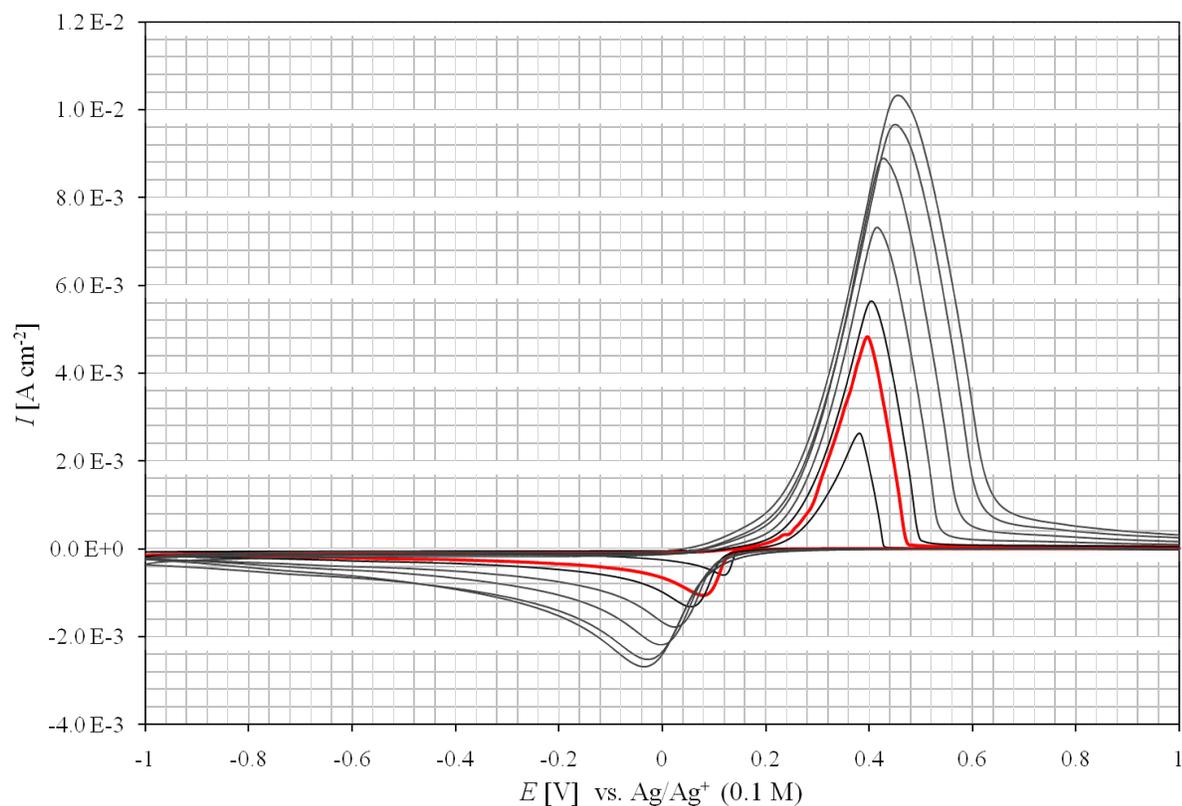


Abbildung 7.28:  $\text{AgBF}_4$  ( $c = 20 \text{ mM}$ ) in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ : Abscheidung und Stripping an Pt

Tabelle 7.26: Experimentelle Daten zu Abbildung 7.28: Ag-Abscheidung und Stripping an Pt in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$

$\nu$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_{\text{red}}$ /V	$E_{\text{ox}}$ /V	$\Delta E_{\text{p}}$ /V	$I_{\text{p}}^{\text{ox}}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$I_{\text{p}}^{\text{red}}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$I_{\text{p}}^{\text{red}}/\nu^{1/2}$ /mA s <sup>1/2</sup> V <sup>-1/2</sup>	$Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$
10	0.119	0.381	0.262	2.92	-0.60	6.0	0.94
50	0.078	0.397	0.319	4.85	-1.02	4.6	0.95
100	0.055	0.404	0.349	5.98	-1.37	4.0	0.95
250	0.025	0.416	0.391	7.36	-1.76	3.5	0.94
500	-0.003	0.429	0.432	8.88	-2.10	3.0	0.97
750	-0.03	0.441	0.471	9.62	-2.41	2.8	0.98
1000	-0.036	0.456	0.492	10.2	-2.54	2.6	0.97

Betrachtet man das cyclische Voltammogramm bei  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (rotes Voltammogramm in Abbildung 7.28), erkennt man einen breiten Reduktionspeak bei ca. 0.078 V und einen scharfen Oxidationspeak bei ca. 0.397 V. Im direkten Vergleich mit derselben Reaktion an GC findet hier die Ag-Abscheidung bei ca. 130 mV positiverem Potential statt. Das Peakpotential des Ag-Strippings an Pt unterscheidet sich hingegen unwesentlicher von GC (ca. +45 mV). Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit driften die Peakpotentiale  $E_p^{\text{red}}$  der Ag-Reduktion zu negativeren Werten (Abbildung 7.29a) und die  $E_p^{\text{ox}}$ -Werte zu positiveren. Der  $iR$ -Drop wurde kompensiert, daher kann dieser Drift nicht darauf bezogen werden. Die Form der cyclischen Voltammogramme an Pt weist auf ein gut funktionierendes Ag-Abscheiderverhalten auf diesem Elektrodenmaterial hin. Genaue Betrachtung der Daten in Tabelle 7.26 deuten jedoch auf ein komplexeres Verhalten hin. Das Verhältnis der elektrischen Ladungen der kathodischen und anodischen Prozesse ( $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ ) war für alle Kurven in messbaren Grenzen immer das gleiche ( $MW(Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}) = 0.96 \pm 0.02$ ), was zeigt, dass im durchlaufenen Potentialbereich neben der Ag-Abscheidereaktion keine anderen redoxaktiven Reaktionen stattfanden.

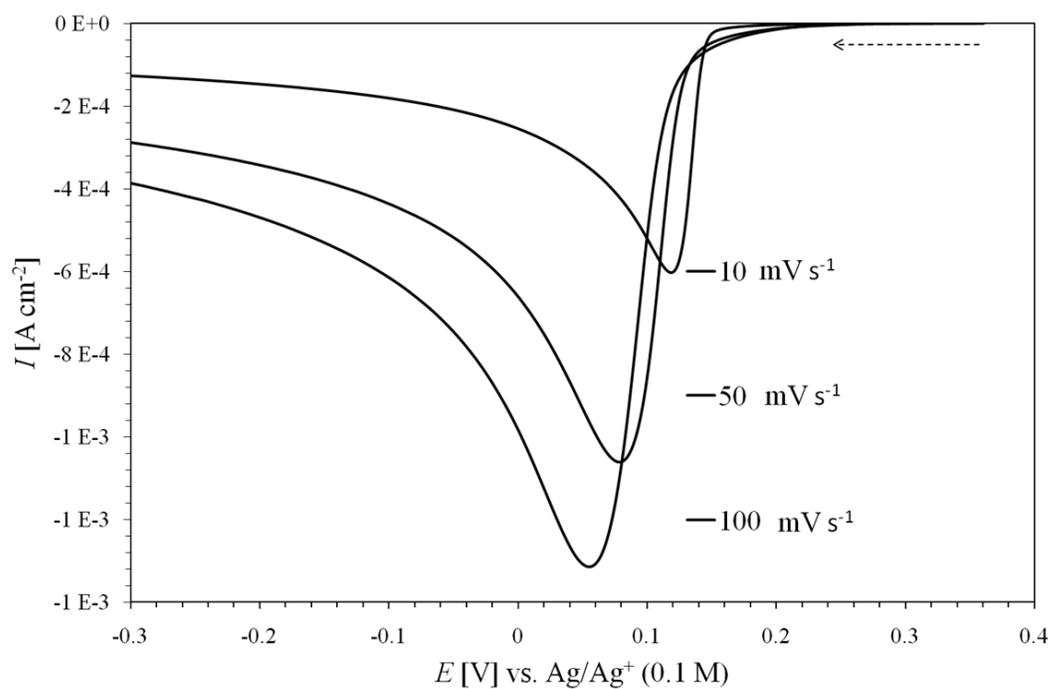
Es zeigt sich aber, dass die Funktion ( $I_p^c/v^{1/2}$ ) mit steigender Vorschubgeschwindigkeit sinkt, während  $\Delta E_p$  anwächst. In Abbildung 7.29b wird  $I_p^c$  als Funktion von  $v^{1/2}$  dargestellt, was einen logarithmischen Zusammenhang ergibt. Dieses Verhalten wird auf eine Art kinetische Hemmung während des Phasenbildungsprozesses oder einen quasi-reversible Charge-Transfer-Prozess des Ag(I)/Ag zurückgeführt [182].

Die Silberabscheidung von Ag auf Pt wurde wie an GC mittels chronoamperometrischer Messungen untersucht. Bei diesen Potentialsprungexperimenten wurde ausgehend vom OCP (Tabelle 7.27), bei dem keine Silberabscheidung stattfindet, ein Potentialsprung zu negativen Potentialen durchgeführt. In keinem Fall kam es wie bei GC zu einem Peakmaximum während des Stromabfalls, wie es für einen Nukleationsprozess typisch wäre. Die Auftragung von  $I$  gegen  $t^{-1/2}$  erlaubt eine Aussage darüber, ob der Elektrodenprozess diffusionskontrolliert ist. In diesem Fall wurden eine lineare Abhängigkeit, wie durch den COTTRELL-Zusammenhang 7.17 [136, S. 63] vorgegeben, erhalten (Abbildung 7.30).

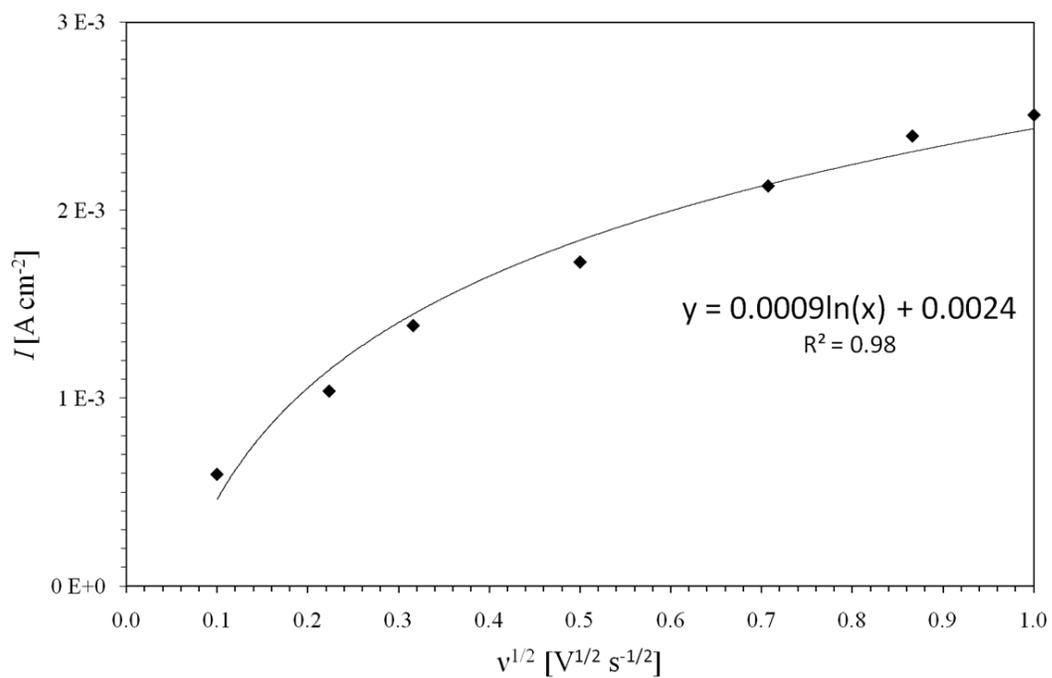
$$I(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (7.17)$$

**Tabelle 7.27:** Daten aus Abbildung 7.30

	OCP /mV	$E_{\text{Sprung}}$ /mV
<b>A</b>	243	-600
<b>B</b>	233	-500
<b>C</b>	246	-700

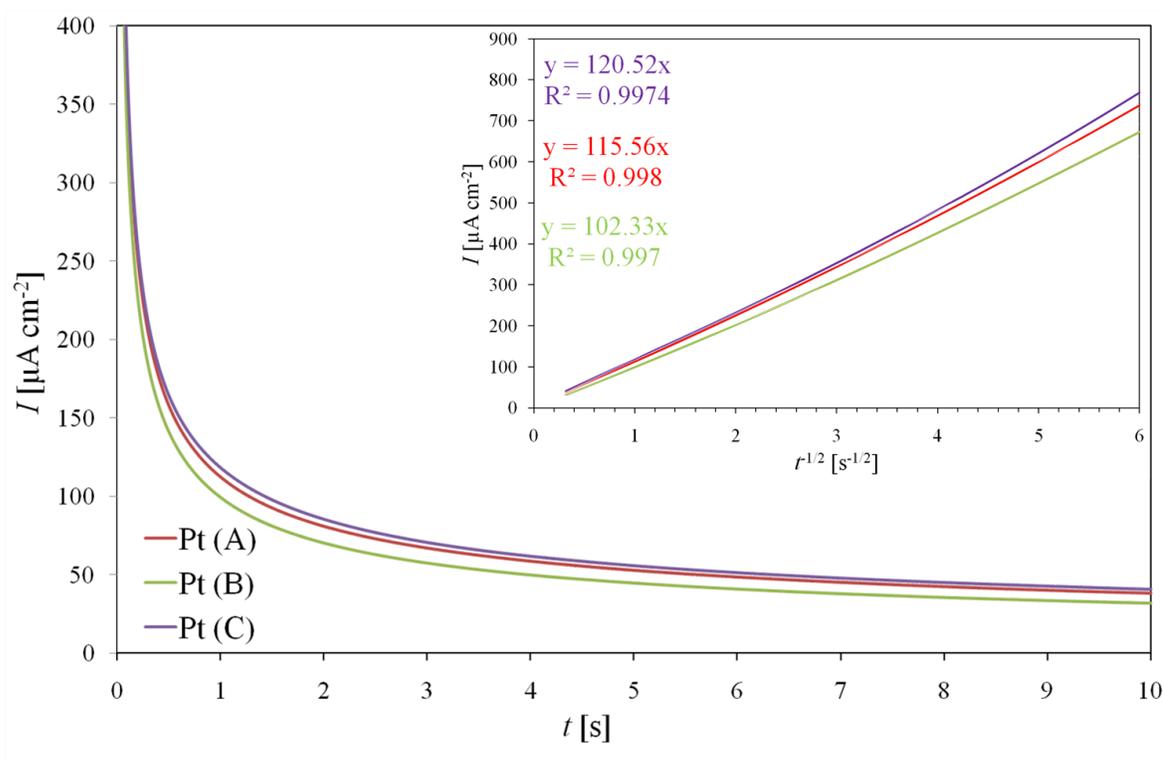


(a)



(b)

**Abbildung 7.29:** Ag-Abscheidung an Pt in [Bmim][NTf<sub>2</sub>]: (a) Überlagerte kathodische Peakströme  $I_p^{\text{red}}$  bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; (b)  $I_p^{\text{red}}$  als Funktion von  $v^{1/2}$



**Abbildung 7.30:** Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber  $c = 20 \text{ mM}$  an Pt in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ . Die Potentialschritte wurden beim OCP initiiert und zu negativen Potentialen ( $-0.4$  bis  $-0.6 \text{ V}$ ) gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $0.1 \text{ M}$ ) gesprungen; klein: zugehöriger COTTRELL-Plot

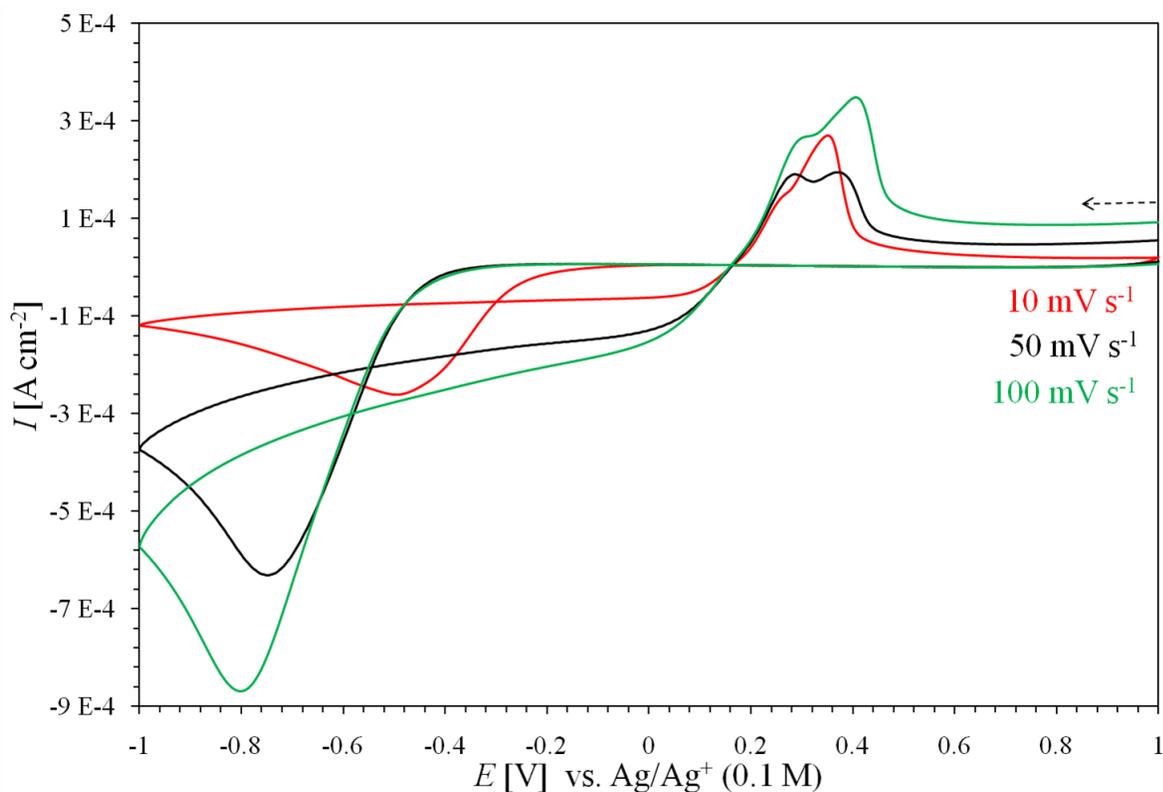
## 7.5 Silberabscheidungsprozess an Ti-6Al-4V

### 7.5.1 Auswertung der CV-Experimente

In diesem Kapitel wird der elektrochemische Ag-Abscheidungsprozess in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  an Ti-6Al-4V interpretiert und mit den Beobachtungen aus Kapitel 7.4 verglichen. Sämtliche cyclischen Voltammogramme wurden bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in derselben Lösung wie die Versuche in Kapitel 7.4 aufgenommen ( $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  (34 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{AgBF}_4$  ( $c = 20 \text{ mM}$ ),  $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  ( $c = 5.0 \text{ mM}$ )). Es wurde der Potentialbereich von  $+1 \text{ V}$  bis  $-1 \text{ V}$  mit den Vorschubgeschwindigkeiten  $10$ ,  $50$  und  $100 \text{ mV s}^{-1}$  gescannt. Nach jeder einzelnen Messreihe wurden die Elektroden an einem weichen Polierpad mit  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  als Schmiermittel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver als Poliermittel händisch gereinigt. In Abbildung 7.31 werden cyclische Voltammogramme der Ag-Reduktion an Ti-6Al-4V bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gezeigt, die entsprechenden Werte von  $E_p^{\text{red}}$ ,  $E_p^{\text{ox}}$ ,  $I_p^{\text{ox}}$  und  $I_p^{\text{red}}$  sowie die daraus berechneten  $\Delta E_p$ ,  $(I_p^{\text{red}}/v^{1/2})$  und  $(Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}})$  werden in Tabelle 7.28 angegeben. Beim Vergleich der cycli-

schen Voltammogramme mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten fällt ein starker Drift der Abscheidungspeakpotentiale zu negativeren Werten auf. Die Strippingpeaks weisen jeweils unterschiedliche Formen auf.

Betrachtet man das cyclische Voltammogramm bei  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (schwarz), so erkennt man einen breiten Reduktionspeak des Abscheidungsprozesses bei ca.  $-0.73 \text{ V}$  und einen schwachen Oxidationspeak für das Ag-Stripping bei ca.  $0.3 \text{ V}$ , welcher eine Doppelpeakform aufweist. Der Gesamtprozess läuft unter hoher Überspannung ab. Das Verhältnis der elektrischen Ladungen der kathodischen und anodischen Prozesse ( $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ ) mit  $0.13$  zeigt, dass es hier nicht wie bei GC und Pt zu einer genau definierbaren Ag-Abscheidung mit folgender Wiederauflösung kommt.



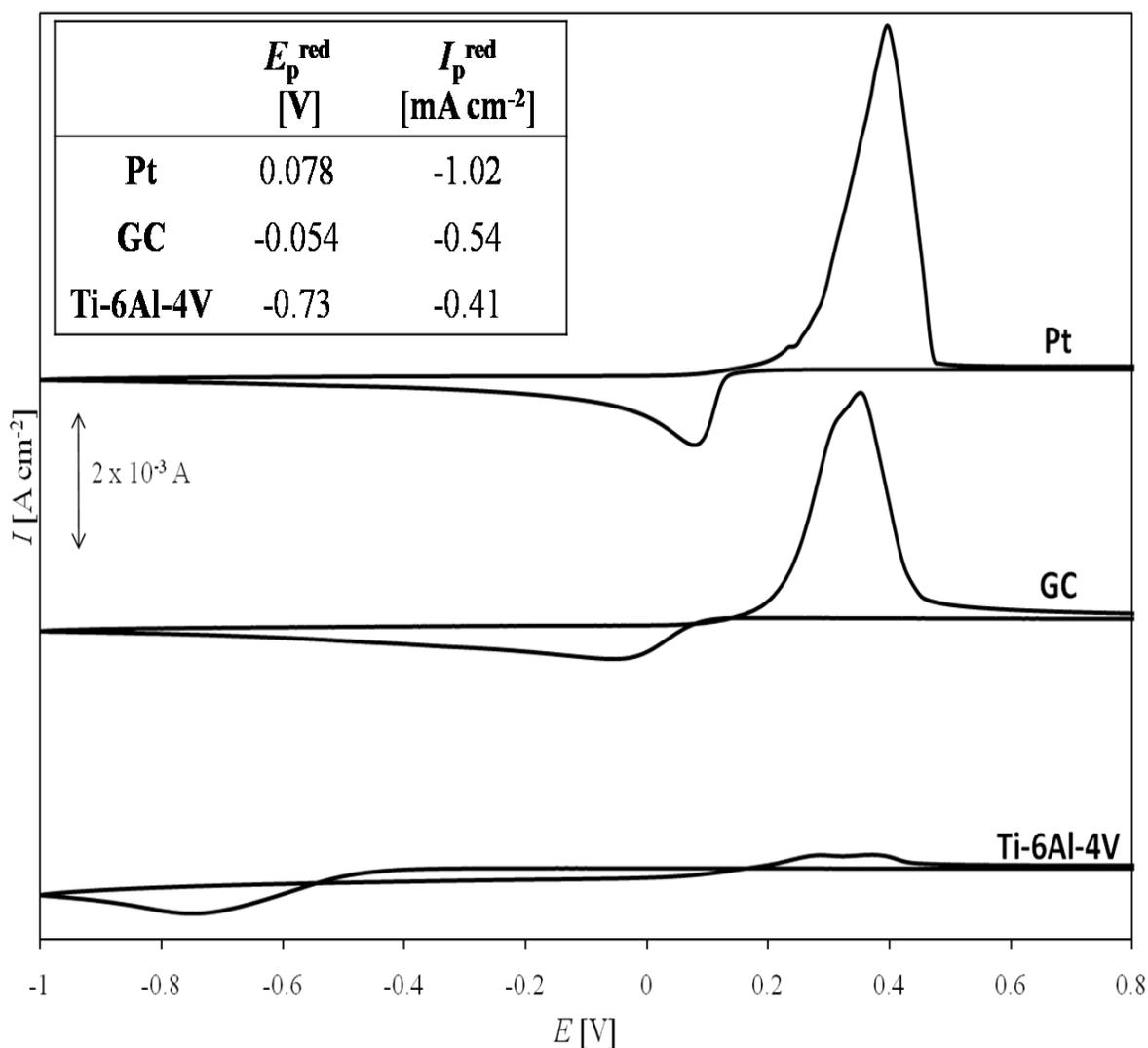
**Abbildung 7.31:** Ag-Abscheidung ( $c = 20 \text{ mM}$ ) und Stripping an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tabelle 7.28:** Experimentelle Daten zu Abbildung 7.31

$v$ / $\text{mV s}^{-1}$	$E_{\text{red}}$ / $\text{V}$	$E_{\text{ox}}$ / $\text{V}$	$\Delta E_{\text{p}}$ / $\text{V}$	$I_{\text{p}}^{\text{ox}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$I_{\text{p}}^{\text{red}}$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$I_{\text{p}}^{\text{red}}/v^{1/2}$ / $\text{mA s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$	$Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$
10	-0.488	0.351	0.839	0.30	-0.21	-211	0.21
50	-0.731	$\approx 0.3$	1.03	0.24	-0.41	-164	0.13
100	-0.786	0.404	1.19	0.32	-0.49	-49	0.17

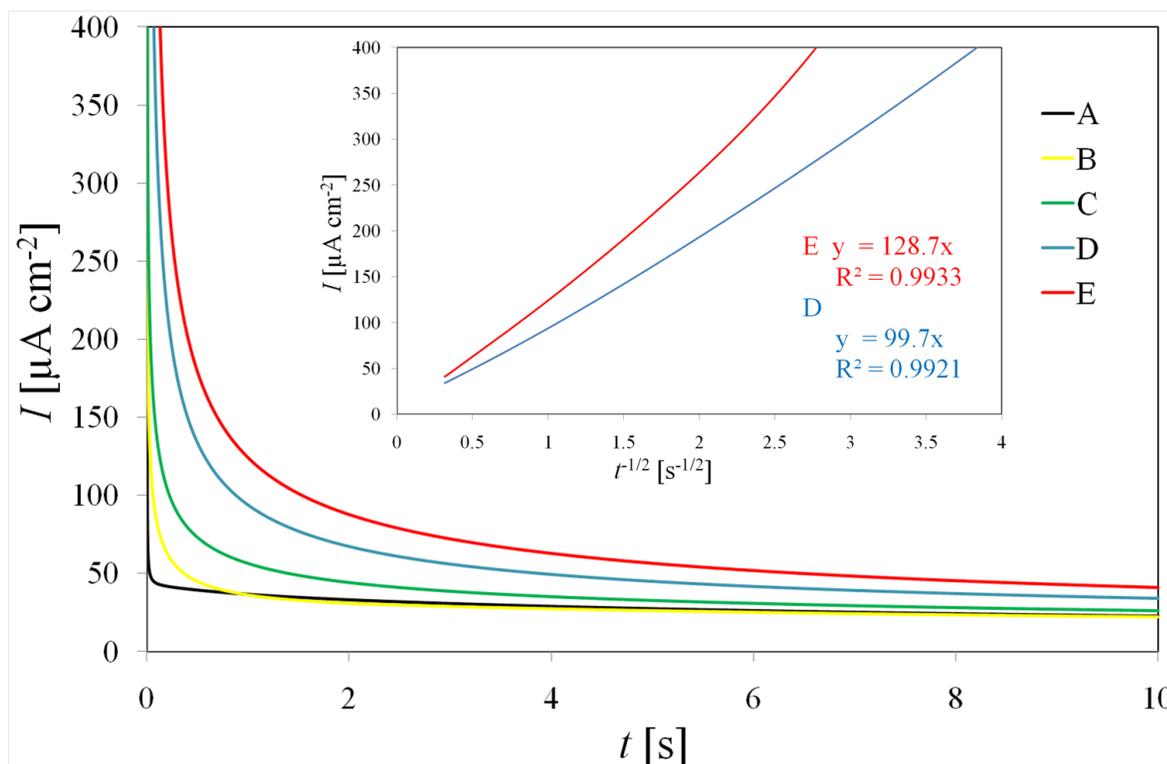
In Abbildung 7.32 werden cyclische Voltammogramme des Ag-Abscheidungsprozesses in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ) an Pt, GC und Ti-6Al-4V direkt miteinander verglichen.

Abgesehen von den unterschiedlichen Peakformen, die bereits beschrieben wurden, sind hier trotz derselben Durchführungsparameter die differierenden Peakstromdichten deutlich sichtbar. Neben GC und Pt, an deren Oberfläche die Ag-Abscheidungspeaks bei  $E_p^{\text{red}} = -0.054 \text{ V}$  ( $I_p^{\text{red}} = -0.54 \text{ mA cm}^{-2}$ ) respektive  $E_p^{\text{red}} = 0.078 \text{ V}$  ( $I_p^{\text{red}} = -1.02 \text{ mA cm}^{-2}$ ) liegen, ist dieser für Ti-6Al-4V mit  $E_p^{\text{red}} = -0.73 \text{ V}$  und  $I_p^{\text{red}} = -0.41 \text{ mA cm}^{-2}$  einerseits deutlich zu negativerem Potential verschoben und andererseits auch um einiges kleiner. Das bedeutet, dass der Ag-Abscheidungsprozess an der Ti-6Al-4V-Oberfläche, obwohl diese poliert und somit aktiv ist, kinetisch stark gehemmt ist.



**Abbildung 7.32:** Vergleich der cyclischen Voltammogramme der Ag-Abscheidung ( $c = 20 \text{ mM}$ ) in [Bmim][NTf<sub>2</sub>] an Pt, GC und Ti-6Al-4V,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

Die Abscheidung von Ag auf Ti-6Al-4V wurde mittels chronoamperometrischer Messungen untersucht. Bei diesen Potentialsprungexperimenten wurde ausgehend vom OCP, bei dem keine Silberabscheidung stattfindet, ein Potentialsprung zu negativen Potentialen durchgeführt (Tabelle 7.29). Die erhaltenen  $I$ - $t$ -Kurven (Abbildung 7.33) ähneln jenen der chronoamperometrischen Messungen von Ag an Pt. Am Anfang des Potentialsprungs stieg der Strom infolge der Doppelschichtaufladung stark an und sinkt darauf folgend rasch ab. Es fand kein Nukleationsprozess statt. Die Auftragung von  $I$  gegen  $t^{-1/2}$  erlaubt eine Aussage darüber, ob der Prozess diffusionskontrolliert ist. In diesem Fall wurden eine lineare Abhängigkeit, wie durch den COTTRELL-Zusammenhang 7.17 [136, S. 63] vorgegeben, erhalten.



**Abbildung 7.33:** Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber  $c = 20$  mM an Ti-6Al-4V in [Bmim][NTf<sub>2</sub>]. Die Potentialschritte wurden beim OCP initiiert und zu negativen Potentialen (-0.1 bis -2 V) gesprungen

**Tabelle 7.29:** Daten aus Abbildung 7.33

	OCP /mV	$E_{\text{Sprung}}$ /mV
<b>A</b>	123	-100
<b>B</b>	135	-200
<b>C</b>	117	-400
<b>D</b>	129	-1000
<b>E</b>	128	-2000

### 7.5.2 Silberzementation

Es wurde eine experimentelle Serie zur Ag-Zementation aus [Bmim][PF<sub>6</sub>] auf Ti-6Al-4V bei 25 °C durchgeführt. Dafür wurden die Proben unterschiedlich vorbehandelt und die Resultate mittels cyclischer Voltammetrie und REM begutachtet. Die exakten Vorbehandlungs- und Zementationsverfahren sind in Tabelle 7.30 zusammengefasst und werden im Folgenden erklärt.

**Vorbehandlung** Zum mechanischen Reinigen wurden die Ti-6Al-4V-Scheiben mit SiC-Schleifscheiben und ionischer Flüssigkeit als Schmiermittel poliert. Dabei kamen, um einen eventuellen Einfluss der Rauigkeit des Papiers auf die Zementation bewerten zu können zwei unterschiedlich gekörnte Siliziumcarbid-Schleifpapiere zur Anwendung (SiC 500, SiC 2400). Die Proben 1 und 2 wurden nicht bzw. an der Luft poliert. Nach den bisher erlangten Erkenntnissen ist somit eine Titanoxidschicht am Substrat vorhanden. Dies wurde bei den anderen Proben (3-6) vermieden, da diese in der Glovebox poliert wurden.

**Zementation** Bei den Proben 2, 3 und 4 wurden jeweils vier Ti-6Al-4V-Scheiben (A, B, C und D) auf gleiche Weise behandelt, mit drei Proben (B,C,D) wurden nach der Zementation cyclische Voltammogramme aufgenommen, eine Probe (A) wurde mittels REM/EDX charakterisiert.

Die Proben 1 - 4 wurde nach ihrer Vorbehandlung bis zur Einstellung des Ruhepotentials (OCP) in eine Ag<sup>+</sup>-haltige ( $c = 20$  mM) [Bmim][PF<sub>6</sub>]-Lösung getaucht. Dies dauerte durchschnittlich 1 min. Der Mittelwert der OCP lag für Ti-6Al-4V in [Bmim][PF<sub>6</sub>] bei  $+221 \pm 10$  mV gegen eine Ag/Ag<sup>+</sup> (0.1 M)-Referenzelektrode. Danach wurde jeweils Probe A für REM/EDX-Messungen verwendet und für B,C und D wurden cyclische Voltammogramme aufgenommen. Diese starteten beim OCP in anodische Richtung, um durch Begutachtung eines Ag-Strippingpeaks eine Zementation identifizieren zu können. Proben 5 und 6 wurden zur Zementation für unterschiedliche Zeiten in eine mit AgBF<sub>4</sub> gesättigte [Bmim][PF<sub>6</sub>]-Lösung getaucht und danach mit reiner IL abgespült.

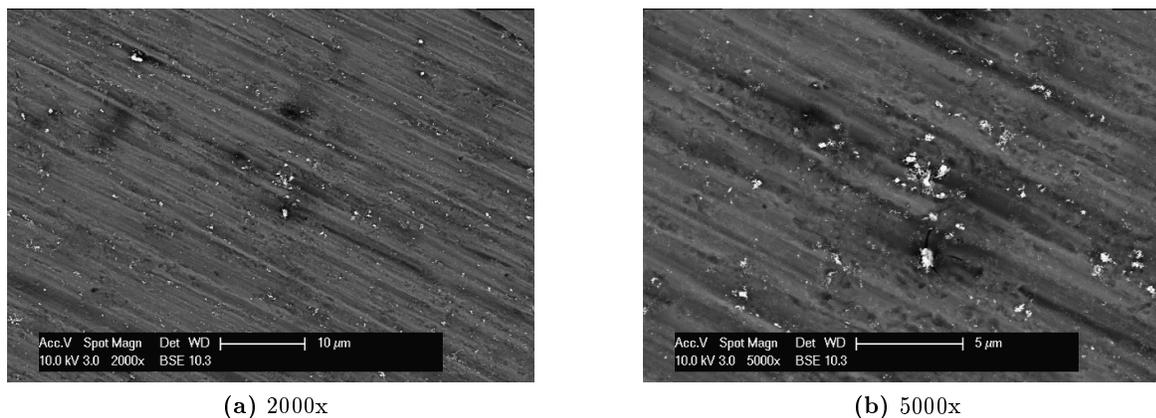
**Tabelle 7.30:** Vorgehensweise zum Zementieren von Silber auf Ti-6Al-4V

	Vorbehandlung		Ag-Konzentration	Zementationsdauer	Probenanzahl	
	Atmosphäre	Poliermaterial			REM	CV
<b>Probe 1</b>	-	-	20 mM	1 min	1	3
<b>Probe 2</b>	Polieren an Luft	SiC 500	20 mM	1 min	1	3
<b>Probe 3</b>	Polieren in Glovebox	SiC 500	20 mM	1 min	1	3
<b>Probe 4</b>	Polieren in Glovebox	SiC 2400	20 mM	1 min	1	3
<b>Probe 5</b>	Polieren in Glovebox	SiC 2400	gesättigt	1 h	1	-
<b>Probe 6</b>	Polieren in Glovebox	SiC 2400	gesättigt	24 h	1	-

### 7.5.2.1 Probe 1

Bei dieser gereinigten, aber unpolierten Ti-6Al-4V-Scheibe wird davon ausgegangen, dass eine relativ dicke Titanoxidschicht an der Oberfläche vorhanden ist, welche die Ag-Zementation negativ beeinflussen müsste. Verifiziert wurde diese Annahme durch Interpretation der zugehörigen REM-Aufnahmen (Abbildungen 7.34a und b) und eines cyclischen Voltammogramms (schwarze Kurve in Abbildung 7.40).

In den REM-Aufnahmen ist erkennbar, dass sich nur wenige, vereinzelte Ag-Keime an der Ti-6Al-4V-Oberfläche und dort bevorzugt in den durch mechanische Bearbeitung vorhandenen Rillen abgeschieden haben. Im zugehörigen cyclischen Voltammogramm zeichnen sich weder Stripping- noch Zementationspeak ab. Dies lässt darauf schließen, dass passiviertes Titan eine zementative Ag-Abscheidung stark behindert. Es war keine eindeutige Kristallstruktur der zementierten Keime identifizierbar.

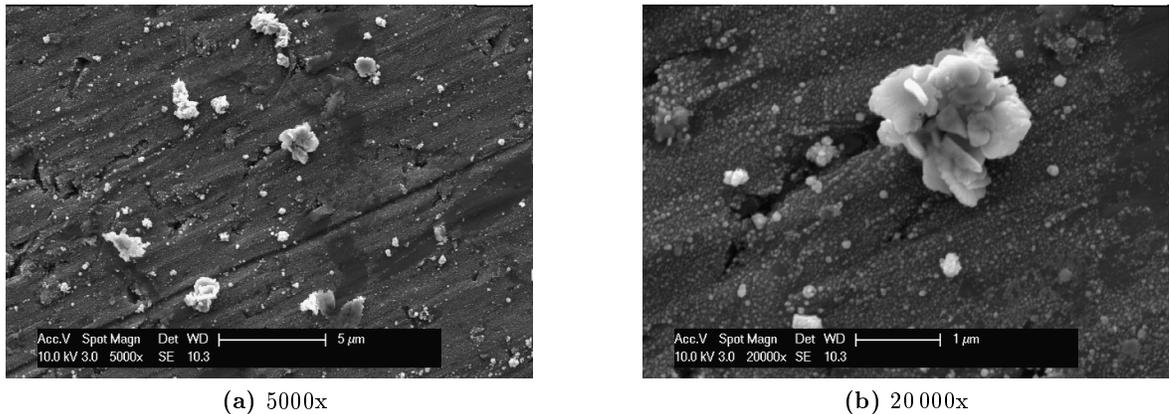


**Abbildung 7.34:** Probe 1: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer an Luft gereinigten, unpolierten Ti-6Al-4V-Oberfläche

### 7.5.2.2 Probe 2

Die hier betrachtete Ti-6Al-4V-Substratoberfläche unterschied sich zu Probe 1 darin, dass diese nach der Grundreinigung mit SiC 500 Schleifpapier und Wasser an der Tellerstandschleifmaschine für 20 s mit 300 rpm poliert wurde. Danach wurde die getrocknete Probe in die Glovebox eingeschleust und auf dieselbe Weise mit Ag zementiert. Die grüne Kurve in Abbildung 7.40 weist im Unterschied zu Probe 1 einen kleinen, aber deutlichen Strippingpeak (0.65 V) und eine darauf folgenden Ag-Abscheidung (−0.1 V) auf.

Die korrelierende REM-Aufnahmen (Abbildungen 7.35a und b) weisen im Vergleich zu jenen des nativen Ti-6Al-4V deutlich mehr Ag-Keime auf. Diese verteilen sich regelmäßiger über die gesamte Oberfläche und sind teilweise größer ( $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$ , Abbildung 7.35b). Sie bedecken aber bei weitem die Oberfläche nicht ganzflächig. Neben den vereinzelten größere Partikel tritt Abscheidung in Form von Nanopartikeln auf.



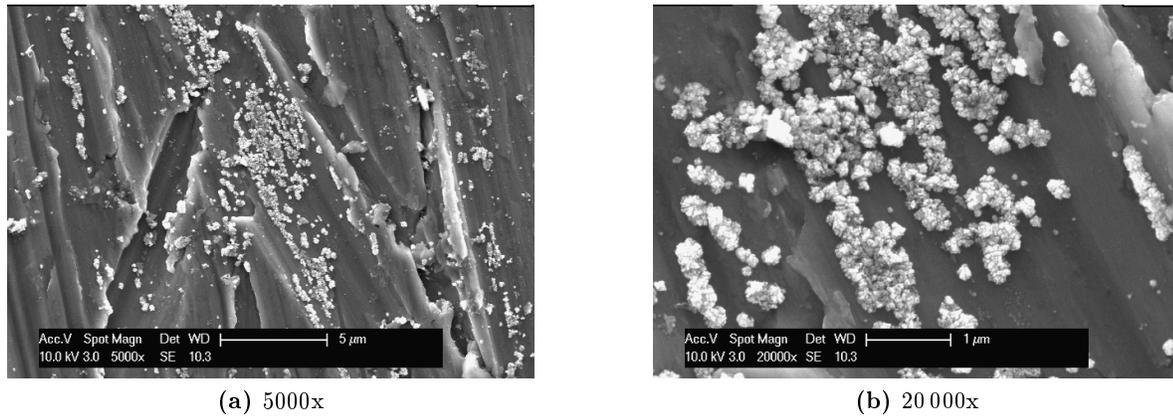
**Abbildung 7.35:** Probe 2: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer an Luft gereinigten, polierten (SiC 500, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche

### 7.5.2.3 Proben 3 und 4

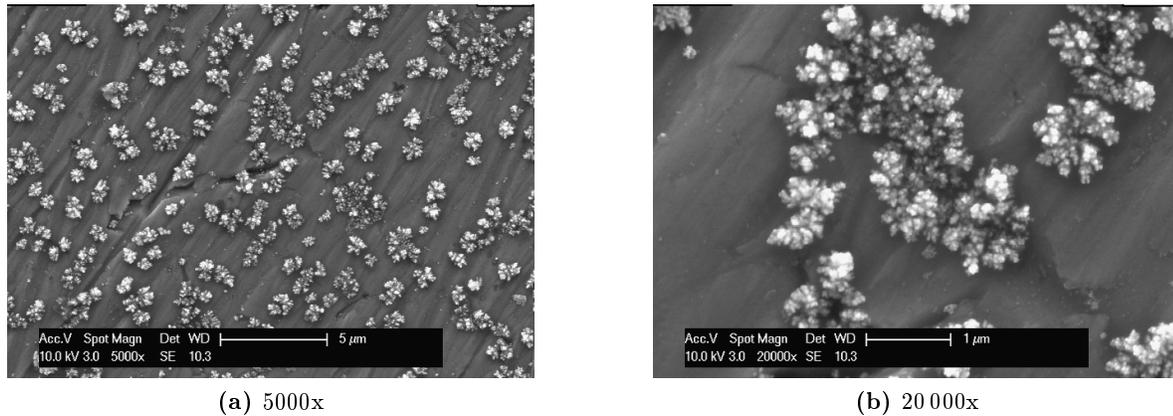
Diese Ti-6Al-4V-Scheiben wurden beide in der Glovebox mit SiC Papier (Probe 3: gröbere Körnung SiC 500, Probe 4: feinere Körnung SiC 2400) und [Bmim][PF<sub>6</sub>] als Schleifmittel händisch poliert. Die REM-Aufnahmen (Abbildungen 7.36 und 7.37) und die Strippingpeaks in Abbildung 7.40 (rote und blaue Kurve) sollen zeigen, ob sich durch verschiedene Körnung des Schleifpapiers Unterschiede in der Form der Abscheidung ergeben.

Das mit SiC 500 bearbeitete Ti-6Al-4V weist eine wie erwartet mechanisch stärker zerstört und gröbere Oberfläche mit eindeutigen Kratzern und Rillen auf. Dies sind auch die Stellen, an denen sich bevorzugt Ag-Keime abscheiden. An der feiner polierten und keine groben Rillen und Kanten aufweisenden Probe 4 ist dies nicht möglich, das Silber zementiert gleichmäßiger und ohne Bevorzugung bestimmter Stellen. Die quantitative Betrachtung der Strippingpeaks der CV-Messungen (Abbildung 7.40) weist eine um einiges höhere Ag-Abscheidungsrate, als an der an Luft polierten Probe auf. Dabei übertrifft die mit dem größeren Schleifpapier behandelte Probe 3, die gleichartig, aber feiner polierte Probe 4.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden jeweils 3 Proben auf gleiche Weise behandelt und jeweils sich ähnelnde Ergebnisse erhalten. Gleichartig polierte Oberflächen ergaben nicht immer exakt dieselben Ströme der Strippingpeaks, die gröber polierten Proben hatten aber in jedem Fall mehr Ag zementiert. Auffällig sind außerdem die bei den Proben 3 und 4 im cyclischen Voltammogramm erhaltenen Ag-Abscheidungspeaks, die sich exakt gleichen und auf eine, zumindest im 1. Scan nach dem Strippen, aktivierte Ti-6Al-4V-Oberfläche hinweisen. Zu beachten ist allerdings, dass die hier beschriebenen Versuche mit einer sehr kleinen Ag<sup>+</sup>-Konzentration von 20 mM stattfanden und auch die erhaltenen Peakströme sehr klein waren.



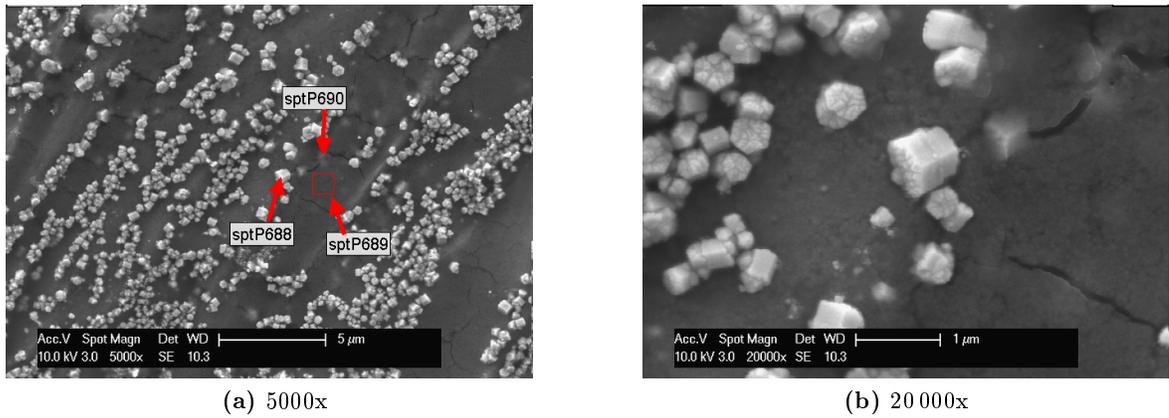
**Abbildung 7.36:** Probe 3: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 500, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche



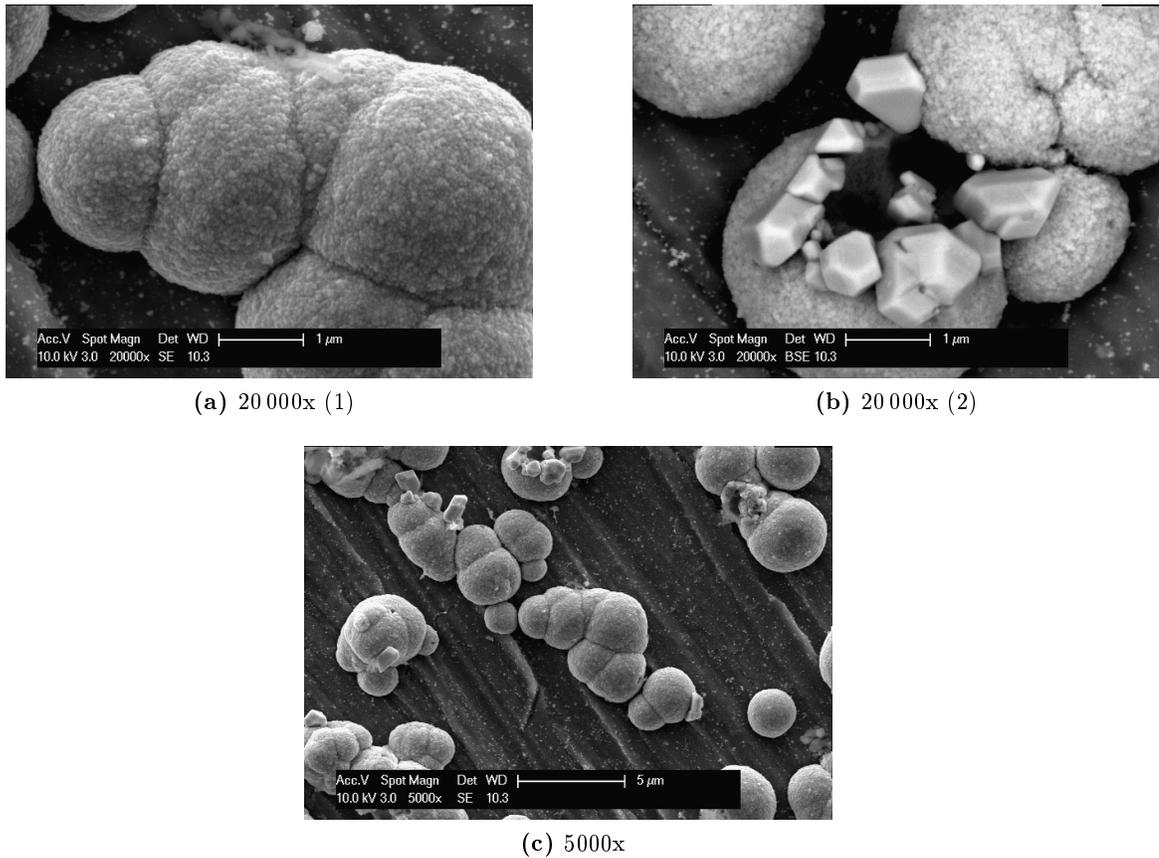
**Abbildung 7.37:** Probe 4: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche

#### 7.5.2.4 Probe 5 und 6

Die Proben 5 und 6 wurde wie Probe 4 mit SiC 2400/[Bmim][PF<sub>6</sub>] unter inerter Atmosphäre poliert, darauf hin aber für jeweils 1 h bzw. 24 h in eine gesättigt Ag<sup>+</sup>-Lösung der ionische Flüssigkeit getaucht. Bei Probe 5 erfolgte eine relativ gleichmäßige Abscheidung eckiger Ag-Partikel mit sehr unterschiedlichen Partikelgrößen ( $\phi \approx 0.2 - 0.9 \mu\text{m}$ ), (Abbildungen 7.38a und b), also einer bisher, in schwach konzentrierten Silberlösungen nicht beobachteten Morphologie. Diese kugelförmige Morphologie ist für Probe 6 teilweise auch erkennbar, allerdings haben sich darauf aufbauend im Laufe eines Tages kolloidale Partikel gebildet, die sich großteil in Clustern vereinen (Abbildungen 7.39a und b). Die einzelnen Partikel weisen durchschnittliche Durchmesser von  $\phi \approx 2 - 4 \mu\text{m}$  auf. Trotz der langen Zementationszeit und der hohen Ag-Konzentration wurde auch hier die Ti-6Al-4V-Oberfläche bei weitem nicht deckend und vollständig mit Ag beschichtet.



**Abbildung 7.38:** Probe 5: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche aus gesättigter Lösung (1 h)



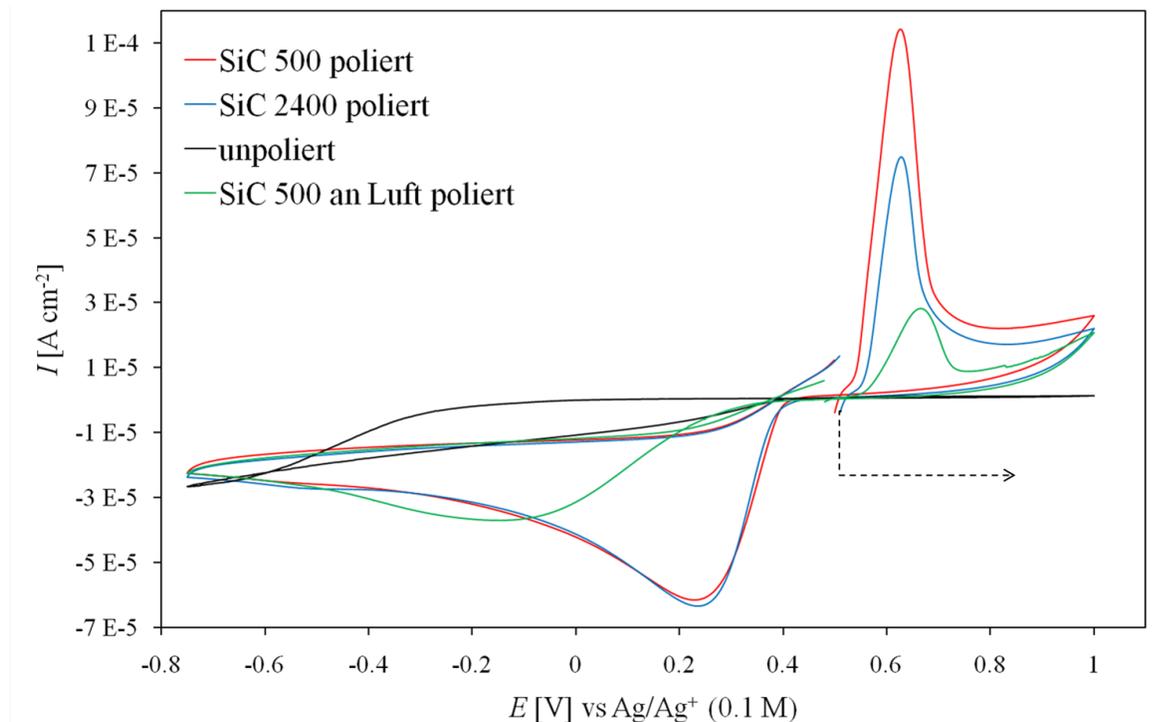
**Abbildung 7.39:** Probe 6: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche aus gesättigter Lösung (24 h)

### 7.5.2.5 Vergleich der Proben 1 - 4

In Abbildung 7.40 werden die cyclischen Voltammogramme des Ag-Strippings der Proben 1,2,3 und 4 übereinanderliegend dargestellt. Die Scans wurden jeweils beim OCP ( $\approx 0.5$  V) in anodische Richtung gestartet. Somit wurde zuerst der Ag-Strippingpeak aufgenommen, durch dessen Auswertung der Intensität auf das Maß der Ag-Zementation geschlossen wurde. Im kathodischen Rücklauf sind die Peaks einer folgenden elektrochemischen Ag-Abscheidung erkennbar.

Bei Proben 1 und 2, die in der Glovebox mit SiC-Papier unterschiedlicher Körnung poliert wurden, ergaben sich sehr ähnliche cyclische Voltammogramme mit scharfen Oxidationspeaks bei  $\approx 0.65$  V und Reduktionspeaks bei  $\approx 0.25$  V. Diese unterschieden sich in ihrer Intensität, wobei die mit größerem Schleifpapier polierte Probe (rot) ein etwas höheres  $I_p^{\text{red}}$  aufwies, da sie beim Polieren durch einen erhöhten Zerstörungsgrad der Oberfläche mehr mögliche Fläche für die Keimbildung aufwies, als die feiner polierte Probe (blau). Im Gegensatz dazu war  $I_p^{\text{red}}$  für die an Luft polierte Probe (grün) deutlich geringer denn an einer oxidierten Oberfläche kommt es nur zu stark verminderter Zementation.

Für die saubere, aber gänzlich unaktivierte Probe 4 (schwarz) zeigen sich hier weder Reduktions- noch Oxidationspeaks. Eine, über langen Zeitraum passivierte Ti-6Al-4V-Oberfläche hat die darauf gebildete Titanoxidschicht so verstärkt, dass keine elektrochemisch Reaktion darauf durchführbar ist.



**Abbildung 7.40:** Cyclische Voltammogramme der Proben 1 bis 4: Ag-Stripping mit unterschiedlicher Vorbehandlung

## Ergebnis

Die Silberzementationen weisen je nach Vorbehandlungsart des Ti-6Al-4V in [Bmim][PF<sub>6</sub>] jeweils unterschiedliche Morphologien auf. Es ist eindeutig, dass die Zementation ganzflächiger abläuft, wenn das Substrat in der inerten Atmosphäre der Glovebox anstatt an Luft mechanisch vorbehandelt wurde. Dennoch konnte bei keinem der hier durchgeführten Zementationen eine annähernd ganzflächige Ag-Beschichtung der Ti-6Al-4V-Oberfläche, auch nicht bei langer Behandlungsdauer in einer gesättigten Ag<sup>+</sup>-Lösung, erhalten werden. Die durchgeführten Ag-Strippingexperimente in Zusammenhang mit den Ergebnissen der cyclischen Voltammetrie der Ag-Abscheidung zeigen, dass es prinzipiell möglich ist Ag galvanisch auf eine aktivierte Ti-6Al-4V-Oberfläche aufzubringen. Dennoch verspricht die Beschichtung dieser Legierung in zumindest den hier verwendeten ionischen Flüssigkeiten nicht den erhofften Erfolg gegenüber wässrigen Elektrolyten.



## **Teil V**

# **Zusammenfassung**



Das Ziel zu Beginn dieser Arbeit war es, mit galvanischen Methoden Ag bzw. ein Ag-Sn-Diffusionslotsystem haftfest auf einem Ti-6Al-4V-Substrat aufzubringen. Durch die spontane Bildung einer Oxidschicht auf der Titanoberfläche werden elektrochemische Beschichtungsverfahren jedoch stets behindert.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit widmet sich der Problematik des galvanischen Beschichtens von Ti-6Al-4V und seinen Legierungen aus wässrigen Lösungen. Es wurden Bestrebungen unternommen, das Substrat elektrochemisch und haftfest mit Silber zu beschichten. Dabei begann ein Verfahren zur Beschichtung der Titanlegierung in jedem Fall mit der ausreichenden Vorbehandlung und Aktivierung des Materials, da die Oxidschicht in der Galvanik anderenfalls zu inhomogenen und nicht haftfesten Niederschlägen auf dem Substraten führt.

Zur Aktivierung des Substrats vor einer galvanischen Beschichtung wurden unterschiedliche, vielversprechende Ansätze getestet. Erster Ansatzpunkt waren Versuche mit einem bei Atotech standardmäßig durchgeführten Verfahren zum Abscheiden von haftfesten Au/Pd-Schichten für die dekorative Anwendung auf Titan-Brillengestellen. Hierbei wurden vorerst gute Erfolge erzielt, da durch Optimierung der Abscheideparameter inklusive eines Temperierungsschritts weitgehend gut haftende Au/Pd Schichten erzeugt werden konnten. Bei den folgenden Lötversuchen mit dem Diffusionslotsystem Ag-Sn wurde die Erkenntnis erlangt, dass diese speziell für dekorative Zwecke entwickelte Methode nicht auf diesen technischen Aspekt umlegbar ist.

Es folgten weitere Versuchsreihen, Titan in wässrigen Medien zu aktivieren. Dabei sollte etwa das Zinkatverfahren, das zur Vorbehandlung von Aluminium angewendet wird, auf Titan umgelegt werden. Außerdem wurden galvanische sowie stromlose Verfahren zur Aufbringung von Ni und Ni-P durchgeführt. Weitere Experimente fanden bezüglich der Ag-Zementation aus geeigneten Komplexlösungen statt.

An dieser Stelle wurde jedoch die Erkenntnis erlangt, dass die getesteten Verfahren zur galvanischen Beschichtung von Ti-6Al-4V aus wässrigen Lösungen aufgrund der erzielten mangelnden Haftfestigkeiten für die angestrebte Lötbarkeit der Substrats nicht erfolgversprechend sind. Keiner der Lösungsansätze mit wässrigen Elektrolyten war zielführend, da die sich stets an Luft wiederbildende Titanoxidschicht eine galvanische Beschichtung in hohem Maß behinderte. Die Bearbeitung der Thematik des galvanischen Beschichtens von Ti-6Al-4V in wässrigen Lösungen wurde daher abgeschlossen. Es wurde beschlossen, anstatt in wässrigen Lösungen in einem weitgehend sauerstofffreien Elektrolyten zu arbeiten, um die Affinität des Titans zur Passivierung durch Sauerstoff zu vermeiden.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Thematik „Voltammetrische Untersuchungen an Ti-6Al-4V zur haftfesten Abscheidung von Ag aus ionischen Flüssigkeiten“. Die Versuche, Ag und andere Metalle aus wässrigen Lösungen an Luft haftfest auf Ti-6Al-4V abzuscheiden, scheiterten aufgrund der schnellen Bildung nicht leitender Titanoxidschichten. Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte bei der Aktivierung und Abscheidung könnte im Unterschied dazu die haftfeste elektrochemische Ag-Beschichtung von Ti-6Al-4V gewährleisten, da unter inerten Versuchsbedingungen Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Das Ziel dieses Arbeitspaketes war die Entwicklung und Charakterisierung von Anodenreaktionen, die sich für elektrochemische Abscheidereaktionen von Ag in den ionischen Flüssigkeiten [Bmim][NTf<sub>2</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>] und [Bmim][PF<sub>6</sub>] eignen. Mittels elektrochemischer Charakterisierung an Makroelektroden, vor allem mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie, sollten qualitative Aussagen über die Eigenschaften von einerseits inerten Glaskohlenstoff- und

Platinelektroden und andererseits von Ti-6Al-4V-Elektroden gemacht werden.

Der interne Redoxstandard Cobaltocenium/Cobaltocen  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  wurde für die folgenden Versuche als Redoxsonde ausgewählt und eine Studie zu dessen Redoxverhalten in den erwähnten ionischen Flüssigkeiten an Glaskohlenstoff und Platin realisiert. Die Kriterien für diffusionskontrolliertes Verhalten des Redoxsystem  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  an GC und Pt in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  wurden zufriedenstellend erfüllt. Ein nahezu idealer reversibler 1-Elektronen-Redoxprozess wurde an GC und Pt über einen Temperaturbereich von 25 - 60 °C beobachtet. Werte für  $E_{1/2}$ ,  $\Delta E_p$  und  $|I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}|$  in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  sind vergleichbar mit denen in einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Die Diffusionskoeffizienten sind jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner als die in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , was auf die höhere Viskosität der ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen ist. In Tabelle 7.31 werden die Minimal- und Maximalwerte der über den Temperaturbereich von 25 bis 60 °C berechneten Kenndaten der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion in den drei ionische Flüssigkeiten an den beiden Elektrodenmaterialien Glaskohlenstoff und Platin angegeben.

Dieses exakt definierte Verhalten des reversiblen Redoxpaars sollte folglich im Vergleich mit seinem Verhalten an der Ti-6Al-4V-Oberfläche Aufschluss über die Eignung dieser nicht-wässrigen Elektrolyte zur Silberabscheidung geben. Tabelle 7.32 enthält die adäquaten Kenndaten der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ . Die Redoxreaktion wurde an dem Titansubstrat als quasi-reversibel definiert.

Mit dem so erlangten Wissen wurde im Folgenden die Silberabscheidung an Ti-6Al-4V in den ionischen Flüssigkeiten mittels elektrochemischer Verfahren und der Auswertung von REM-Aufnahmen untersucht. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass Redoxreaktionen an Ti-6Al-4V durch die Tendenz zur Ausbildung einer Passivschicht gehemmt werden. Besonders bedenkenswert ist dies für Metallabscheidungen, bei denen unter Umständen keine zufriedenstellende Haftfestigkeit auf dem Substrat erzeugt werden kann.

## Ausblick

Es zeigte sich, dass es prinzipiell möglich ist, Ag galvanisch aus ionischen Flüssigkeiten auf eine aktivierte Ti-6Al-4V-Oberfläche aufzubringen. Dennoch verspricht die Beschichtung dieser Legierung –zumindest in den hier verwendeten ionischen Flüssigkeiten– nicht den erhofften Erfolg gegenüber wässrigen Elektrolyten, da es in Folge von Passivierungsprozessen der Substratoberfläche auch hier nicht zu ganzflächigen Ag-Abscheidungen kam.

Dennoch zeigt dieser Lösungsansatz für die elektrochemische Metallabscheidung auf Titanlegierungen ein gewisses Potential. Man denke hier an die Vielzahl möglicher und einstellbarer ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyte. Hier würden sich etwa solche anbieten, welche infolge ihrer elektrochemischen Zersetzung aktive ionische Spezies, z.B. Fluoridverbindungen, bilden. Diese könnten infolge des chemischen Angriffs der passivierten Substratoberfläche zu deren Aktivierung und zu einer gleichzeitigen bzw. folgenden haftfesten Silber- bzw. Metallabscheidung beitragen.

**Tabelle 7.31:** Zusammenfassung der Kenndaten der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion an Pt und GC in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  bei 25 bzw. 60 °C

		Elektrolyt	Elektrode	Minimalwert bei 25 °C	Maximalwert bei 60 °C	
<b>Halbstufenpotential</b> $E_{1/2}$ /mV	Kapitel 7.2.1 auf Seite 106	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	-1482 ± 1	-1469 ± 2	
			Pt	-1480 ± 2	-1472 ± 1	
		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC	-1513 ± 1	-1502 ± 1	
			Pt	-1508 ± 1	-1493 ± 2	
		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC	-1528 ± 3	-1514 ± 2	
		<b>Peakpotentialdifferenz</b> $\Delta E_p$ /mV	Kapitel 7.2.2 auf Seite 108	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	73 ± 9
Pt	77 ± 9				74 ± 3	
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC			70 ± 7	69 ± 4	
	Pt			67 ± 7	67 ± 4	
[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC			69 ± 5	70 ± 6	
<b>Peakstromverhältnis</b> $ i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}} $	Kapitel 7.2.4 auf Seite 113			[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	0.99 ± 0.02
		Pt	0.97 ± 0.06		0.95 ± 0.06	
		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC	0.95 ± 0.04	0.94 ± 0.04	
			Pt	0.99 ± 0.05	0.97 ± 0.02	
		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC	0.97 ± 0.03	0.98 ± 0.03	
		<b>Diffusionskoeffizient</b> $D_{+0}$ /*10 <sup>-7</sup> cm s <sup>-1</sup>	Kapitel 7.2.5.1 auf Seite 116	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	2.6
Pt	2.7				8.9	
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC			1.5	5.4	
	Pt			1.4	4.6	
<b>Randles-Ševčík</b>	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]			GC	0.7	3.5
<b>Diffusionskoeffizient</b> $D_{+0}$ /*10 <sup>-7</sup> cm s <sup>-1</sup>	Kapitel 7.2.5.2 auf Seite 117			[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	2.9
		Pt	2.8		9.6	
		[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC	1.6	5.1	
			Pt	1.3	4.6	
		<b>DigiSim Simulation</b>	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC	0.8	4.5
		<b>Diffusionskoeffizient</b> $D_{+0}$ /*10 <sup>-7</sup> cm s <sup>-1</sup>	Kapitel 7.2.5.3 auf Seite 118	[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC	3.0
Pt	3.1				9.3	
[Bmim][BF <sub>4</sub> ]	GC			1.6	-	
	Pt			1.5	5.3	
<b>Levich</b>	[Bmim][PF <sub>6</sub> ]			GC	-	4.0
<b>Aktivierungsenergie</b> $E_A$ /J mol <sup>-1</sup> Kapitel 7.2.5.4 auf Seite 124				[Bmim][NTf <sub>2</sub> ]	GC: 30.6	Pt: 28.4
		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC: 30.2	Pt: 31.6		
		[Bmim][PF <sub>6</sub> ]	GC: 39.8			

**Tabelle 7.32:** Zusammenfassung der Kenndaten der  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/^0$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  bei 25 °C, Kapitel 7.3.1

<b>Halbstufenpotential</b>	$[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$	$-1515 \pm 7$
<b><math>E_{1/2}</math> /mV</b>	$[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	$-1538 \pm 3$
<b>Peakpotentialdifferenz</b>	$[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$	steigend mit größer werdender $v$
<b><math>\Delta E_p</math> /mV</b>	$[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	steigend mit größer werdender $v$
<b>Peakstromverhältnis</b>	$[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$	$1.1 \pm 0.05$
<b><math> i_p^{\text{ox}}/i_p^{\text{red}} </math></b>	$[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	$1.1 \pm 0.1$

## Literaturverzeichnis

- [1] SIEMENS: *Mikroprozesssystem Siprocess: Innovative Technologie für Chemie und Pharma*. Version: 2006. <http://www.automation.siemens.com/mcms/automation/en/Pages/automation-technology.aspx>, Abruf: 28.05.2010.
- [2] KURTZ, O.; HERBER, R.; CRÄMER, K.; KANANI, H.; MEYER, H.: *Galvanotechnik* 94 (2003), S. 92–97.
- [3] SAUERBREY, R.: *Hartanodisierung von Titan und Titanlegierungen für medizinische Traumaimplantate und galvanische Fügenschichtsysteme für das Diffusionslöten von Nicrofer 3220*, Technische Universität Graz, Dissertation, 2005.
- [4] GIGLIO, T.: *Orthopädie-Technik* 5 (1996), S. 372–375.
- [5] PETERS, M. u. a. In: PETERS, M. (Hrsg.) und LEYENS, C. (Hrsg.): *Titan und Titanlegierungen*. 3. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [6] WARCHOMICKA, F.: *Microstructural behaviour of near beta-titanium alloys during thermomechanical processes*, Technische Universität Wien, Dissertation, 2008.
- [7] DIN Norm: *Titanlegierungen - Chemische Zusammensetzung*. DIN 17851, 1990.
- [8] NIINOMI, M.; WILLIAMS, J. In: LÜTJERING, G. (Hrsg.) und ALBRECHT, J. (Hrsg.): *Ti-2003 Science and Technology* Bd. II. Wiley-VCH, 2004.
- [9] ASTM International: *Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet and Plate*. ASTM B265 - 09ae1, 2009.
- [10] *Titan-Herstellung und Anwendung*. <http://www.uni-bayreuth.de>, Abruf: 1.3.2010.
- [11] *ASM Binary Alloy Phase Diagrams*. [http://lamp.tugraz.at/~karl/php/dbsuche\\_detail3.php?id=139](http://lamp.tugraz.at/~karl/php/dbsuche_detail3.php?id=139), Abruf: 8.3.2010. CD-Netz.
- [12] GREFKES, H.; TROOST, A.; AKIN, O.: *Korrosionsbeständiger Kupferwerkstoff für Rohrleitungen, Behältnisse od. dgl. für strömende Medien, insbesondere Kalt- und/oder Warmwasserrohre*. Patent EP 0238859, 1991.
- [13] SCHENK, R. In: BRUNETTE, D. (Hrsg.) u. a.: *Titanium in medicine*. Berlin: Springer, 2001.
- [14] LIDE, D. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 76. Auflage. Boca Raton: CRC Press Inc, 1995.
- [15] BRUNE, E.: *Titan-Schweißtechnik: Schweißtechnische Verarbeitung von Titan-Werkstoffen*. PanGas Sonderdruck.
- [16] BRUNE, E.: *Technica* 25-26 (2000), S. 50–55.

- 
- [17] MEYER, H.; KURTZ, O.; HERBER, R.; MADRY, C.; ETZKORN, J.; VAGO, T.: *Verfahren zum Fügen von Werkstücken und mikrostrukturierter Bauteile*. Patent DE 102005032115A1, 2007.
- [18] BREME, J.; WADEWITZ, V.; FINK, U.: *Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 2* (1984), S. 869–876.
- [19] LUGSCHEIDER, E.; MARTINEZ, L.: *Löten hochfester Leichtmetall-Legierungen*. Konferenz-Einzelbericht, 1989.
- [20] STEINHAUSER, L.: *Löten von Titanlegierungen im Triebwerksbau*. Konferenz-Einzelbericht, 1989.
- [21] GOLLAS, B.; ALBERING, J.; SCHMUT, K.; POINTNER, V.; HERBER, R.; ETZKORN, J.: *Intermetallics 16* (2008), S. 962–968.
- [22] ASENJO, H.: *Entwicklung eines Cr(VI)-freien Titanaktivierungsverfahrens zur elektrochemischen Beschichtung*, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Dissertation, 2007.
- [23] BRUNN, K.; JANSEN, R.: *Metallreinigung und -entfettung*. Trebur: Forschungsbericht, 1997.
- [24] KRÜGER, G.; HENNEMANN, O.: *Mater. Corros.* 44 (1993), S. 20–23.
- [25] KLEINHOLZ, R.; MATHES, V.; WITTEN, E.: In: AVK (Hrsg.): *Handbuch Faserverbundkunststoff*. 3. Auflage. Vieweg+Teubner, 2010.
- [26] *Surface treatment of Titanium - a designers and users handbook*. Großbritannien: Titanium Information Group, 2006.
- [27] CRITCHLOW, G.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 15 (1995), S. 161–172.
- [28] THOMA, M.: *Verfahren zur Aktivierung von Titanoberflächen*. Patent EP 0072986, 1984.
- [29] THOMA, M.: *Plat. Surf. Finish.* 70 (1983), Nr. 5, S. 96–98.
- [30] JINGSHUANG, Z.; ZHELONG, Y.; MAOZHONG, A.; ZHENMI, Tu; MENGCHU, L.: *Trans. Inst. Met. Finish.* 74 (1996), Nr. 1, S. 25–27.
- [31] HOLLEMAN, A.; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Berlin: Gruyter, 1995.
- [32] BOERE, G.: *J. Appl. Biomater.* 6 (1995), S. 283–288.
- [33] SILVESTER, D.; COMPTON, R.: *Z. Phys. Chem.* 220 (2006), S. 1247–1274.
- [34] WILKES, J.: *Green Chem.* 4 (2002), S. 73–80.
- [35] FREEMANTLE, M.: *Chem. Eng. News* 32 (1998), S. 3–30.
- [36] SEDDON, K.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68 (1997), S. 351–356.
- [37] KANTLEHNER, W.; KRESS, R.; JÄGER, U.; SCHERR, O.: *Horizonte* 31 (2007), S. 35–43.
- [38] WASSERSCHIED, P.; KEIM, W.: *Angew. Chem.* 112 (2000), S. 3926–3945.
- [39] WALDEN, P.: *Bull. Acad. Sci.* 8 (1914), S. 405–422.

- 
- [40] HURLEY, F.: *Electrodeposition of aluminum*. Patent US 2446331, 1948.
- [41] YOKE, J.; WEISS, J.; TOLLIN, G.: *Inorg. Chem.* 2 (1963), S. 1210–1212.
- [42] PÂRVULESCU, V.; HARDACRE, C.: *Chem. Rev.* 107 (2007), S. 2615–2665.
- [43] WILKES, J.; ZAWOROTKO, M.: *Chem. Commun.* 13 (1992), S. 965–966.
- [44] GROSSE-BOEWING, A.; JESS, A.; WASSERSCHIED, P.: *CIT* 77 (2005), S. 1430–1439.
- [45] ABBOTT, A.; CAPPER, G.; MCKENZIE, K.; GLIDLE, A.; RYDER, K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 4214–4221.
- [46] MAASE, M.: *ChiuZ* 38 (2004), Nr. 6, S. 434–435.
- [47] DYSON, P.; GELDBACH, T.: *Electrochem. Soc. Interface* (2007), S. 50–53.
- [48] CHAUVIN, Y.; OLIVIER, H.; WYRVALSKI, C.; SIMON, L.; DESOUSA, R.; DUPONT, J.: *J. Catal.* 165 (1997), S. 275–278.
- [49] SHELDON, R.: *Chem. Commun.* (2001), Nr. 23, S. 2399–2407.
- [50] GALINSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPNIAK, I.: *Electrochim. Acta* 51 (2006), S. 5567–5580.
- [51] LIU, J.; JÖNSSON, J.; JIANG, G.: *TrAC* 24 (2005), S. 20–27.
- [52] PANDEY, S.: *Anal. Chim. Acta* 556 (2006), S. 38–45.
- [53] BAKER, G.; BAKER, S.; PANDEY, S.; BRIGHT, F.: *Analyst* 130 (2005), S. 800–808.
- [54] KOEL, M.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35 (2005), S. 177–192.
- [55] BRENNECKE, J.; MAGINN, E.: *AIChE Journal* 47 (2001), S. 2384–2389.
- [56] LEWANDOWSKI, A.; GALINSKI, M.: *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004), S. 281–286.
- [57] YUYAMA, K.; MASUDA, G.; YOSHIDA, H.; SATO, T.: *J. Power Sources* 162 (2006), S. 1401–1408.
- [58] NOVÁK, P.; PANITZ, J.; JOHO, F.; LANZ, M.; IMHOF, R.; COLUCCIA, M.: *J. Power Sources* 90 (2000), S. 52–58.
- [59] SATO, T.; MASUDA, G.; TAKAGI, K.: *Electrochim. Acta* 49 (2004), S. 3603.
- [60] TSUDA, T.; LUO, H.; DIA, S.; HUSSEY, C.: *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), S. D171–D176.
- [61] TSUDA, T.; HUSSEY, C.: *J. Electrochem. Soc. Interface* (2007), S. 42–49.
- [62] MARSH, K.; BOXALL, J.; LICHTENTHALER, R.: *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004), S. 93–98.
- [63] WELTON, T.: *Chem. Rev.* 99 (1999), S. 2071–2083.
- [64] HEINTZ, A.; WERTZ, C.: *Pure Appl. Chem.* 78 (2006), S. 1587–1593.
- [65] DATTA, N.: *Chemical Industry Digest* 19 (2006), S. 77.
- [66] MAASE, M.; MASSONNE, K. In: *ACS Symposium Series* Bd. 902. Ludwigshafen: BASF AG, 2005.

- [67] COMYNS, A.: *Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [68] LUDWIG, R.; KRAGL, U.: *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 6702–6704.
- [69] HUDDLESTON, J.; VISSER, A.; REICHERT, W.; WILLAUER, H.; BROKER, G.; ROGERS, R.: *Green Chem.* 3 (2001), S. 156–164.
- [70] ABBOTT, A.; MCKENZIE, K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 4265–4279.
- [71] TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K.; ISHII, Ku.; SUSAN, A. Bin H.; WATANABE, M.: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 13, S. 6103–6110.
- [72] BOESMANN, A.; SCHULZ, P.; WASSERSCHIED, P.: *Monatsh. Chem.* 138 (2007), S. 1159–1161.
- [73] DAVIS, J.: *Functionalized ionic liquids, and methods of use thereof*. Patent WO 03086605, 2003.
- [74] ABBOTT, A.; CAPPER, G.; R. RASHEED, D. D.; TAMBYRAJAH, V.: *Chem. Commun.* (2003), S. 70–71.
- [75] ABBOTT, A.; CAPPER, G.; DAVIES, D.; RASHEED, R.; SHIKOTRA, P.: *Inorg. Chem.* 44 (2005), S. 6497–6499.
- [76] ABBOTT, A.; CAPPER, G.; DAVIES, D.; MCKENZIE, K.; OBI, S.: *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), S. 1280–1282.
- [77] AVALOS, M.; BABIANO, R.; CINTAS, B.; JIMÉNEZ, J.; PALACIOS, J.: *Angew. Chem.* 8 (2006), S. 4008–4012.
- [78] O'MAHONY, A.; SILVESTER, D.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C.; COMPTON, R.: *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008), S. 2884–2891.
- [79] ENDRES, F. (Hrsg.) u. a.: *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [80] DUPONT, J.; SPENCER, J.: *Angew. Chem.* 116 (2004), S. 5408–5409.
- [81] ARDUENGO, A.; HARLOW, R.; KLINE, M.: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), S. 361–363.
- [82] GRÜNDEMANN, S.; KOVACEVIC, A.; ALBRECHT, M.; FALLER, J.; CRABTREE, R.: *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), S. 10473–10481.
- [83] NIST: *Ionic Liquids Database*. <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/>, Abruf: 12.2.2010.
- [84] ANDERSON, J.; ARMSTRONG, D.; WEI, G.: *Anal. Chem.* (2006), S. 2893–2902.
- [85] PLECHKOVA, N.; SEDDON, K.: *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008), S. 123–150.
- [86] BARROW, G.: *Physikalische Chemie*. 3. Auflage. Wien: Bohmann, 1979.
- [87] GORDON, J.; SUBBARAO, G.: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), S. 7445–7454.
- [88] CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D.: *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005), S. 275–297.
- [89] CROSTHWAITE, J.; MULDOON, M.; DIXON, J.; ANDERSON, J.; BRENNECKE, J.: *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005), S. 559–568.

- 
- [90] ENDRES, F.; ABEDIN, S. Zein E.; BORISSENKO, N.: *Z. Phys. Chem.* 220 (2006), S. 1377–1394.
- [91] BÔNHOTE, P.; DIAS, A.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M.: *Inorg. Chem.* 35 (1996), S. 1168–1178.
- [92] HAPIOT, P.; LAGROST, C.: *Chem. Rev.* 108 (2008), Nr. 7, S. 2238–2264.
- [93] DZYUBA, S.; BARTSCH, R.: *ChemPhysChem* 3 (2002), S. 161–166.
- [94] FULCHER, G.: *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1923), S. 339.
- [95] VOGEL, H.: *Phys. Z.* 22 (1921), S. 645.
- [96] TAMMANN, G.; HESSE, W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926), S. 245–257.
- [97] COHEN, M.; TURNBULL, D.: *J. Chem. Phys.* 31 (1959), S. 1164–1169.
- [98] EARLE, M.; ESPERANCA, J.; GILEA, M.; LOPES, J. C.; REBELO, L.; MAGEE, J.; SEDDON, K.; WIDEGREN, J.: *Nature* 439 (2006), S. 831–833.
- [99] ENDRES, F.; EL ABEDIN, S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 2102–2116.
- [100] FANNIN, A.; FLOREANI, D.; KING, L.; LANDERS, J.; PIERSMA, B.; STECH, D.; VAUGHN, R.; WILKES, J.; JOHN, W.: *J. Phys. Chem.* 88 (1984), S. 2614–2621.
- [101] SANDERS, J.; WARD, E.; HUSSEY, C.: *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), S. 325–330.
- [102] SORIANO, A.; DOMA, B.; LI, M.: *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009), S. 301–307.
- [103] TOKUDA, H.; TSUZUKI, S.; SUSAN, M.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M.: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 39, S. 19593–19600.
- [104] FREDLAKE, C.; CROSTHWAITE, J.; HERT, D.; AKI, S.; BRENNECKE, J.: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), S. 954–964.
- [105] WIDEGREN, J.; SAURER, E.; MARSH, K.; MAGEE, J.: *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005), S. 569–575.
- [106] SCHRÖDER, U.; WADHAWAN, J.; COMPTON, R.; MARKEN, F.; SUAREZ, P.; CONSORTI, C.; SOUZA, R. de; DUPONT, J.: *New J. Chem.* 24 (2000), S. 1009–1015.
- [107] KROON, M.; BUIJS, W.; PETERS, C.; WITKAMP, G.: *Green Chem.* 8 (2006), S. 241–245.
- [108] MCEWEN, A.; NGO, H.; LECOMPTE, K.; GOLDMAN, J.: *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), S. 1687–1695.
- [109] XIAO, L.; JOHNSON, K.: *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), S. E307–E311.
- [110] SPEISER, B.: *ChiuZ* 1 (1981), S. 21–26.
- [111] EICHHORN, E.; RIEKER, A.; SPEISER, B.: *Analytica Chimica Acta* 256 (1992), Nr. 2, S. 243–249.
- [112] SUAREZ, P.; SELBACH, V.; CLARISSE, J.; PIATNICKI, M.; AZAMBUJA, D.; DUPONT, J.; DULLIUS, L.; EINLOFT, S.: *Electrochim. Acta* 42 (1997), S. 2533–2535.
- [113] EVANS, R.; KLYMENKO, O.; HARDACRE, C.; SEDDON, K.; COMPTON, R.: *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003), S. 179–188.

- [114] ENDRES, F.; FREYLAND, W.: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 10229–10233.
- [115] ZHANG, J.; BOND, A.: *Analyst* 130 (2005), S. 1132–1147.
- [116] SUKARDI, S.; ZHANG, J.; BURGAR, I.; HORNE, M.; HOLENKAMP, A.; MACFARLANE, D.; BOND, A.: *Electrochem. Commun.* 10 (2008), S. 250–254.
- [117] GRITZNER, G.; KUTA, J.: *Pure Appl. Chem.* 54 (1982), S. 1587–1532.
- [118] STOJANOVIC, R.; BOND, A.: *Anal. Chem.* 65 (1993), Nr. 1, S. 56–64.
- [119] ZHANG, J.; BOND, A.: *Anal. Chem.* 75 (2003), S. 2694–2702.
- [120] MATSUMIYA, M.; TERAZONO, M.; TOKURAKU, K.: *Electrochim. Acta* 51 (2006), S. 1178–1183.
- [121] BHATT, A.; I.; BOND, A.; MACFARLANE, D.; ZHANG, J.; SCOTT, J.; STRAUSS, C.; IOTOV, P.; KALCHEVA, S.: *Green Chem.* 8 (2006), S. 161–171.
- [122] HULTGREN, V.; MARIOTTI, A.; BOND, A.; WEDD, A.: *Anal. Chem.* 74 (2002), S. 3151–3156.
- [123] NAGY, L.; GYETVAI, G.; KOLLÁR, L.; NAGY, G.: *J. Biochem. Biophys. Methods* 69 (2006), S. 121–132.
- [124] LODERMEYER, J.: *Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten aus wässrigen Lösungen*, Universität Regensburg, Dissertation, 2006.
- [125] ENDRES, F.: *ChemPhysChem* 3 (2002), S. 144–154.
- [126] ENDRES, F.: *Nachr. Chem.* 55 (2007), S. 507–511.
- [127] NULI, Y.; YANG, J.: *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006), S. 8086–8090.
- [128] CHEN, P.; HUSSEY, C.: *Electrochim. Acta* 52 (2006), S. 1857–1864.
- [129] ALI, M.; NISHIKATA, A.; TSURU, T.: *Electrochim. Acta* 42 (1997), S. 2347–2354.
- [130] ABBOTT, A.; NANDHRA, S.; POSTLETHWAITE, S.; SMITH, E.; RYDER, K.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007), S. 3735–3743.
- [131] ABBOTT, A.; GRIFFITH, J.; NANDHRA, S.: *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008), S. 2033–2039.
- [132] HE, P.; LIU, H.; LI, Z.; LIU, Y.; XU, X.; LI, J.: *Langmuir* 20 (2004), S. 10260–10267.
- [133] BORISSOV, D.; ARAVINDA, C.; FREYLAND, W.: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 11606–11615.
- [134] GOSSER, D.: *Cyclic Voltammetry: Simulation And Analysis Of Reaction Mechanisms*. Weinheim: Wiley-VCH, 1993.
- [135] HEINZE, J.: *Angew. Chem.* 99 (1987), S. 1096.
- [136] BARD, A.; FAULKNER, L. und HARRIS, D. (Hrsg.): *Electrochemical methods*. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

- 
- [137] COMPTON, R.; BANKS, C.: *Understanding Voltammetry*. New Jersey: World Scientific, 2007.
- [138] OLDHAM, K.; MYLAND, J.: *Fundamentals of electrochemical science*. Academic Press, 1994.
- [139] SCHÖFFSKI, K.: *ChiuZ* 34 (2000), S. 170–175.
- [140] ASTM International: *Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings*. ASTM B571-97e1, 1997.
- [141] SHARMA, A.: *Met. Finish.* 90 (1992), S. 23–26.
- [142] PETROVA, M.: *Galvanotechnik* 97 (2006), Nr. 9, S. 2115–2123.
- [143] ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH. (Hrsg.): *Alumseal 650, Zincate Process*. Atotech Deutschland GmbH.
- [144] SNOOK, G.; BEST, S.; PANDOLFO, G.; HOLLENKAMP, F.: *Electrochem. Commun.* 8 (2006), S. 1405–1411.
- [145] SAHEB, A.; JANATA, J.; JOSOWICZ, M.: *Electroanal.* 18 (2006), S. 405–409.
- [146] SPEISER, B. In: GECKELER, K. (Hrsg.) und ECKSTEIN, H. (Hrsg.): *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 1998.
- [147] ASTM International: *Standard Guide for Descaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces*. ASTM B600-91 e1, 1997.
- [148] MOHD, Y.; PLETCHER, D.: *Electrochim. Acta* 52 (2006), S. 786–793.
- [149] *Mineralienatlas: Oxalsäure*. <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Oxals%E4ure>, Abruf: 17.3.2010.
- [150] *Beständigkeitstabelle*. <http://www.euro-titan.com>, Abruf: 12.2.2010.
- [151] SHIM, H.; OH, K.; WOO, J.; HWANG, C.; KIM, K.: *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 73 (2005), S. 252–259.
- [152] WINKLER, F.; GUTTMANN, M.: *Galvanotechnik* 8 (2005), S. 1948–1954.
- [153] GIRO, F.; SAUMER, M.: *Galvanotechnik* 7 (2004), S. 1748–1752.
- [154] HOFMANN, H.; SPINDLER, J.: *Verfahren der Oberflächentechnik: Grundlagen-Vorbehandlung-Beschichtung*. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2004.
- [155] TAKÁCS, D.: *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006), Nr. 8, S. 4526–4535.
- [156] ENDRES, F.; BUKOWSKI, M.; HEMPELMANN, R.; NATTER, H.: *Angew. Chem.* 115 (2003), S. 3550–3552.
- [157] NISHIDA, T.; TASHIRO, Y.; YAMAMOTO, M.: *J. Fluorine Chem.* 120 (2003), Nr. 2, S. 135–141.
- [158] ROGERS, E.; SILVESTER, D.; POOLE, D.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C.; COMPTON, R.: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), S. 2729–2735.

- [159] SHIDDIKY, M.; TORRIERO, A.; ZHAO, C.; BURGAR, I.; KENNEDY, G.; BOND, A.: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 7976–7989.
- [160] NICHOLSON, R.; SHAIN, I.: *Anal. Chem.* 36 (1964), S. 706.
- [161] WOLFF, Christian: *Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen*, Eberhard-Karls Universität Tübingen, Wissenschaftliche Arbeit, 2009.
- [162] SCHWARZ, M.: *Kombinatorische Elektrosynthese in ionischen Flüssigkeiten*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Wissenschaftliche Arbeit, 2005.
- [163] DÜMMLING, S.: *Thermodynamische und kinetische Parameter von Zweielektronentransfers und ihre Strukturabhängigkeit - elektrochemische Reduktion von Imidazolium-Dithiocarboxylaten und Ruthenium-Arenkomplexen*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Dissertation, 2000.
- [164] HEINZE, J.: *Angew. Chem.* 105 (1993), S. 1317.
- [165] BOTT, A.: *Curr. Sep.* 18 (1999), Nr. 1, S. 9–16.
- [166] BOTT, A.; FELDBERG, S.; RUDOLPH, M.: *Curr. Sep.* 15 (1996), Nr. 2, S. 67–71.
- [167] *BASi DigiSim® Simulation Software for Cyclic Voltammetry*. <http://www.basinc.com/products/ec/digisim/>, Abruf: 20.3.2010.
- [168] JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A.; MAJER, V.: *Green Chem.* 8 (2006), S. 172–180.
- [169] KRUMMEN, M.; WASSERSCHIED, P.; GMEHLING, J.: *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), S. 1411–1417.
- [170] ZHOU, Q.; WANG, L.: *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), S. 905–908.
- [171] HARRIS, K.; WOOLF, L.; KANAKUBO, M.: *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), S. 1777–1782.
- [172] JIQIN, Z.; JIAN, C.; CHENGYUE, L.; WEIYANG, F.: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), S. 812–816.
- [173] BAKER, S.; BAKER, G.; KANE, M.; BRIGHT, F.: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 39, S. 9663–9668.
- [174] SEDDON, K.; STARK, A.; TORRES, M.: *ACS Symp. Ser.* 819 (2002), S. 34–39.
- [175] TOKUDA, H.; TSUZUKI, S.; SUSAN, M.; HAYAMIZU, K.; WATANABE, M.: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 19593–19600.
- [176] BACHMANN, T.: *Elektrochemische Untersuchungen von Oxidschichten auf Vanadium und Vanadiumlegierungen*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2008.
- [177] SCHWABE, K.: *Elektrochemie*. Berlin: Akademie-Verlag, 1974.
- [178] HAMANN, C.; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [179] ROGERS, E.; SILVESTER, D.; JOHNES, S. W.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C.; RUSSELL, A.; DAVIES, S.; COMPTON, R.: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 13957–13966.
- [180] BOMPAROLA, R.; CAPORALI, S.; LAVACCHI, A.; BARDI, U.: *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007), S. 9485–9490.
- [181] XU, X.; HUSSEY, C.: *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), S. 1295–1300.
- [182] KATAYAMA, Y.; DAN, S.; MIURA, T.; KISHI, T.: *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), Nr. 2, S. C102–C105.

## Abbildungsverzeichnis

3.1	Beeinflussung der $\alpha$ - $\beta$ -Phasenumwandlung von Titan durch Zusatz von Legierungselementen . . . . .	11
3.2	Die wichtigsten Anwendungsgebiete von Titan und seinen Legierungen . . . . .	13
3.3	Binäres Phasendiagramm Titan - Sauerstoff . . . . .	14
3.4	POURBAIX-Diagramm für das System Ti - H <sub>2</sub> O . . . . .	15
3.5	Schematischer Ablauf des isothermen Diffusionslötens . . . . .	18
3.6	Binäres Phasendiagramm Silber - Zinn . . . . .	19
4.1	Entwicklung der Publikationsanzahl über <i>Ionic Liquids</i> und <i>Molten Salts</i> von 1960 bis 2008 . . . . .	25
4.2	Beispiele für gängige Strukturelemente ionischer Flüssigkeiten . . . . .	27
4.3	Abhängigkeit der Viskosität, der Summe der kationischen und anionischen Selbstdiffusionskoeffizienten und der molaren Leitfähigkeit von der Alkylkettenlänge in [C <sub>x</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	28
4.4	Beispielstruktur für ein ARDUENGO-Carben . . . . .	31
4.5	Schematischer Aufbau der Ag/Ag <sup>+</sup> -Referenzelektrode; Positionierung der HABER-LUGGIN-Kapillare zur Arbeitselektrode . . . . .	37
4.6	Spannungsgefälle zwischen Arbeits- (WE) und Gegenelektrode (CE) in voltametrischen Experimenten . . . . .	37
4.7	Molekülstruktur des internen Redoxstandards [Co(Cp) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] . . . . .	39
4.8	Bereits untersuchte Metall- bzw. Legierungsabscheidungen aus ionischen Flüssigkeiten . . . . .	41
5.1	Verwendete Ti-6Al-4V-Probengeometrien . . . . .	47
5.2	Spannungsverlauf in einem cyclischen Voltammogramm; ein typisches cyclisches Voltammogramm einer reversiblen Reduktion mit spezifischen Kenngrößen . . . . .	51
5.3	Prinzipielles Strömungsverhalten an einer rotierenden Scheibenelektrode . . . . .	52
5.4	Flüssigkeitsmesszelle für die XRF . . . . .	54
5.5	Mechanisches Presswerkzeug zur Durchführung von Biegeversuchen . . . . .	56
5.6	Aufbau der elektrochemischen Zelle . . . . .	62
6.1	REM-Aufnahmen einer gereinigten, ungebeizten Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	71
6.2	REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V-Oberfläche, die bis zur ersten Gasentwicklung in fluoridischer Beize vorbehandelt wurde . . . . .	71
6.3	REM-Aufnahmen einer Ti-6Al-4V-Oberfläche, die in fluoridischer Beize stark überätzt wurde . . . . .	71
6.4	Probe A: ungebeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	73
6.5	Probe B: bis zur ersten Gasentwicklung gebeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	73
6.6	Probe C: stark überbeizte Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	73

6.7	REM-Aufnahmen der Proben A, B und C von Ti-6Al-4V . . . . .	74
6.8	Linear-Sweep-Experiment von unterschiedlich vorbehandeltem Ti-6Al-4V- Proben mit der rotierenden Scheibenelektrode . . . . .	75
6.9	Haftungsbereiche der Au/Pd-Beschichtung auf Ti-6Al-4V . . . . .	77
6.10	REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V-Flachproben, beschichtet mit Au/Pd . . . . .	78
6.11	Einzel- und Gesamtschichtwachstum von Au, Pd und Au/Pd bei verschiedenen Stromdichten auf Ti-6Al-4V . . . . .	79
6.12	Zusammensetzung der Au/Pd-Legierungsschichten auf Ti-6Al-4V, abgeschieden bei unterschiedlichen Stromdichten . . . . .	79
6.13	Ti-6Al-4V-Substrat sowie Au/Pd-beschichtete und getemperte Flachproben; Lötknopf und gebogene Ti-6Al-4V-Flachprobe mit Au/Pd beschichtet . . . . .	81
6.14	REM-Aufnahme einer FIB-Lamelle von Au/Pd auf Ti-6Al-4V . . . . .	81
6.15	Ti-6Al-4V-Flachproben mit Au/Pd und Ag sowie Ag-Sn nach Biegetest und Ritzprobe . . . . .	82
6.16	Gebogenes Au/Pd-Ag-Sn beschichtetes Ti-6Al-4V-Plättchen . . . . .	83
6.17	Verlötete Knopfpaare ( Ti-6Al-4V mit Au/Pd-Ag-Sn beschichtet) . . . . .	84
6.18	Ti-6Al-4V-Knopfpaare: mit Au/Pd-Ag-Sn beschichtet, verlötet und gezogen . .	84
6.19	REM/EDX-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: mit NaOH/CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O vorbehandelt	86
6.20	REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V mit HF/HNO <sub>3</sub> gebeizt . . . . .	87
6.21	REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: mit NaOH/CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O vorbehandelt und mit HF/HNO <sub>3</sub> gebeizt . . . . .	87
6.22	REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V :nach der Zinkat/Chromat-Behandlung . . . .	88
6.23	Optische Färbung von Ti-6Al-4V, das in NaOH/CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O vorbehandelt wurde bzw. nach der Zinkat/Chromat-Behandlung . . . . .	88
6.24	REM-Aufnahmen von Ti-6Al-4V: nach dem Verfahren von A. SHARMA mit Nickel beschichtet . . . . .	89
6.25	Schematischer Ablauf der Elektronenübertragung an einer katalytisch wirksamen Metalloberfläche bei der stromlosen Metallabscheidung . . . . .	92
6.26	Binäres Phasendiagramm Nickel - Titan . . . . .	93
7.1	Cyclische Voltammogramme der elektrochemischen Potentialfenster von [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], [Bmim][BF <sub>4</sub> ] und [Bmim][PF <sub>6</sub> ] an GC und Pt gegen Ag/Ag <sup>+</sup> (0.1 M) . . . . .	99
7.2	Das elektrochemische Potentialfenster von [Bmim][BF <sub>4</sub> ] an GC bei unterschied- lichen H <sub>2</sub> O-Gehalten . . . . .	100
7.3	Cyclische Voltammogramme der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+ / 0</sup> -Redoxreaktion in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] an GC und Pt . . . . .	102
7.4	Cyclische Voltammogramme der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+ / 0</sup> -Redoxreaktion in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], [Bmim][BF <sub>4</sub> ] und [Bmim][PF <sub>6</sub> ] an GC . . . . .	103
7.5	Drift der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ bei ansteigender Temperatur . . . . .	107
7.6	$\Delta E_p$ -Variation der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+ / 0</sup> -Redoxreaktion in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] bei verschie- denen Vorschubgeschwindigkeiten . . . . .	111
7.7	Experimentelle und mit zusätzlich 20 $\Omega$ kompensierte cyclische Voltammogramme der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+ / 0</sup> -Redoxreaktion in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	112
7.8	Details zur Berechnungsmethode von $ i_p^{ox}/i_p^{red} $ nach NICHOLSON . . . . .	113

7.9	Die anodische und die kathodische Peakstromdichte als Funktion der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit für die Redoxreaktion von $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . . .	115
7.10	Darstellung der $I$ - $E$ -Kurven nach Abzug des Grundstroms am Beispiel von $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ in $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ . . . . .	116
7.11	Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.11a und b . . . . .	119
7.12	Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.12a und b . . . . .	120
7.13	Grafische Auswertung der Daten aus den Tabellen 7.13a und b . . . . .	121
7.14	Linear-Sweep-Aufnahmen an der RDE: 500 - 3000 rpm und die korrelierenden LEVICH-Plots der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion . . . . .	122
7.15	ARRHENIUS-Plot für $D_{+0}^{\text{CV}}$ der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion . . . . .	124
7.16	Cyclische Voltammogramme der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ an Ti-6Al-4V bei 1. Durchlauf bzw. Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit . . . . .	127
7.17	Cyclische Voltammogramme der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion in $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ an Ti-6Al-4V bei 1. Durchlauf bzw. Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit . . . . .	128
7.18	Abhängigkeit von $\Delta E_p$ der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion von der Vorschubgeschwindigkeit an Ti-6Al-4V und GC, in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ . . .	129
7.19	Cyclische Voltammogramme der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion in $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ an Ti-6Al-4V bei einmaligem Durchlauf bzw. korrelierende Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit . . . . .	131
7.20	Überlagerte cyclische Voltammogramme der Scans 1 - 3 der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ im Scanbereich mit $E_1 = -1.1$ V und $E_{\text{sp}} = -3$ V . . . . .	132
7.21	Überlagerte cyclische Voltammogramme der Scans 1 - 3 der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V in $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ mit unterschiedlich langen Scanbereichen . . . . .	135
7.22	Schematisches Strom-Spannungs-Diagramm einer passivierenden Elektrode . .	137
7.23	Das elektrochemische Potentialfenster von $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ inklusive $\text{AgBF}_4$ und $[\text{Co}(\text{Cp})_2]\text{PF}_6$ . . . . .	139
7.24	$\text{AgBF}_4$ in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ : Abscheidung und Stripping an GC . . . . .	141
7.25	Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber an GC in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ . . . . .	143
7.26	Vergleich der dimensionslosen Strom-Zeit-Transienten der Versuch B, C, D und F im Vergleich zu der theoretischen instantanen und progressiven Nukleation .	144
7.27	Vergleich der dimensionslosen Strom-Zeit-Transienten von Versuch B im Vergleich zu der theoretischen instantanen und progressiven Nukleation . . . . .	144
7.28	$\text{AgBF}_4$ in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ : Abscheidung und Stripping an Platin . . . . .	146
7.29	Ag-Abscheidung an Pt in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ : Überlagerte kathodische Peakströme $I_p^{\text{red}}$ bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; der $I_p^{\text{red}}$ als Funktion der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ . . . . .	148
7.30	Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber an Pt in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ ; zugehöriger COTTRELL-Plot . . . . .	149
7.31	Ag-Abscheidung und Stripping an Ti-6Al-4V in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ . . . . .	150

7.32	Vergleich der cyclischen Voltammogramme der Ag-Abscheidung in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] an Pt, GC und Ti-6Al-4V . . . . .	151
7.33	Reihe von experimentellen Stromtransienten für die Abscheidung von Silber an Ti-6Al-4V in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	152
7.34	Probe 1: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer an Luft gereinigten, unpolierten Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	154
7.35	Probe 2: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer an Luft gereinigten, polierten (SiC 500, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	155
7.36	Probe 3: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 500, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	156
7.37	Probe 4: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche . . . . .	156
7.38	Probe 5: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche aus gesättigter Lösung (1 h) . .	157
7.39	Probe 6: REM-Aufnahmen nach der Ag-Zementation an einer, in der Glovebox polierten (SiC 2400, IL) Ti-6Al-4V-Oberfläche aus gesättigter Lösung (24 h) . .	157
7.40	Cyclische Voltammogramme der Proben 1 bis 4: Ag-Stripping mit unterschiedlicher Vorbehandlung . . . . .	158

## Tabellenverzeichnis

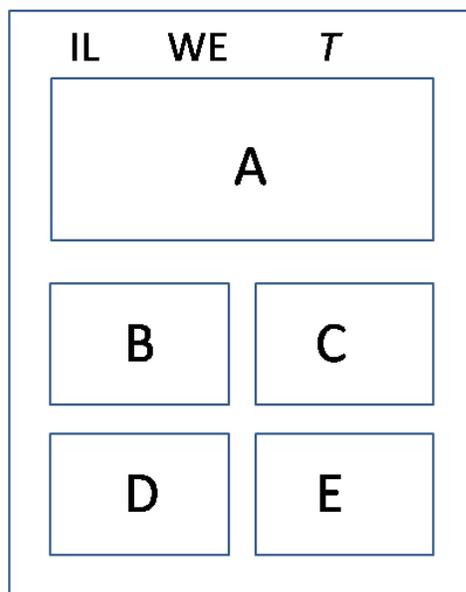
3.1	Physikalische Eigenschaften von Titan im Vergleich zu anderen Werkstoffen . . .	10
3.2	Zusammensetzung von Ti-6Al-4V in Gew.-% (DIN 17851) . . . . .	12
3.3	Typische physikalische Eigenschaften von Ti-6Al-4V . . . . .	12
4.1	Einteilung der ionischen Flüssigkeiten nach ihren Anionen . . . . .	29
4.2	Grundsätzliche Unterschiede zwischen den ionischen Flüssigkeiten und den organischen Lösungsmitteln . . . . .	32
4.3	physikochemische Eigenschaften von ausgewählten ionischen Flüssigkeiten . . .	35
5.1	Reinigungsverfahren für Ti und Ti-6Al-4V . . . . .	57
5.2	Parameter zum elektrochemischen Beschichten mit Au/Pd . . . . .	58
5.3	Schema zur stromlosen Ni- und Au-Abscheidung auf Titanlegierungen . . . . .	59
5.4	Zinkatverfahren mit Alumseal 650 . . . . .	61
5.5	Beschichtungsparameter für elektrochemische Aufbringung von Ag bzw Ag-Sn .	62
5.6	Vorgehen zum Schleifen und Polieren von Elektroden . . . . .	64
6.1	Variierte Parameter bei der Au/Pd-Beschichtung von Ti-6Al-4V bei unterschiedlicher thermischer Behandlung . . . . .	80
6.2	Ergebnisse der Zugtests von Au/Pd-Ag-beschichteten Ti-6Al-4V Knöpfen . . .	84
7.1	Experimentelle Werte für die Größe der elektrochemischen Potentialfenster von [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], [Bmim][BF <sub>4</sub> ] und [Bmim][PF <sub>6</sub> ] . . . . .	100
7.2	Literaturwerte für die Größe der elektrochemischen Potentialfenster der ILs . .	100
7.3	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ) <sup>+0</sup> ] in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] bei 25 °C . . . . .	104
7.4	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ) <sup>+0</sup> ] in [Bmim][BF <sub>4</sub> ] bei 25 °C . . . . .	105
7.5	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ) <sup>+0</sup> ] in [Bmim][PF <sub>6</sub> ] bei 25 °C . . . . .	106
7.6	Mittelwerte der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion . .	107
7.7	Mittelwerte der Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p$ der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion .	108
7.8	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ) <sup>+0</sup> ] in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] an GC bei 40 °C (von großen zu kleinen Vorschubgeschwindigkeiten gescannt) .	110
7.9	Verkleinerung von $\Delta E_p$ durch $iR$ -Kompensation (20 $\Omega$ ) mittels GPES-Software: [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], GC, 40 °C . . . . .	111
7.10	Mittelwerte der Peakstromverhältnisse $ i_p^{ox}/i_p^{red} $ der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion	114
7.11	Abhängigkeit der dynamischen Viskosität und Dichte von der Temperatur in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] bei Atmosphärendruck . . . . .	119

7.12	Abhängigkeit der dynamischen Viskosität und Dichte von der Temperatur in [Bmim][BF <sub>4</sub> ] bei Atmosphärendruck . . . . .	120
7.13	Abhängigkeit der dynamischen Viskosität und Dichte von der Temperatur in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] bei Atmosphärendruck . . . . .	121
7.14	Literaturwerte für Diffusionskoeffizienten $D_{+/0}$ und $D_{0/+}$ der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion . . . . .	123
7.15	Diffusionskoeffizienten $D_{+/0}$ der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], [Bmim][BF <sub>4</sub> ] und [Bmim][PF <sub>6</sub> ] bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	123
7.16	Experimentelle Aktivierungsenergien $E_A$ . . . . .	125
7.17	Literaturwerte der Aktivierungsenergien $E_A$ . . . . .	125
7.18	Theoretisch berechnete Werte der Aktivierungsenergien $E_{A,\eta}$ . . . . .	125
7.19	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> an Ti-6Al-4V in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] bei 25 °C . . . . .	127
7.20	Auswertung des 1-e <sup>-</sup> -Reduktionsprozesses von [(Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> in [Bmim][BF <sub>4</sub> ] bei 25 °C . . . . .	128
7.21	$E_p$ und $\Delta E_p$ der Redoxreaktionen aus Abbildung 7.20 ( $E_1 = -1.1$ V und $E_{sp} = -2.8$ V) . . . . .	133
7.22	Die Peakpotentiale $E_p$ und Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p$ der Redoxreaktionen [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> in den Abbildungen 7.21a-c . . . . .	133
7.23	Experimentelle Daten zu Abbildung 7.24: Ag-Abscheidung und Stripping an GC in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	141
7.24	Daten aus Abbildung 7.25 . . . . .	142
7.25	Literaturergebnisse zum Nukleationsvorgang der Ag-Abscheidung auf Glas-kohlenstoff mittels Chronoamperometrie . . . . .	145
7.26	Experimentelle Daten zu Abbildung 7.28: Ag-Abscheidung und Stripping an Pt in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	146
7.27	Daten aus Abbildung 7.30 . . . . .	147
7.28	Experimentelle Daten zu Abbildung 7.31 . . . . .	150
7.29	Daten aus Abbildung 7.33 . . . . .	152
7.30	Vorgehensweise zum Zementieren von Silber auf Ti-6Al-4V . . . . .	153
7.31	Zusammenfassung der Kenndaten der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion an Pt und GC in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ], [Bmim][BF <sub>4</sub> ] und [Bmim][PF <sub>6</sub> ] bei 25 bzw. 60 °C . . . . .	165
7.32	Zusammenfassung der Kenndaten der [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> -Redoxreaktion an Ti-6Al-4V in [Bmim][NTf <sub>2</sub> ] und [Bmim][BF <sub>4</sub> ] bei 25 °C . . . . .	166

## Appendix

### Daten der $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ -Redoxreaktion an GC und Pt in $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$ , $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ und $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ (30 - 60 °C)

Pro Seite werden die experimentellen Ergebnisse der in Kapitel 7.2 ausgewerteten Daten jeweils für eine Messreihe angegeben. Es liegt folgende Zuordnung vor:



(A) Tabellierte Ergebnisse zum Redoxverhalten von  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  in  $[\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$  ( $c = 10.7 \text{ mM}$ ),  $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$  ( $c = 4.0 \text{ mM}$ ) und  $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$  ( $c = 5.4 \text{ mM}$ ) an GC und Pt bei Temperaturen zwischen 30 - 60 °C.

(B) Serien überlagerter cyclischer Voltammogramme (100, 500, 1000, 5000 und 10 000  $\text{mV s}^{-1}$ )

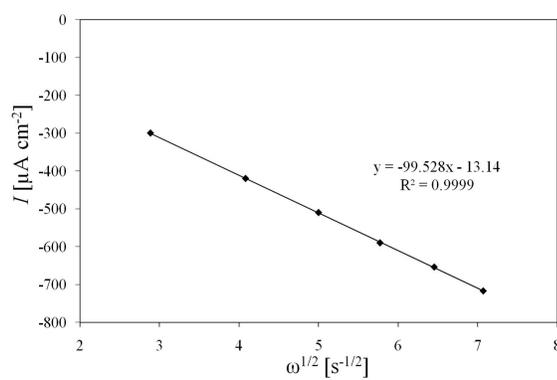
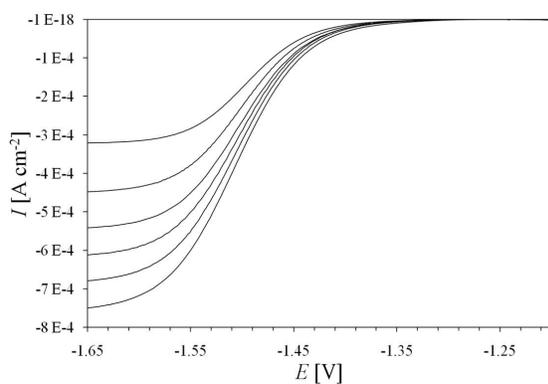
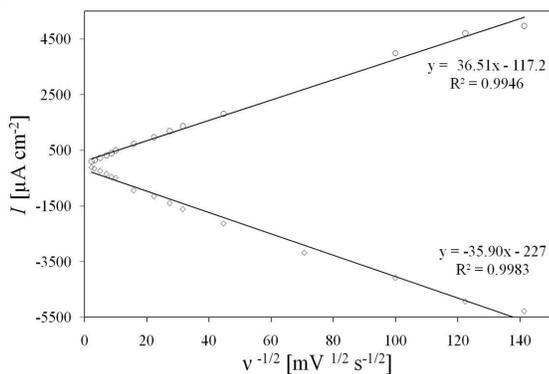
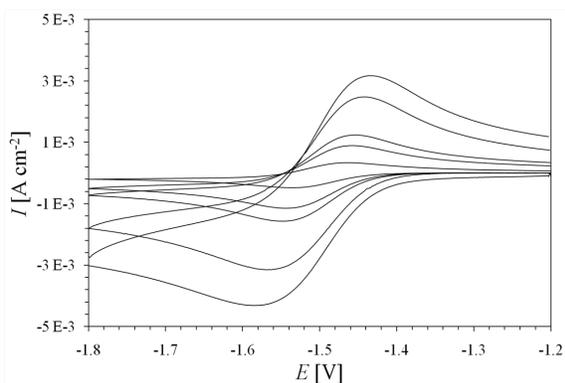
(C) Plot der Peakstromdichten  $I_p^{\text{red}}$  und  $I_p^{\text{ox}}$  gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $\sqrt{v}$

(D) Experimentelle RDE-Kurven ( $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ : 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 rpm)

(E) Zu (D) korrelierender LEVICH-Plot (Auftragung der Grenzströme bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten)

**[Bmim][NTf<sub>2</sub>]                      GC                      30 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1512	-1479	66	-114	106	0.90	3.2
10	-1512	-1479.5	65	-152	151	0.93	2.8
25	-1511	-1479.5	63	-237	237	0.95	2.8
50	-1515	-1479.5	71	-342	342	0.96	2.9
75	-1515	-1481	68	-451	441	1.03	3.0
100	-1516	-1481.5	69	-491	475	0.98	2.9
250	-1522	-1481.5	81	-937	810	1.01	3.5
500	-1524	-1483	82	-1151	1127	1.07	3.2
750	-1528	-1483	90	-1397	1365	1.08	3.2
1000	-1529	-1482.5	93	-1611	1548	1.10	3.2
2000	-1535	-1483	104	-2127	2119	1.06	2.8
5000	-1546	-1486.5	119	-3183	3000	1.07	2.2
10000	-1563	-1492	142	-4088	3952	1.07	2.0
15000	-1578	-1497	162	-4937	4429	1.11	2.0
20000	-1587	-1500.5	173	-5286	4683	1.08	1.7
<b>MW</b>	<b>-1518</b>	<b>-1481</b>	<b>75</b>			<b>1.03</b>	<b>2.8</b>
$\sigma$	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>11</b>			<b>0.07</b>	<b>0.5</b>

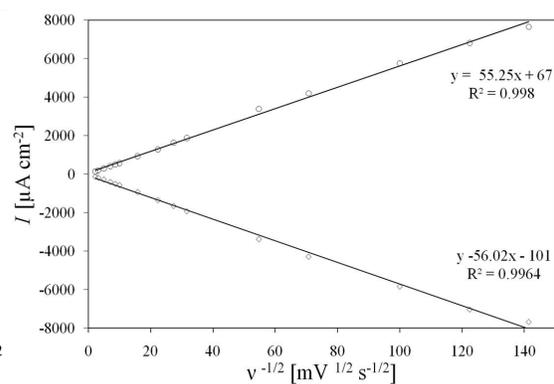
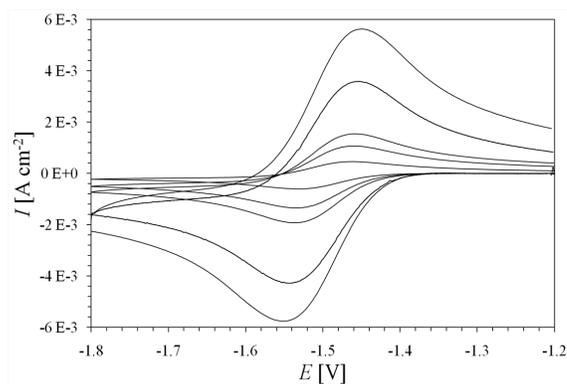


[Bmim][NTf<sub>2</sub>]

GC

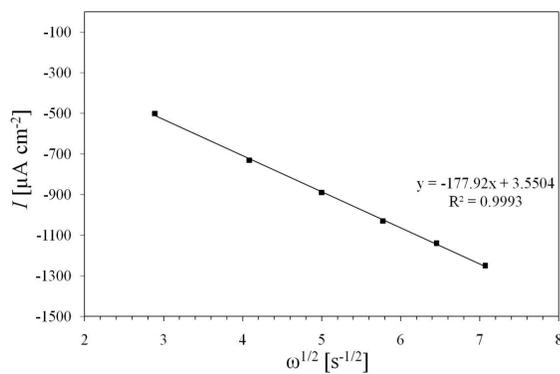
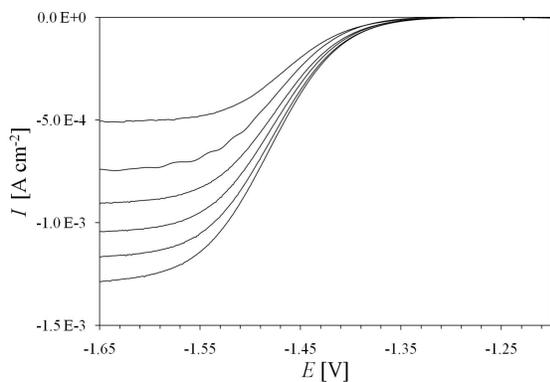
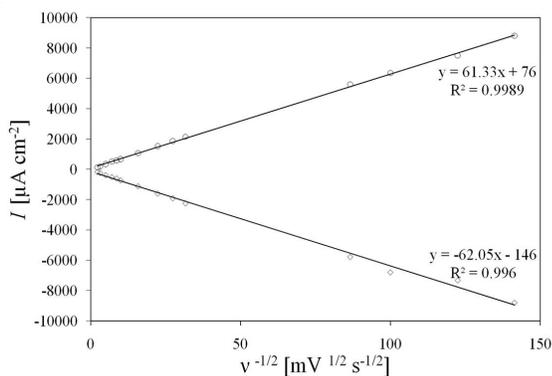
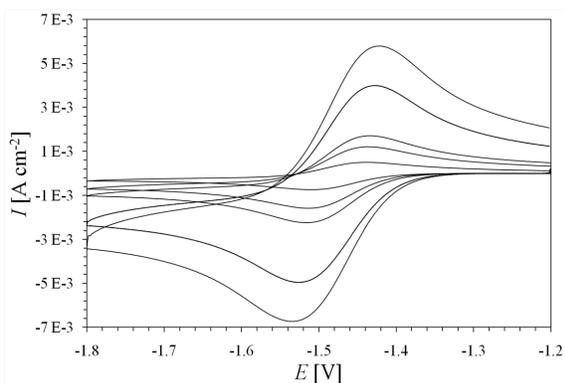
40 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1510	-1477	66	-147	134	0.92	5.5
10	-1509	-1476	66	-192	188	0.98	4.6
25	-1508	-1474.5	67	-295	292	1.01	4.4
50	-1515	-1479	72	-418	411	1.02	4.4
75	-1510	-1477	66	-520	502	1.02	4.6
100	-1513	-1479.5	67	-583	574	1.03	4.3
250	-1511	-1476.5	69	-944	929	1.05	4.5
500	-1511	-1477.5	67	-1365	1278	1.06	4.7
750	-1517	-1479.5	75	-1667	1627	1.07	4.7
1000	-1514	-1478	72	-1937	1873	1.07	4.7
3000	-1521	-1478	84	-3389	3381	1.08	4.8
5000	-1525	-1480.5	89	-4302	4191	1.01	4.7
10000	-1533	-1482.5	101	-5849	5754	1.08	4.3
15000	-1539	-1484.5	109	-7040	6810	1.13	4.2
20000	-1541	-1484.5	113	-7691	7643	1.12	3.7
<b>MW</b>	<b>-1512</b>	<b>-1477</b>	<b>69</b>			<b>1.04</b>	<b>4.5</b>
$\sigma$	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>			<b>0.05</b>	<b>0.4</b>



**[Bmim][NTf<sub>2</sub>]                      GC                      50 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1509	-1473.5	71	-182	130	-	8.7
10	-1508	-1473.5	69	-251	185	-	8.2
25	-1510	-1474	72	-406	376	0.88	8.6
50	-1510	-1476	68	-524	512	0.97	7.2
75	-1509	-1473.5	71	-619	587	1.01	6.7
100	-1509	-1474	70	-738	675	1.00	7.1
250	-1510	-1474.5	71	-1127	1064	1.04	6.6
500	-1513	-1474.5	77	-1611	1524	1.06	6.8
750	-1514	-1475.5	77	-1921	1857	1.01	6.4
1000	-1518	-1473.5	89	-2254	2143	1.07	6.6
7500	-1528	-1477.5	101	-5785	5595	1.05	5.8
10000	-1533	-1478	110	-6802	6349	1.06	6.0
15000	-1537	-1479.5	115	-7333	7500	1.10	4.7
20000	-1541	-1480.5	121	-8810	8810	1.07	5.1
<b>MW</b>	<b>-1511</b>	<b>-1474</b>	<b>74</b>			<b>1.03</b>	<b>6.8</b>
<b>σ</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>6</b>			<b>0.06</b>	<b>1.2</b>

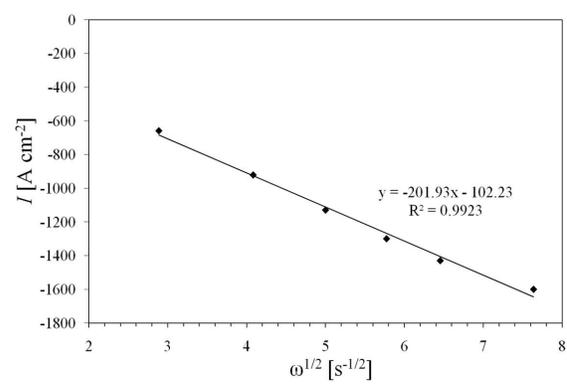
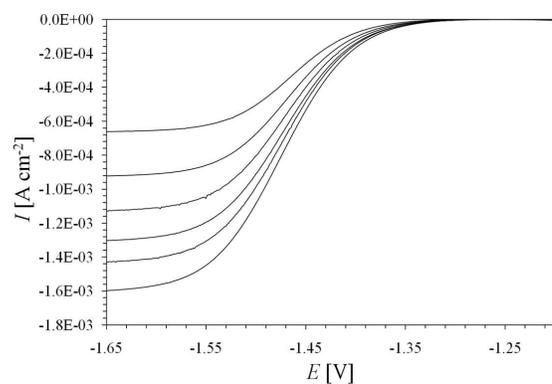
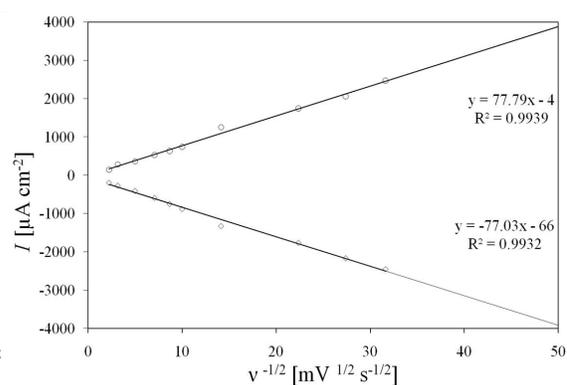
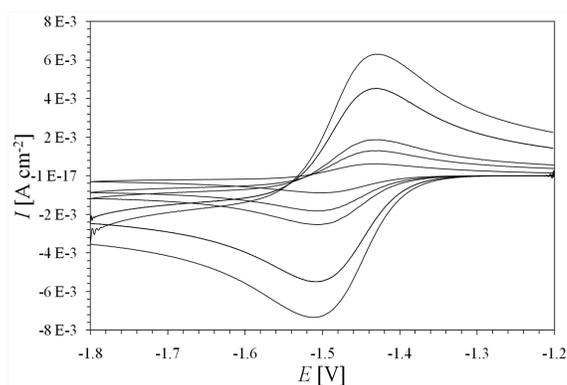


[Bmim][NTf<sub>2</sub>]

GC

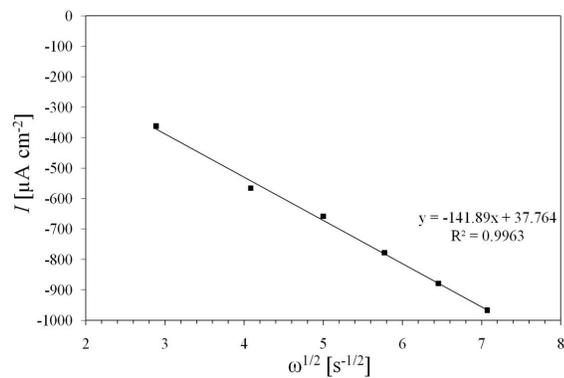
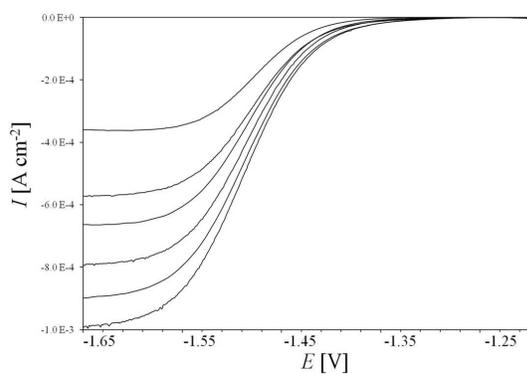
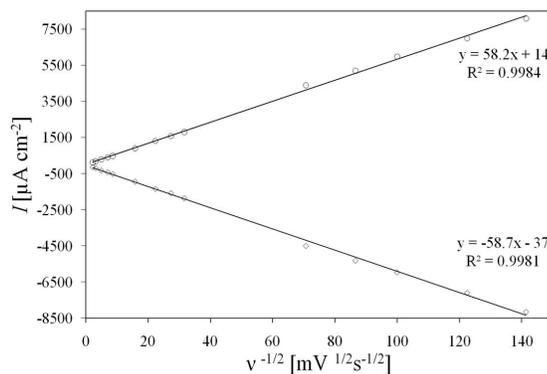
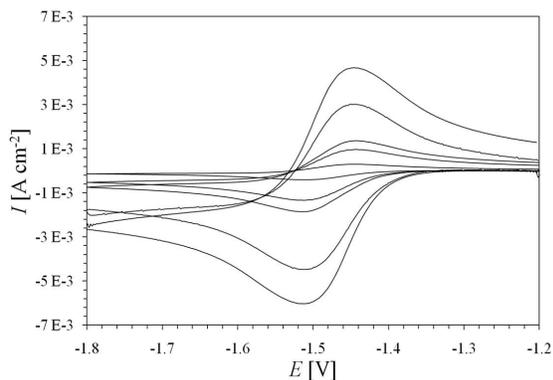
60 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1505	-1470	70	-196	142	-	10.3
10	-1505	-1469	72	-271	282	-	9.8
25	-1501	-1469.5	63	-408	358	0.93	9.0
50	-1499	-1467.5	63	-592	526	0.96	9.4
75	-1503	-1469	68	-747	630	0.97	10.0
100	-1505	-1469.5	71	-881	742	0.95	10.4
250	-1502	-1466.5	71	-1325	1254	0.99	9.4
500	-1508	-1472.5	71	-1762	1746	1.03	8.7
750	-1503	-1469	68	-2167	2056	1.06	8.4
1000	-1507	-1469.5	75	-2452	2468	1.05	8.1
5000	-1509	-1471.5	75	-5437	5492	1.01	7.8
7500	-1509	-1472	74	-6222	6286	1.06	6.8
10000	-1513	-1473	80	-7333	7143	1.06	7.2
15000	-1513	-1472.5	81	-8492	8571	1.06	6.5
20000	-1513	-1471.5	83	-9841	9762	1.08	6.5
<b>MW</b>	<b>-1504</b>	<b>-1469</b>	<b>69</b>			<b>1.02</b>	<b>8.6</b>
$\sigma$	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>4</b>			<b>0.05</b>	<b>1.4</b>



**[Bmim][NTf<sub>2</sub>]      Pt      40 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1510	-1476	68	-143	119	0.79	5.2
10	-1509	-1478	62	-191	183	0.87	4.6
25	-1509	-1477.5	63	-318	286	0.92	5.1
50	-1511	-1476.5	69	-421	405	0.95	4.5
75	-1513	-1479	68	-516	476	0.96	4.5
250	-1512	-1479	66	-944	905	0.99	4.5
500	-1512	-1477.5	69	-1341	1310	0.99	4.6
750	-1510	-1475	70	-1579	1587	1.07	4.2
1000	-1513	-1478	70	-1857	1802	1.02	4.4
5000	-1511	-1480.5	61	-4500	4389	0.96	5.1
7500	-1513	-1479.5	67	-5318	5191	0.96	4.8
10000	-1511	-1479.5	63	-5968	5984	1.08	4.5
15000	-1513	-1480.5	65	-7103	6992	1.10	4.3
20000	-1515	-1481.5	67	-8150	8087	1.11	4.3
<b>MW</b>	<b>-1512</b>	<b>-1478</b>	<b>66</b>			<b>0.98</b>	<b>4.6</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>			<b>0.09</b>	<b>0.3</b>

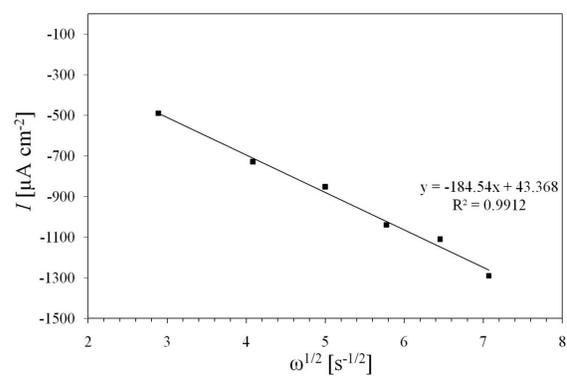
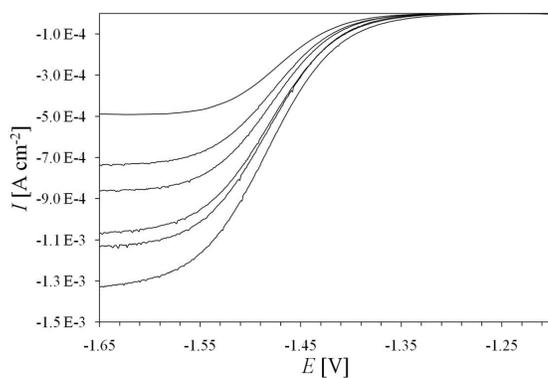
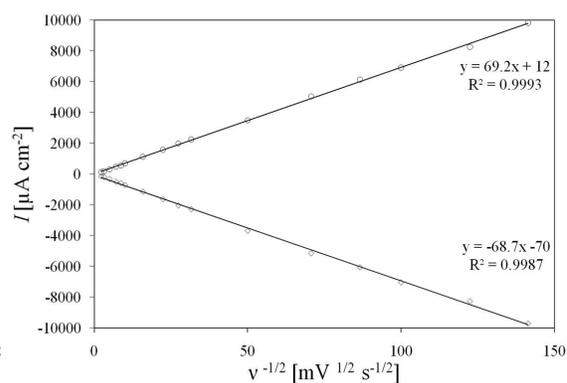
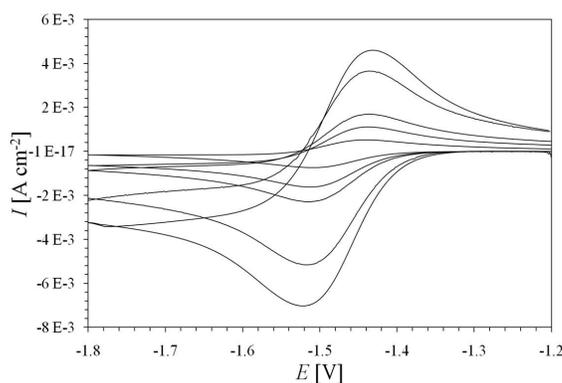


[Bmim][NTf<sub>2</sub>]

Pt

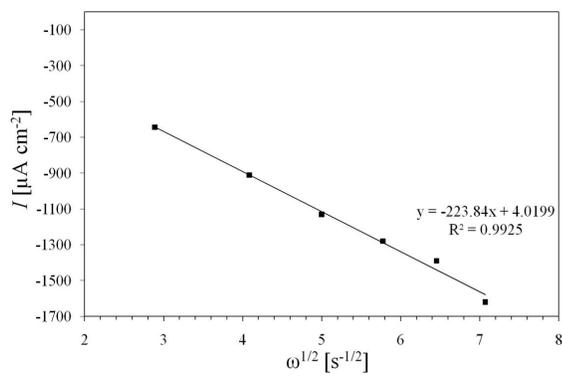
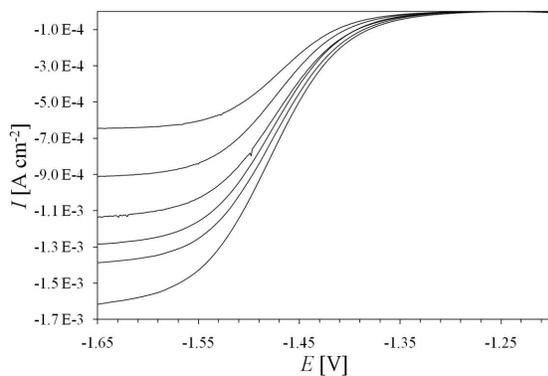
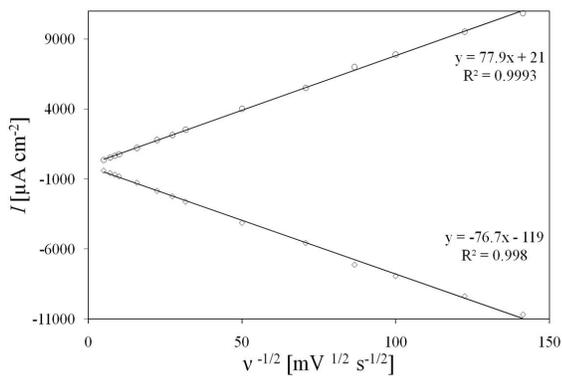
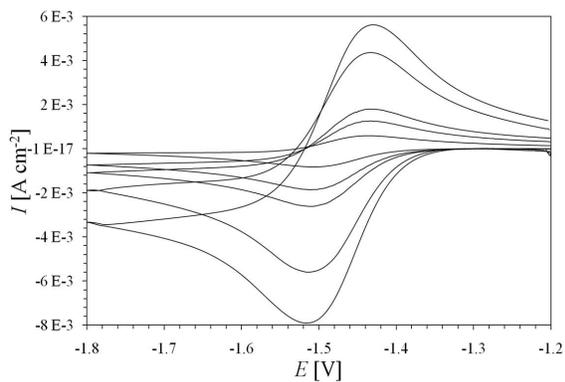
50 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1504	-1471	66	-154	127	0.74	5.9
10	-1505	-1473	64	-206	183	0.82	5.6
25	-1510	-1476	68	-325	302	0.89	5.5
50	-1509	-1474.5	69	-508	476	0.95	6.1
75	-1510	-1475.5	69	-595	556	0.93	6.2
100	-1509	-1474.5	69	-722	698	0.90	6.8
250	-1512	-1475.5	73	-1151	1119	0.95	6.9
500	-1513	-1475.5	75	-1635	1571	0.96	9.9
750	-1516	-1479.5	73	-2040	1984	0.95	7.3
1000	-1515	-1476	78	-2294	2246	1.01	6.9
5000	-1517	-1477.5	79	-5151	5040	1.01	6.9
7500	-1519	-1476.5	85	-6056	6135	1.06	6.4
10000	-1521	-1477.5	87	-7032	6913	0.96	6.4
15000	-1525	-1478.5	93	-8254	8254	1.02	5.9
20000	-1527	-1478.5	97	-9698	9825	0.96	6.1
<b>MW</b>	<b>-1512</b>	<b>-1476</b>	<b>74</b>			<b>0.94</b>	<b>6.7</b>
<b>σ</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>7</b>			<b>0.08</b>	<b>1.1</b>



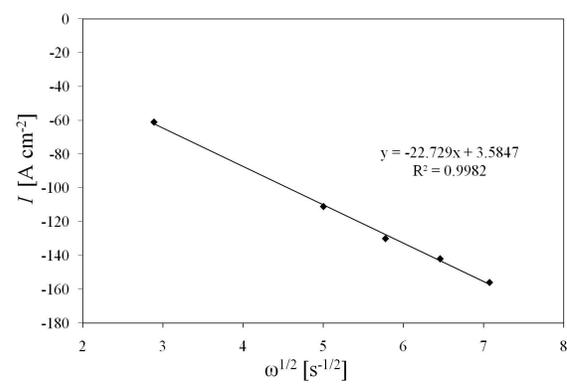
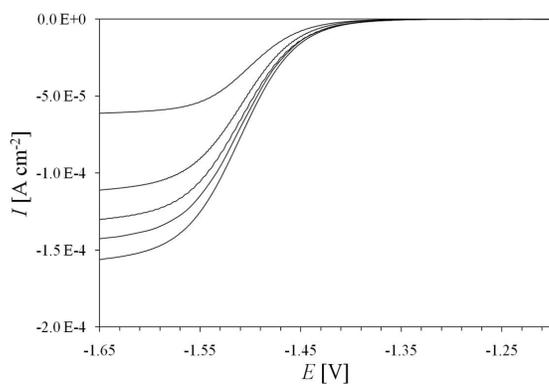
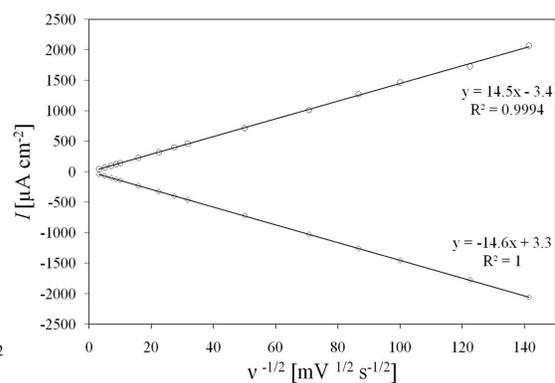
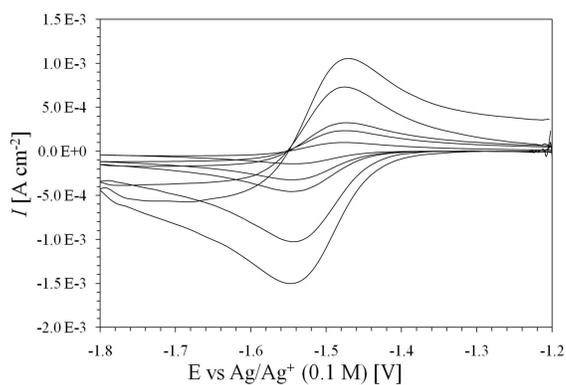
**[Bmim][NTf<sub>2</sub>]      Pt      60 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
25	-1507	-1471	72	-405	365	0.81	8.8
50	-1504	-1470.5	67	-571	524	0.88	8.8
75	-1507	-1470	74	-698	659	0.89	8.8
100	-1507	-1471	72	-818	770	0.91	9.0
250	-1509	-1472.5	73	-1262	1214	0.95	8.6
500	-1512	-1473	78	-1849	1786	0.96	9.2
750	-1511	-1472.5	77	-2238	2135	0.97	9.0
1000	-510	-1472.5	75	-2619	2516	0.97	9.2
2500	-1510	-1474	72	-4127	4008	0.98	9.2
5000	-1513	-1473.5	79	-5571	5516	1.03	8.4
7500	-1515	-1473.5	83	-7127	7008	0.95	9.1
10000	-1515	-1473.5	83	-7937	7897	1.00	8.5
15000	-1517	-1473.5	87	-9365	9532	1.04	7.9
20000	-1519	-1473.5	91	-10683	10849	0.98	7.7
<b>MW</b>	<b>-1511</b>	<b>-1472</b>	<b>77</b>			<b>0.95</b>	<b>8.7</b>
$\sigma$	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>7</b>			<b>0.06</b>	<b>0.5</b>



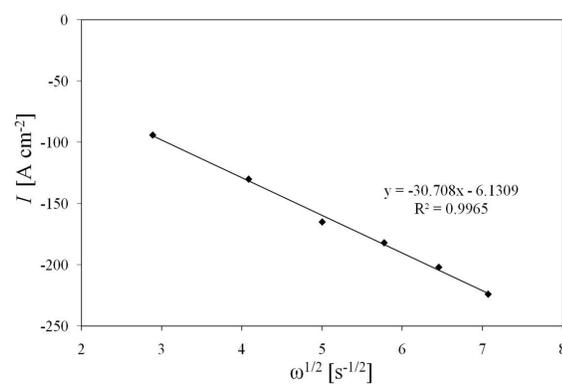
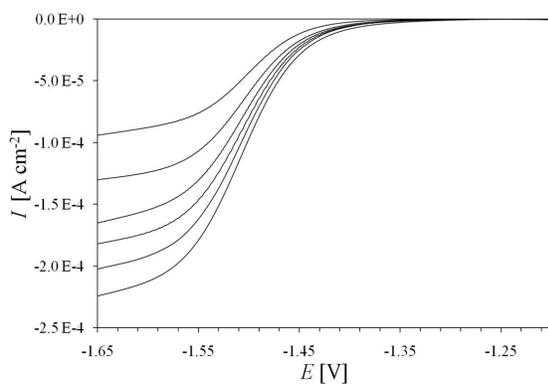
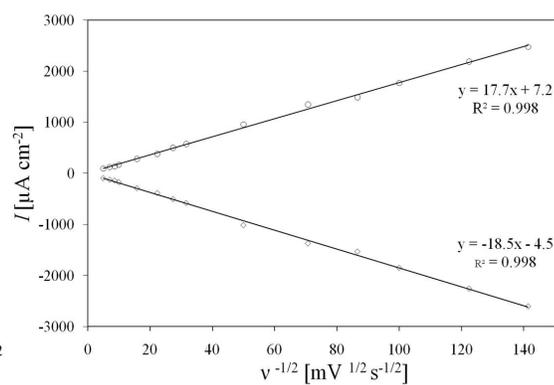
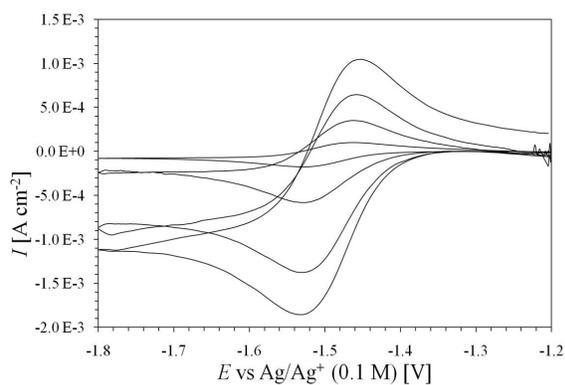
**[Bmim][BF<sub>4</sub>]      GC      30 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1543	-1511.5	63	-43	42	0.91	1.6
25	-1540	-1509.5	61	-69	68	0.93	1.7
50	-1542	-1509	66	-99	99	0.92	1.7
75	-1544	-1511	66	-123	123	0.93	1.8
100	-1543	-1510.5	65	-142	142	0.92	1.8
250	-1543	-1510	66	-229	228	0.93	1.8
500	-1546	-1512	68	-323	316	0.99	1.8
750	-1544	-1508.5	71	-399	399	0.97	1.9
1000	-1547	-1511.5	71	-461	460	0.96	1.9
2500	-1543	-1509.5	67	-717	714	0.91	1.8
5000	-1543	-1510.5	65	-1027	1011	0.96	1.8
7500	-1545	-1508.5	73	-1257	1273	1.03	1.8
10000	-1547	-1509.5	75	-1456	1464	0.96	1.9
15000	-1547	-1510.5	73	-1775	1727	0.92	1.8
20000	-1547	-1510.5	73	-2061	2069	0.84	1.9
<b>MW</b>	<b>-1544</b>	<b>-1510</b>	<b>68</b>			<b>0.94</b>	<b>1.8</b>
<b>σ</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.04</b>	<b>0.1</b>



**[Bmim][BF<sub>4</sub>]                      GC                      40°C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
25	-1530	-1498	64	-99	92	0.89	3.5
50	-1528	-1496.5	63	-130	123	0.89	3.1
75	-1532	-1498.5	67	-146	138	0.93	2.6
100	-1529	-1496.5	65	-177	168	0.88	2.8
250	-1530	-1495.5	69	-294	280	0.94	3.1
500	-1530	-1496	68	-389	380	0.96	2.7
750	-1533	-1500.5	65	-508	498	0.89	3.1
1000	-1529	-1496	66	-584	573	0.89	3.1
2500	-1528	-1495.5	65	-1019	955	0.85	3.8
5000	-1529	-1494.5	69	-1377	1345	0.87	3.4
7500	-1533	-1495.5	75	-1536	1488	0.95	2.8
10000	-1531	-1493.5	75	-1854	1767	0.94	3.1
15000	-1533	-1493.5	79	-2260	2188	0.93	3.1
20000	-1533	-1491.5	83	-2610	2475	0.90	3.1
<b>MW</b>	<b>-1531</b>	<b>-1496</b>	<b>70</b>			<b>0.91</b>	<b>3.1</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>			<b>0.03</b>	<b>0.3</b>

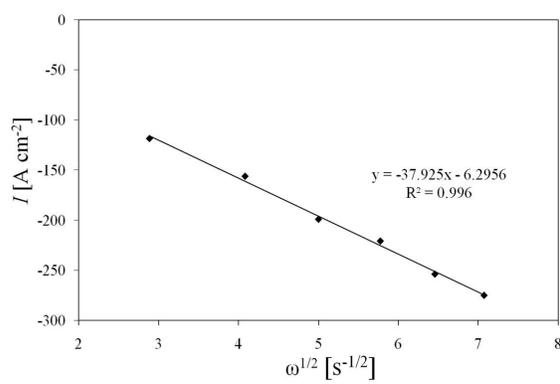
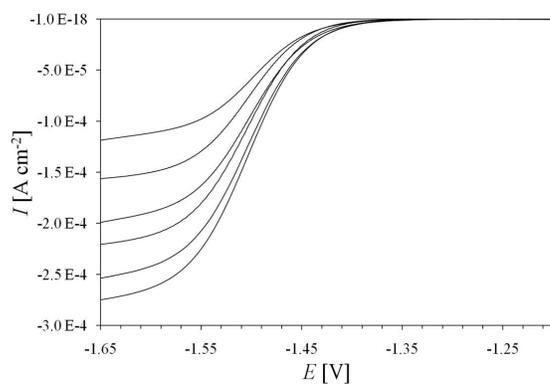
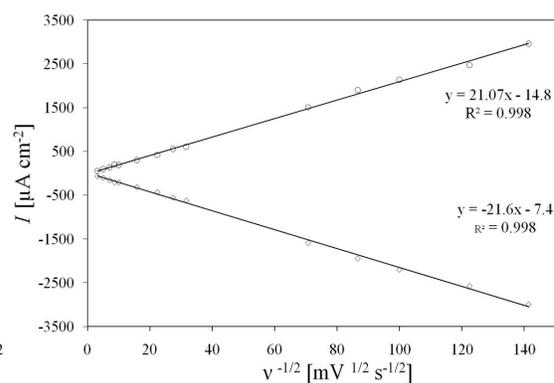
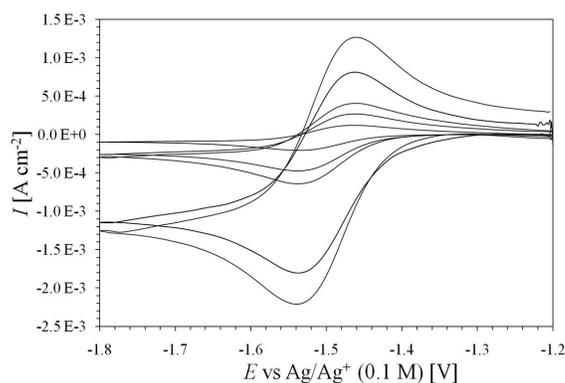


[Bmim][BF<sub>4</sub>]

GC

50 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1539	-1504	70	-67	57	1.08	4.2
25	-1537	-1501.5	71	-103	94	1.06	3.9
50	-1537	-1502.5	69	-154	134	0.88	3.7
75	-1535	-1500.5	69	-207	163	1.06	3.6
100	-1535	-1500.5	69	-209	192	1.05	4.1
250	-1537	-1501.5	71	-318	302	0.91	3.8
500	-1535	-1500.5	69	-430	422	0.92	3.4
750	-1537	-1500.5	73	-557	557	0.91	3.9
1000	-1537	-1500.5	73	-621	605	0.95	3.6
5000	-1535	-1500.5	69	-1592	1504	0.99	4.7
7500	-1537	-1499.5	75	-1950	1902	0.91	4.7
10000	-1539	-1501.5	75	-2204	2133	0.94	4.5
15000	-1539	-1500.5	77	-2578	2475	0.93	4.2
20000	-1543	-1501.5	83	-3000	2960	0.90	4.2
<b>MW</b>	<b>-1537</b>	<b>-1501</b>	<b>72</b>			<b>0.96</b>	<b>4.0</b>
<b>σ</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.07</b>	<b>0.4</b>

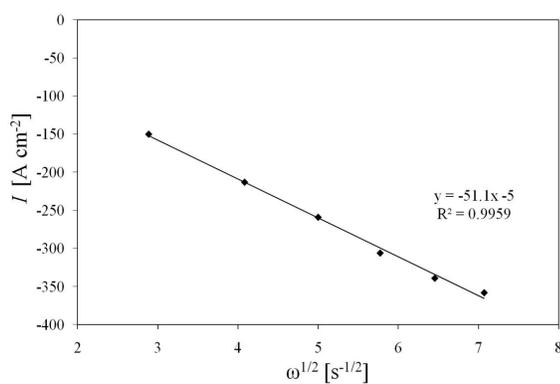
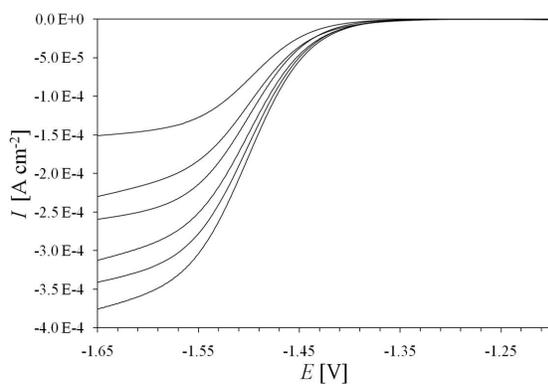
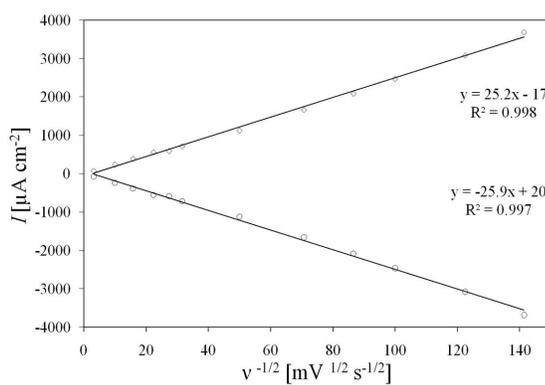
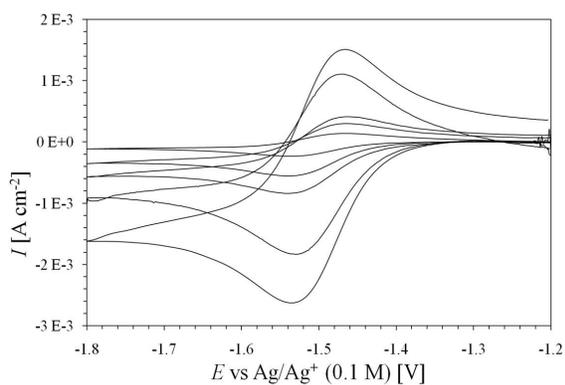


**[Bmim][BF<sub>4</sub>]                      GC                      60°C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+ / 0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1540	-1504	72	-74	68	0.96	5.3
100	-1536	-1501.5	69	-239	223	0.95	5.5
250	-1537	-1502	70	-390	366	1.03	5.9
500	-1540	-1503	74	-557	541	0.95	6.0
750	-1536	-1501.5	69	-589	573	0.95	4.5
1000	-1540	-1503.5	73	-716	684	0.96	4.9
2500	-1536	-1501	70	-1122	1074	0.94	4.8
5000	-1533	-1503.5	59	-1663	1592	0.97	5.3
7500	-1535	-1502.5	65	-2085	2053	0.91	5.6
10000	-1535	-1502.5	65	-2467	2419	0.90	5.9
15000	-1535	-1500.5	69	-3080	3080	0.88	6.1
20000	-1535	-1501.5	67	-3684	3605	0.87	6.5

<b>MW</b>	<b>-1537</b>	<b>-1502</b>	<b>69</b>			<b>0.94</b>	<b>5.5</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.04</b>	<b>0.6</b>

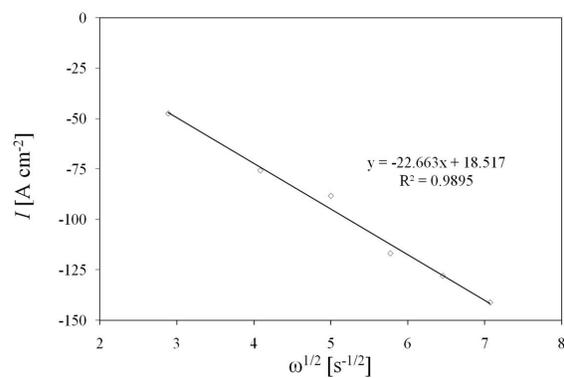
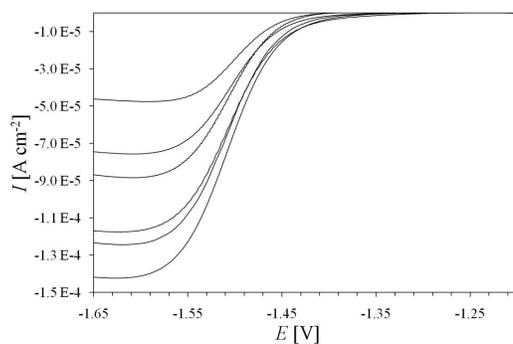
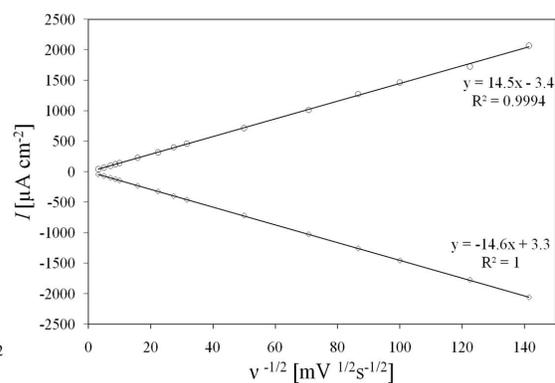
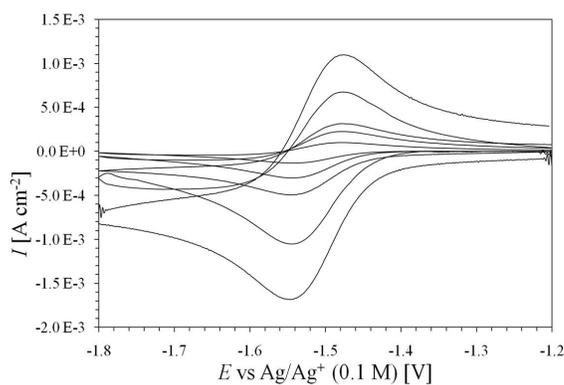


[Bmim][BF<sub>4</sub>]

Pt

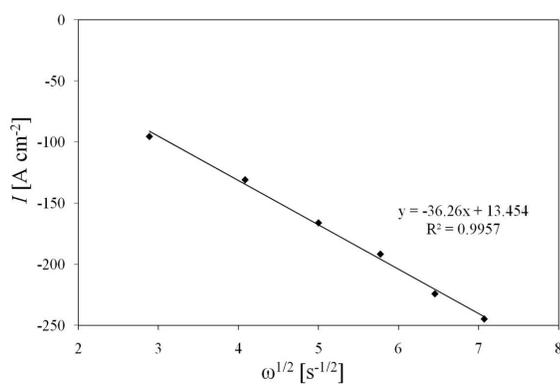
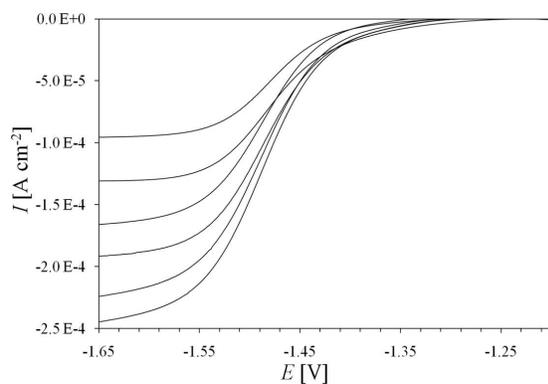
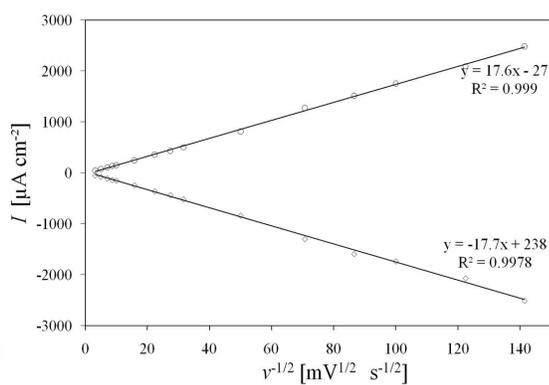
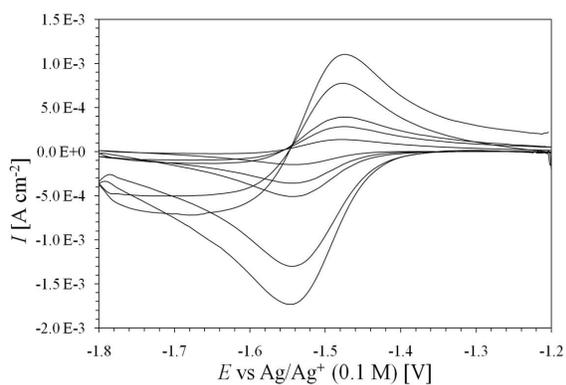
30 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1543	-1511.5	63	-42	42	1.02	1.6
25	-1542	-1512	60	-65	64	0.96	1.5
50	-1543	-1512.5	61	-98	97	0.94	1.7
75	-1544	-1512	64	-118	117	0.94	1.6
100	-1543	-1511.5	63	-134	134	0.99	1.6
250	-1543	-1511	64	-212	210	0.94	1.6
500	-1543	-1511.5	63	-300	301	0.99	1.6
750	-1545	-1512	66	-365	357	1.02	1.6
1000	-1543	-1511	64	-426	425	0.96	1.6
2500	-1544	-1511	66	-688	676	0.93	1.7
5000	-1545	-1511.5	67	-1050	1011	1.04	1.9
7500	-1545	-1512.5	65	-1273	1265	1.00	1.9
10000	-1545	-1511.5	67	-1416	1377	0.99	1.8
15000	-1549	-1512.5	73	-1775	1727	1.05	1.9
20000	-1549	-1512.5	73	-2069	2029	0.98	1.9
<b>MW</b>	<b>-1544</b>	<b>-1512</b>	<b>65</b>			<b>0.98</b>	<b>1.7</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.04</b>	<b>0.1</b>



**[Bmim][BF<sub>4</sub>]      Pt      40 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+ / 0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1544	-1510.5	67	-49	49	1.03	2.2
25	-1543	-1512	62	-76	76	0.96	2.1
50	-1541	-1507.5	67	-109	107	0.97	2.2
75	-1542	-1511.5	61	-137	138	0.96	2.3
100	-1542	-1511.5	61	-150	151	0.98	2.0
250	-1542	-1511	62	-242	244	0.99	2.1
500	-1543	-1510.5	65	-361	355	0.96	2.4
750	-1544	-1508.5	71	-434	431	1.05	2.3
1000	-1545	-1511	68	-517	501	0.99	2.4
2500	-1542	-1511	62	-836	812	0.97	2.5
5000	-1543	-1510.5	65	-1297	1273	0.95	2.0
10000	-1545	-1510.5	69	-1592	1512	0.93	3.0
15000	-1545	-1509.5	71	-1735	1751	0.96	2.7
<b>MW</b>	<b>-1543</b>	<b>-1510</b>	<b>65</b>			<b>0.98</b>	<b>2.3</b>
$\sigma$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.03</b>	<b>0.3</b>

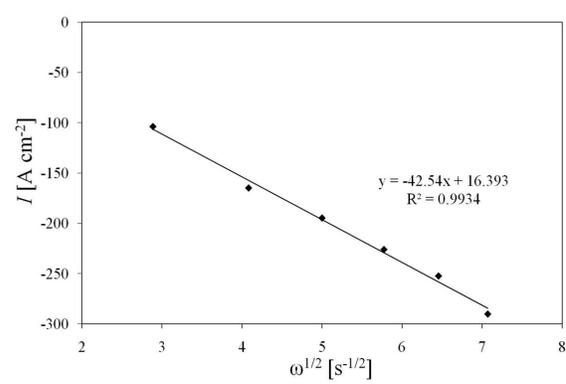
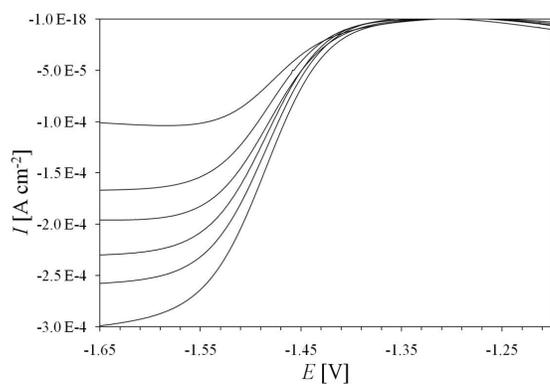
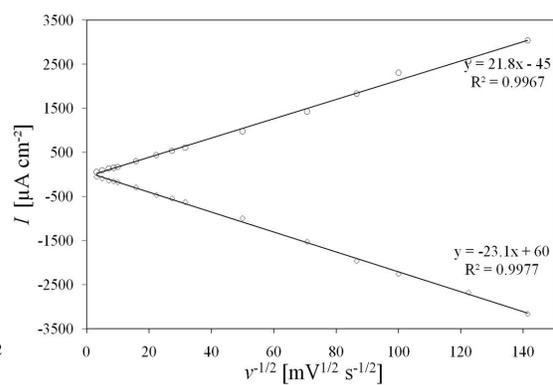
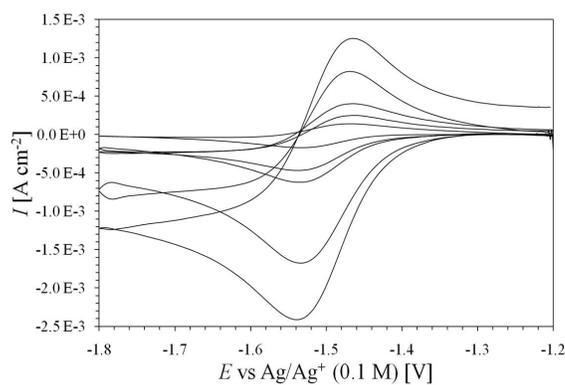


[Bmim][BF<sub>4</sub>]

Pt

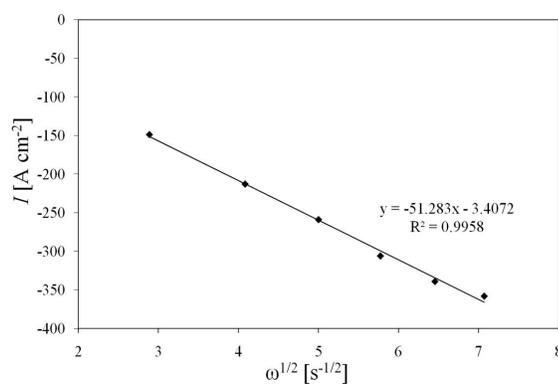
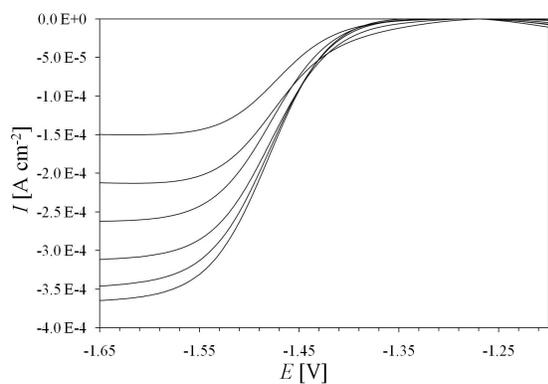
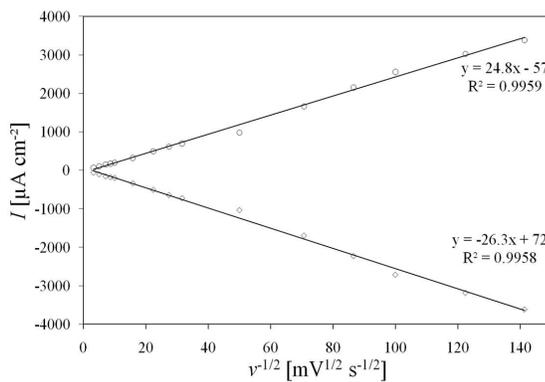
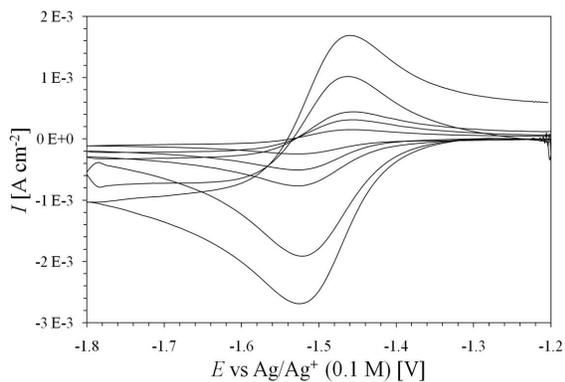
50 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1533	-1500.5	65	-54	54	1.10	2.7
25	-1536	-1503	66	-90	92	1.02	3.1
50	-1536	-1503	66	-139	134	0.92	3.6
75	-1534	-1501.5	65	-157	151	1.03	3.1
100	-1532	-1500.5	63	-180	170	0.97	3.1
250	-1535	-1501	68	-294	302	0.95	3.2
500	-1537	-1500.5	73	-469	440	0.93	4.1
750	-1534	-1501	66	-547	535	0.99	3.7
1000	-1535	-1500	70	-627	605	0.99	3.7
2500	-1536	-1500.5	71	-995	979	1.04	3.7
5000	-1533	-1501.5	63	-1528	1424	0.92	4.4
7500	-1535	-1502.5	65	-1966	1830	0.99	4.8
10000	-1539	-1503.5	71	-2260	2308	0.94	4.8
15000	-1541	-1503.5	75	-2682	2570	0.94	4.5
20000	-1541	-1503.5	75	-3167	3040	0.96	4.7
<b>MW</b>	<b>-1536</b>	<b>-1502</b>	<b>68</b>			<b>0.98</b>	<b>3.8</b>
$\sigma$	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.05</b>	<b>0.7</b>



**[Bmim][BF<sub>4</sub>]      Pt      60 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+ / 0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
10	-1528	-1495	66	-62	62	1.00	3.7
25	-1528	-1495	66	-105	107	1.01	4.3
50	-1528	-1493	70	-155	150	0.97	4.6
75	-1526	-1492	68	-178	173	0.97	4.1
100	-1526	-1493	66	-199	199	1.00	3.8
250	-1524	-1492	64	-338	322	0.95	4.4
500	-1528	-1492	72	-509	493	0.97	5.0
750	-1528	-1492.5	71	-645	613	0.95	5.4
1000	-1527	-1492	70	-724	700	0.97	5.1
2500	-1524	-1489	70	-1035	979	0.94	4.2
5000	-1521	-1491.5	59	-1695	1663	0.98	5.5
7500	-1527	-1494.5	65	-2228	2149	0.96	6.4
10000	-1525	-1493.5	63	-2714	2554	0.94	7.1
15000	-1525	-1492.5	65	-3183	3024	0.95	6.5
20000	-1525	-1493.5	63	-3613	3382	0.93	6.3
<b>MW</b>	<b>-1526</b>	<b>-1493</b>	<b>67</b>			<b>0.97</b>	<b>5.1</b>
$\sigma$	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>4</b>			<b>0.02</b>	<b>1.1</b>

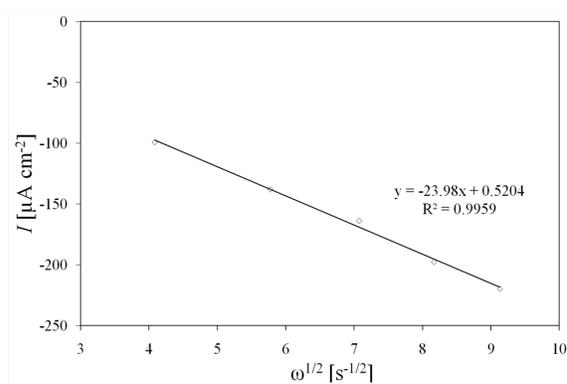
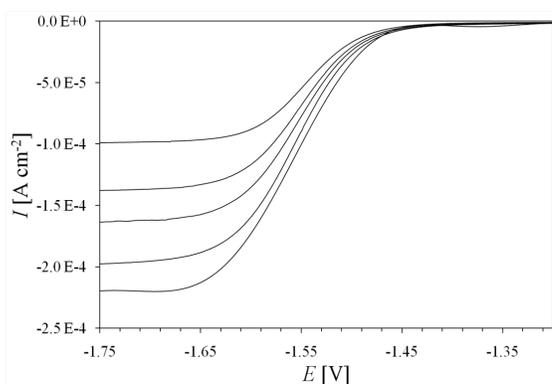
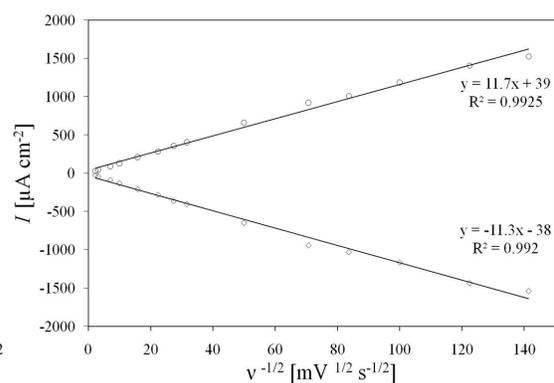
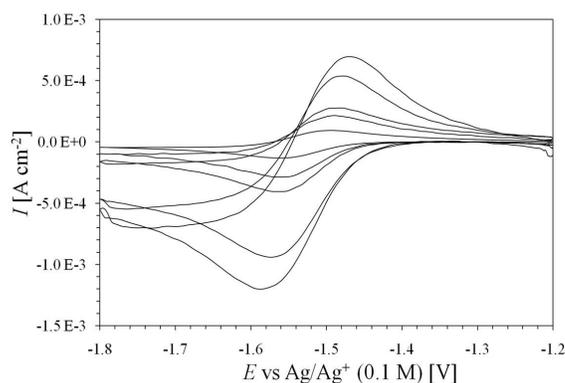


[Bmim][PF<sub>6</sub>]

GC

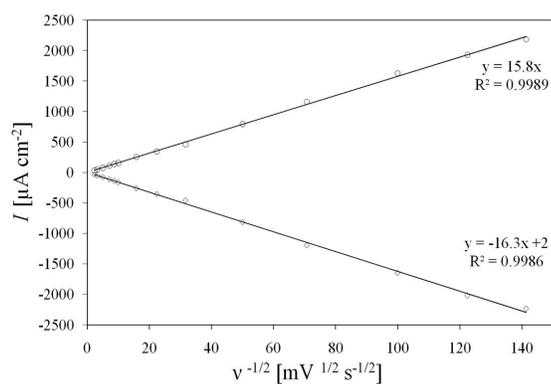
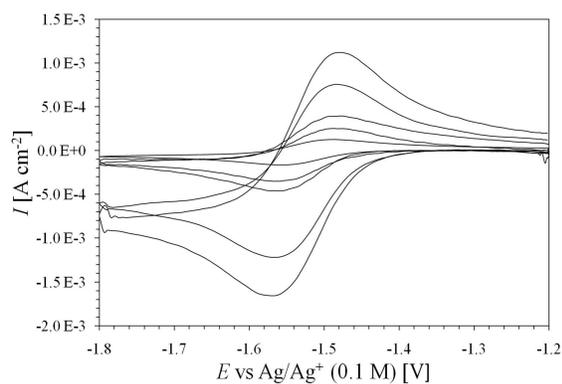
30 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1565	-1530	70	-29	29	0.97	0.8
10	-1565	-1531	68	-44	43	0.96	0.9
50	-1560	-1528	64	-90	89	0.99	0.8
100	-1565	-1530.5	69	-132	132	1.00	0.8
250	-1561	-1529	64	-210	210	1.00	0.9
500	-1565	-1527.5	75	-283	282	0.99	0.8
750	-1565	-1529	72	-364	357	0.98	0.9
1000	-1567	-1531	72	-406	404	1.00	0.8
2500	-1566	-1528	76	-651	659	1.01	0.8
5000	-1573	-1528.5	89	-944	921	0.97	0.9
7000	-1582	-1531	102	-1032	1008	0.98	0.7
10000	-1588	-1530.5	115	-1167	1183	1.01	0.7
15000	-1590	-1529.5	121	-1437	1405	0.98	0.7
20000	-1591	-1529.5	123	-1540	1524	0.99	0.6
<b>MW</b>	<b>-1564</b>	<b>-1529</b>	<b>69</b>			<b>0.99</b>	<b>0.8</b>
<b>σ</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>			<b>0.02</b>	<b>0.06</b>



**[Bmim][PF<sub>6</sub>]                      GC                      40 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1555	-1525.5	63	-35	33	0.95	1.2
10	-1555	-1519	67	-52	49	0.95	1.3
25	-1554	-1524	61	-78	77	0.99	1.2
50	-1555	-1523.5	63	-111	110	0.99	1.2
75	-1555	-1523.5	63	-138	137	0.99	1.3
100	-1558	-1527	66	-164	158	0.96	1.3
250	-1559	-1524	71	-260	253	0.97	1.3
500	-1557	-1522	70	-355	344	0.97	1.3
1000	-1558	-1519.5	71	-459	459	1.00	1.0
2500	-1562	-1531	69	-818	794	0.97	1.3
5000	-1568	-1527	82	-1198	1159	0.97	1.4
10000	-1568	-1528.5	82	-1651	1627	0.99	1.4
15000	-1571	-1524.5	93	-2024	1929	0.95	1.4
20000	-1576	-1527	98	-2238	2183	0.97	1.2
<b>MW</b>	<b>-1561</b>	<b>-1525</b>	<b>73</b>			<b>0.97</b>	<b>1.3</b>
$\sigma$	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>12</b>			<b>0.02</b>	<b>0.1</b>

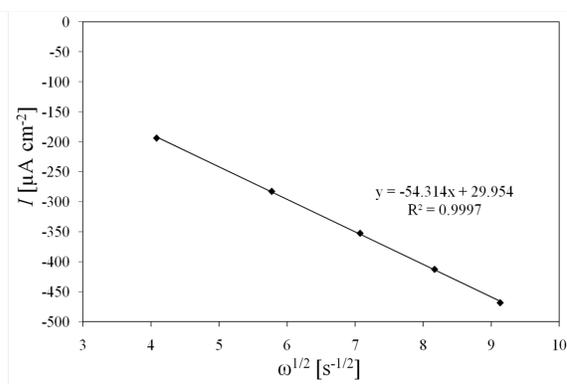
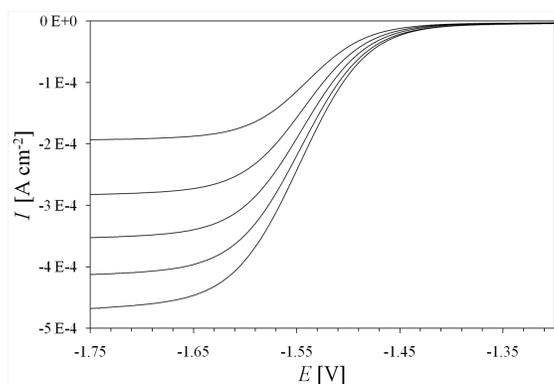
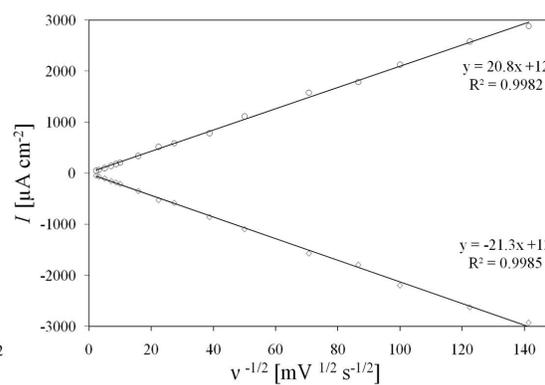
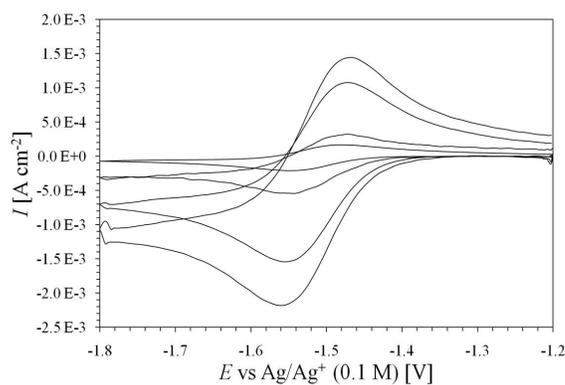


[Bmim][PF<sub>6</sub>]

GC

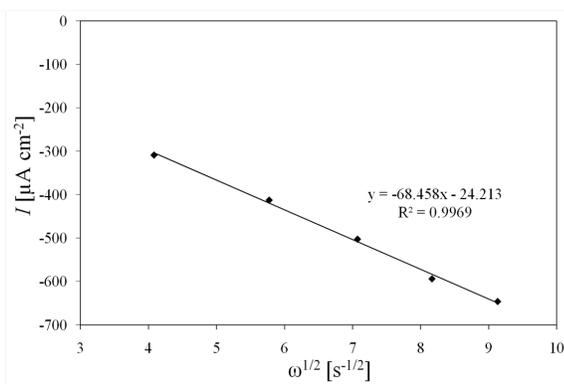
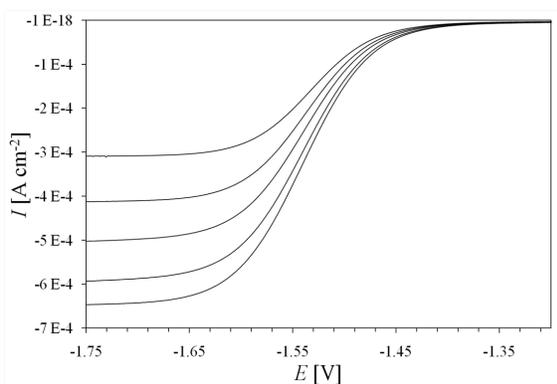
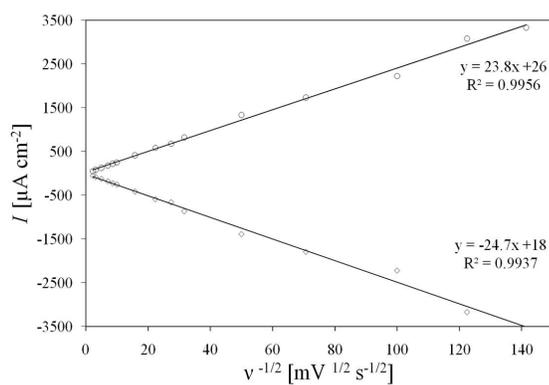
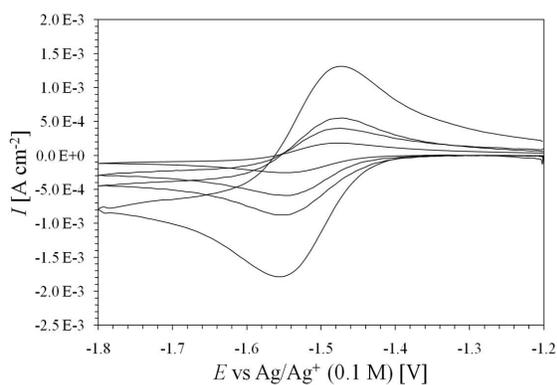
50 °C

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+0}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1555	-1520	70	-46	44	0.96	2.2
10	-1550	-1514.5	71	-67	65	0.98	2.3
25	-1548	-1513	70	-100	97	0.97	2.1
50	-1546	-1513.5	65	-153	142	0.93	2.4
75	-1545	-1512	66	-181	179	0.99	2.3
100	-1551	-1516.5	69	-209	206	0.99	2.2
250	-1544	-1510	68	-347	336	0.97	2.5
500	-1543	-1507.5	71	-524	516	0.98	2.8
750	-1548	-1513	70	-580	587	1.01	2.3
1500	-1545	-1510.5	69	-857	786	0.92	2.5
5000	-1556	-1514	84	-1571	1579	1.01	2.5
7500	-1556	-1515	82	-1794	1786	1.00	2.2
10000	-1560	-1515	90	-2198	2127	0.97	2.5
15000	-1561	-1515	92	-2627	2579	0.98	2.4
20000	-1566	-1517.5	97	-2929	2881	0.98	2.2
<b>MW</b>	<b>-1552</b>	<b>-1514</b>	<b>76</b>			<b>0.98</b>	<b>2.4</b>
<b>σ</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>10</b>			<b>0.03</b>	<b>0.2</b>



**[Bmim][PF<sub>6</sub>]                      GC                      60 °C**

$v$ /mV s <sup>-1</sup>	$E_p^{\text{red}}$ /mV	$E_{1/2}$ /mV	$\Delta E_p$ /mV	$I_p^{\text{red}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$I_p^{\text{ox}}$ /μA cm <sup>-2</sup>	$ I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}} $	$D_{+/-}^{\text{CV}}$ /*10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
5	-1551	-1515.5	71	-54	51	0.94	3.0
10	-1550	-1514.5	71	-83	80	0.97	3.6
25	-1549	-1513.5	71	-123	123	1.00	3.2
50	-1546	-1513.5	65	-177	178	1.00	3.3
75	-1551	-1517	68	-225	221	0.98	3.6
100	-1547	-1513.5	67	-255	250	0.98	3.5
250	-1551	-1514	74	-414	418	1.00	3.6
500	-1544	-1510	68	-589	579	0.98	3.7
750	-1547	-1513	68	-659	675	1.02	3.1
1000	-1555	-1514	82	-865	818	0.94	4.0
2500	-1553	-1514	78	-1389	1333	0.96	4.1
5000	-1557	-1517	80	-1794	1730	0.96	3.4
10000	-1563	-1519.5	87	-2222	2222	1.00	2.6
15000	-1571	-1520	102	-3175	3080	0.97	3.6
20000	-1576	-1522.5	107	-3524	3333	0.94	3.3
<b>MW</b>	<b>-1549</b>	<b>-1514</b>	<b>71</b>			<b>0.98</b>	<b>3.5</b>
$\sigma$	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>5</b>			<b>0.03</b>	<b>2.9</b>



## Lebenslauf

Katharina Schmut

geboren am 14. Februar 1978 in Graz

### schulischer Werdegang

09/84 - 06/88	Volksschule Eisteich	Volksschule
09/88 - 05/96	BG/BRG Kirchengasse	Gymnasium
10/96 - 10/98	Karl-Franzens-Universität	Grundstudium (Biologie und Chemie)
10/98 - 04/05	Technische Universität Graz	<b>Diplomstudium</b> (techn. Chemie) Diplomarbeit am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe (1,4-Dihydro-1,4-methanonaphtalenderivate als Monomere für die Ringöffnende Metathese-Polymerisation)
09/02 - 02/03	Technical University of Lisbon	Erasmusstudium
08/05 - 05/10	Technische Universität Graz	<b>Doktoratsstudium</b> (techn. Chemie)

### spartenspezifische Berufspraxis

06/97 - 08/97	Apotheke „Zu Maria Trost“	Praktikum
06/03 - 08/03	Sandoz GmbH	Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Bereich Medikamentation
08/03 - 09/03	Magna Steyr Puch	Analytik für Werkstofftechnik
08/04 - 09/04		
08/05 - 08/08	ECHEM	freie Mitarbeiterin im Rahmen der Dissertation
08/08 - 04/10	CEST	freie Mitarbeiterin im Rahmen der Dissertation