

Korrosionsschutz von Kupfer durch Adsorption monomerer und polymerer Azolmoleküle

-Von energetischen zu kinetischen Studien-

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Tobias Simbeck
aus Oberviechtach
2015

Promotionsgesuch eingereicht am: 16.11.2015

Die Arbeit wurde angeleitet von: Apl. Prof. Dr. Heiner Jakob Gores

Prüfungsausschuss:

Vorsitz: Prof. Dr. Dominik Horinek

1. Gutachter: Apl. Prof. Dr. Heiner Jakob Gores
2. Gutachter: Prof. Dr. Hubert Motschmann
3. Prüfer: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich in besonderem Maße bei Herrn Prof. Dr. Heiner J. Gores bedanken. Er stand mir während der gesamten Zeit als Ansprechpartner in theoretischen wie praktischen Fragen zur Verfügung. Sein unermüdlicher Einsatz mir, als auch der kompletten Arbeitsgruppe Elektrochemie und Elektrolyte, gegenüber, gebührt größter Respekt. Ferner bedanke ich mich bei ihm für seine große Geduld mir gegenüber.

Desweiteren danke ich meinen Kollegen am Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie und den Kollegen in der Arbeitsgruppe, die mich von Beginn an als festen Bestandteil der Gruppe akzeptierten und mir mit ihrer Hilfe eine große Stütze waren. Persönlich möchte ich mich insbesondere bei Herrn Dr. Stefan Thomaier bedanken, da er mir den Einstieg in das wissenschaftliche Arbeiten erleichterte und bei vielen kritischen Diskussionen mit Rat und Tat zur Seite stand. Herrn Dr. Björn Bartel danke ich für die Aufnahme von Rasterelektronenmikroskopie (REM) Bildern, Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner und Herrn Dr. Sven Bauernfeind danke ich für die Möglichkeit, am Rasterkraftmikroskop (AFM) Messungen durchzuführen.

Ebenso danken möchte ich meinen Kommilitonen und Freunden: Herrn Dr. Joseph Adelsberger, Herrn Dr. Martin Bauer und Herrn Dipl. Chem. Maximilian Oberleitner.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. W. Kunz für die Bereitstellung der Laborräume.

Ich bedanke mich bei der Infineon Technologies AG sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Bereitstellung von Personen- und Sachmittel.

Der Infineon Technologies AG danke ich auch dafür, dass ich als Arbeitnehmer jede

Form der Unterstützung bekommen habe, um diese Arbeit anzufertigen.

Der größte Dank gilt meiner Mutter für die Unterstützung in jeder Lebenslage. Ohne ihre Hilfe wäre das Gelingen des Studiums nicht möglich gewesen. Ebenso danke ich meinen Brüdern.

Vorwort

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit entstanden zwischen Oktober 2008 und Dezember 2010 am Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

Nach Abschluss des Chemiestudiums an der Universität Regensburg zum Diplom-chemiker, und der Fertigstellung der Diplomarbeit mit dem Titel *Korrosionsschutz von Kupfer durch Adsorption organischer Moleküle und Bestimmung von Lithiumionenüberführungszahlen* wurde an Teile der Arbeiten aus der Diplomarbeit angeknüpft, um vorliegende Dissertation anzufertigen.

Die Arbeitsgruppe *Elektrochemie und Elektrolyte* von Prof. H. J. Gores, in der diese Arbeit entstand, bot durch die Drittmittelförderung ein hervorragendes Umfeld von Industrie- und Forschungskontakten. Die vorliegende Arbeit entstand zum größten Teil innerhalb einer Kooperation mit der Infineon Technologies AG, hier speziell mit einer Gruppe von dem Standort Regensburg. Als Ansprechpartner dieser Gruppe diente stets Herr Dr. Edmund Riedl, welchem ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Bei Infineon gab es Interesse an temporärem Korrosionsschutz von Kupfer. Aus Literaturstudien war bekannt, dass dieser durch die Adsorption von organischen Molekülen erreicht werden könnte. Dies sollte untersucht werden.

In der Arbeitsgruppe *Elektrochemie und Elektrolyte* war eine neuartige elektrochemische Quarzmikrowaage, die impedanzscannende fis-EQCM, entwickelt worden. Nach ersten Probemessungen konnte man hoffen, dass sich das Gerät auch zum Studium der Adsorption und deren Kinetik eignen könnte. Das sollte untersucht werden.

Es bestand damit nämlich die Chance, die neue fis-EQCM dann routinemäßig für die

Selektion von geeigneten organischen Korrosionsverhinderern zu nutzen. Aus Vorversuchen war aber auch klar, dass dazu viele Entwicklungsarbeiten nötig wären, da die bis zum Start der Arbeit durchgeführten Messungen bei unbrauchbar hohen Frequenzänderungen durchgeführt worden waren.

In diesem Zusammenhang sei auch den Werkstätten der Universität Regensburg, der Feinmechanik, den Elektronikern und der Glasbläserei für ihre Mühen und die gute Zusammenarbeit gedankt, die diverse Messzellen und Bauteile anfertigen mussten. Der Umgang war stets freundlich und respektvoll, obwohl es sich bei nahezu jedem Auftrag um Eilaufträge gehandelt hat.

Abkürzungsverzeichnis

A_i , mit $i = 1, 2, 3, \dots, (n+m)$	Reaktionsteilnehmer
a_{A_i}	Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer
C/ F	Kapazität
$c_p^0(T)/ J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	molare Wärmekapazität
d_Q/ m	Quarzdicke
E/ V	elektrisches Potential
E^0/ V	Standardelektrodenpotential
e^-/ C	Elementarladung
$F/ C \text{ mol}^{-1}$	Faraday Konstante
I/ A	Stromstärke
$J_H/ \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Teilchenstromdichte der Hinreaktion
$j/ A \text{ cm}^{-2}$	Stromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
$k_{\text{ads}}/ \text{ s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
$k_{\text{des}}/ \text{ s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
$k_H^0/ \text{ ms}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
$M/ \text{ g mol}^{-1}$	molare Masse
$N_A/ \text{ mol}^{-1}$	Avogadro Konstante
N_{ads}	Anzahl adsorbiertter Moleküle
N_{gl}	Anzahl freier Moleküle im Gleichgewicht
N_∞	Anzahl adsorbiertter Moleküle bei vollständiger Bedeckung
Q/ C	elektrische Ladung
$R/ J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$S/ \text{ Hz m}^2 \text{ g}^{-1}$	Empfindlichkeit
s_i	Fehler der Größe i
T/ K	thermodynamische Temperatur
t/ s	Zeit

$v_{\text{ads}} / \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit der Adsorption
$v_{\text{des}} / \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit der Desorption
z	Anzahl der übertragenen Elektronen
α	Durchtrittsfaktor
$\Delta c_E / \text{mol L}^{-1}$	Konzentration der Edukte
$\Delta E_{00} / \text{V}$	Standardpotential
$\Delta G / \text{J mol}^{-1}$	freie Gibbs'sche Energie
$\Delta G^0 / \text{J mol}^{-1}$	freie Gibbs'sche Standardenergie
$\Delta G_{\text{ads}} / \text{J mol}^{-1}$	freie Gibbs'sche Energie der Adsorption
$\Delta G^E / \text{J mol}^{-1}$	energetischer Zustand der Edukte
$\Delta G^P / \text{J mol}^{-1}$	energetischer Zustand der Produkte
$\Delta G^\neq / \text{J mol}^{-1}$	energetischer Zustand des aktivierte Komplexes
$\Delta G_H^\neq / \text{J mol}^{-1}$	freie Aktivierungsenergie der Hinreaktion
$\Delta G_R^\neq / \text{J mol}^{-1}$	freie Aktivierungsenergie der Rückreaktion
$\Delta G_{\text{red}}^\neq / \text{J mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie der Reduktion
$\Delta H_{\text{ads}} / \text{J mol}^{-1}$	Adsorptionsenthalpie
$\Delta m / \text{g}$	Massenänderung
$\Delta \nu / \text{Hz}$	Frequenzänderung
$\epsilon_0 / \text{As V}^{-1} \text{m}^{-1}$	Dielektrizitätszahl des Vakuums
ϵ_r	Dielektrizitätszahl des Schwingquarzes
η / V	Überspannung
Θ	Bedeckungsgrad
λ / m	Wellenlänge
$\mu_Q / \text{N m}^{-2}$	Schermodul des Quarzes
ν_i , mit $i = 1, 2, 3, \dots, (n+m)$	stöchiometrischer Koeffizient
$\rho_Q / \text{g m}^{-3}$	Dichte des Quarzes

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
Vorwort	7
Verzeichnis der physikalischen Größen, ihrer Symbole und Einheiten	10
1. Motivation und Einleitung	18
2. Chemikalien und Geräte	21
2.1. Chemikalien	21
2.1.1. 1H-Benzotriazol	21
2.1.2. Poly-(N-vinylimidazol)	22
2.2. Geräte	23
2.2.1. Elektrochemischer Messplatz IM6	23
2.2.2. Schnelle impedanzscannende Quarz Mikrowaage (fis-QCM) . .	23
2.2.3. Thermostat	25
3. Theoretischer Teil	26
3.1. Elektrochemische Thermodynamik	26
3.2. Elektrochemische Kinetik	31
3.3. Adsorption und Adsorptionsisothermen	39
3.3.1. Langmuirsche Adsorptionsisotherme	43
3.3.2. Freundlichsche Adsorptionsisotherme	47
3.3.3. BET Isotherme	48
3.3.4. Weitere Isothermen	50

3.4. Korrosion	54
3.4.1. Allgemeine Korrosion	54
3.4.1.1. Atmosphärische Korrosion	54
3.4.1.2. Galvanische Korrosion	55
3.4.2. Lokale Korrosion	56
3.4.2.1. Lochkorrosion	56
3.4.2.2. Spaltkorrosion	57
3.5. Pourbaix Diagramme	58
3.6. Korrosionsschutz	68
3.6.1. Metallische Beschichtungen	68
3.6.2. Inhibitoren	69
3.6.2.1. Anorganische Inhibitoren	69
3.6.2.2. Organische Monomere	70
3.6.2.3. Polymere Inhibitoren	82
4. Methoden	85
4.1. Polarisationsmessungen	85
4.2. Messungen mit der Quarzmikrowaage	89
4.2.1. Adsorptionsmessungen	94
4.2.2. Bestimmung von Löslichkeiten	96
4.3. Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage	97
5. Ergebnisse und Diskussion	98
5.1. Polarisationsmessungen	99
5.1.1. 1H-Benzotriazol	101
5.1.2. Poly-(N-vinylimidazol)	104
5.2. Quarzmikrowaage	108
5.2.1. Kalibrierung	109
5.2.2. Adsorption von 1H-Benzotriazol an Kupferoberflächen	111
5.2.3. Adsorption von Poly-(N-vinylimidazol) an Kupferoberflächen .	114
5.3. Elektrochemische Quarzmikrowaage	117

5.3.1. 1H-Benzotriazol	117
6. Zusammenfassung	121
Anhang	124
A. 1H-Benzotriazol	125
A.1. ^1H -NMR Spektroskopie	125
A.2. Thermogravimetrische Analyse	126
B. Poly-(N-vinylimidazol)	127
B.1. Thermogravimetrische Analyse	127
C. Lösung der Differentialgleichung	128
D. Oberflächen der Quarzsubstrate	130
D.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	130
D.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	130
E. Fehlerrechnung	133
Abbildungsverzeichnis	135
Tabellenverzeichnis	139
Literaturverzeichnis	141
Publikationen, Poster, Vorträge, Forschungsaufenthalt	152

”Daß etwas schwer ist, muß ein Grund mehr sein, es zu tun.“

Rainer Maria Rilke (1875-1926), östr. Dichter

”Hindernisse überwinden ist der Vollgenuß des Daseins.“

Arthur Schopenhauer (1788-1860), dt. Philosoph

für meine Mutter und meinen Bruder Fabian

1. Motivation und Einleitung

Metalle und ihre Legierungen spielen eine tragende Rolle in der modernen Gesellschaft. Ohne ihren Einsatz wäre viel kaum denkbar. Metallen begegnet man in nahezu allen Lebensbereichen, beispielsweise bei den Themen (Elektro-) Mobilität, Kommunikation, Datensicherheit, Unterhaltungselektronik oder auch beim Thema erneuerbare Energien.

Die oben erwähnten Themen Mobilität, Sicherheit und Energieeffizienz sind die drei Fokusthemen der Firma Infineon Technologies AG mit Sitz in München. Die vorliegende Arbeit ist in enger Kooperation mit Infineon entstanden. Die Idee war es hierbei, eine organische Korrosions-Schutzschicht auf Kupfersubstrate aufzubringen. Diese Schicht sollte nach Möglichkeit extrem dünn (Monolage) sein, um sie bei entsprechenden Verarbeitungsprozessen wieder entfernen zu können. Man wollte durch die aufgebrachte Schicht ein Anwachsen der Oxidschicht auf der Kupferoberfläche verhindern, da diese Oxidschicht hinderlich ist beim Transport des elektrischen Stroms, im Prinzip wie ein Isolator wirkt, und somit die Leistung des Bausteins deutlich absenkt. Letztlich sollte es möglich sein, eine Verbindung von Kupferdraht zu möglichst reiner Kupferoberfläche herzustellen [1, 2], um somit bestmögliche mechanische, thermische und elektrische Anbindung ohne intermetallische Phasen zu erhalten [3].

Das Metall Kupfer hat durch seine physikalischen Eigenschaften eine hohe Bedeutung in der Leiterplatten- und (Halbleiter-) Elektronikindustrie. Es verfügt nach Silber über die höchste elektrische Leitfähigkeit mit $58 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ [4, 5]. Ein weiteres wichtiges Merkmal bei der Bewertung der positiven Eigenschaften von Kupfer

ist die hohe Wärmeleitfähigkeit von $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. In Tab. 1.1 sind noch einige weitere physikalische Eigenschaften von Kupfer aufgeführt [4, 5].

Aggregatzustand	fest
Kristallstruktur	kubisch flächenzentriert
Dichte	8.92 g cm^{-3}
Magnetismus	diamagnetisch
Schmelzpunkt	1357.6 K
Siedepunkt	2840 K
Molares Volumen	$7.11 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Verdampfungswärme	$300.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Schmelzwärme	$13.05 \text{ kJ mol}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität	$385 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Elektrische Leitfähigkeit	$58 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	$400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Tab. 1.1.: Physikalische Eigenschaften von Kupfer.

Aufgrund der großen Bedeutung des Metalls Kupfer, und auch seiner Legierungen ist es nachvollziehbar, dass man es vor Ermüdung bzw. Zerstörung durch äußere Einflüsse bewahren möchte. Dieses äußere Einwirken, wird als Korrosion bzw. korrosiver Angriff bezeichnet. Sowohl das Auftreten, als auch die Bekämpfung bzw. Eindämmung der Korrosion kann auf viele verschiedene Arten und Weisen vonstatten gehen.

Wenn man sich dazu entschließt, einen Schutz gegen Korrosion einzusetzen, so muss es auch möglich sein, seine Wirksamkeit bzw. auch seine Unwirksamkeit zu überprüfen, zu messen. In der Literatur finden sich eine ganze Reihe unterschiedlicher physikalisch-chemischer Methoden, welche es erlauben, sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Wirksamkeit eines Korrosionsschutzes zu treffen.

fen. Mit dem Einsatz der in Regensburg in der Arbeitsgruppe Elektrochemie und Elektrolyte entwickelten fis-QCM (*fast impedance scanning Quartz Crystal Microbalance*) wurde in dieser Arbeit der Versuch gestartet, Adsorptionsvorgänge von organischen Inhibitoren sichtbar zu machen und anschließend quantitativ zu bewerten.

2. Chemikalien und Geräte

2.1. Chemikalien

2.1.1. 1H-Benzotriazol

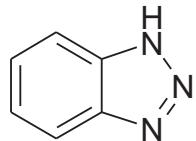


Abb. 2.1.: 1H-Benzotriazol.

1H-Benzotriazol (BTA) (siehe Abb. 2.1) ist ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 99°C. Das Pulver hat eine molare Masse von 119.13 g mol^{-1} und eine Wasserlöslichkeit von 20 g L^{-1} bei 25°C. Die Substanz wurde von Merck bezogen und verfügte über eine Reinheit von $\geq 99\%$.

Die Substanz wurde zunächst einer Analytik unterzogen. Hierbei wurde neben einem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Bruker Avance 300; 300.13 MHz), eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Die Resultate, sowohl der NMR Analytik, als auch der TGA sind in Anhang A zu finden (siehe Tab. A.1, Abb. A.1, Abb. A.2).

Vor Verwendung wurde die Substanz bei einem Druck von 10^{-9} bar und einer Temperatur von 374 K sublimiert.

2.1.2. Poly-(N-vinylimidazol)

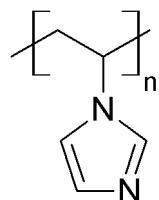


Abb. 2.2.: Poly-(N-vinylimidazol).

Poly-(N-vinylimidazol) (PVI) (siehe Abb. 2.2) ist ein farbloses Pulver. Das Polymer wurde zur Verwendung synthetisiert. Die Synthese erfolgte gemäß folgender Route aus der Literatur [6].

Eine Lösung aus 30 g N-Vinylimidazol (Sigma Aldrich) und 0.26 g Azobis(isobutylnitril) (AIBN) in 200 mL Toluol wurde 2 Tage lang bei 68°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das dabei entstandene weiße Pulver wurde filtriert und mehrmals mit geringen Mengen Toluol gewaschen. Anschließend wurde es 4 Tage bei Raumtemperatur unter Vakuum (10^{-9} bar) getrocknet.

Mit dem Produkt wurde eine TGA durchgeführt. Neben einer Aussage bzgl. der Verunreinigungen, diente die TGA auch zur Klärung der thermischen Stabilität des Polymers im Vergleich zu anderen, verwendeten organischen Molekülen (z.B. BTA).

Das Ergebnis der TGA findet sich in Anhang B (siehe Abb. B.1).

2.2. Geräte

2.2.1. Elektrochemischer Messplatz IM6

Für die elektrochemischen Messungen wurde auf den elektrochemischen Messplatz IM6 von Zahner Elektrik (Kronach) zurückgegriffen. Neben den potentiostatischen Messungen ist es auch möglich, Impedanzspektren mit dem Messsystem aufzunehmen. Die IM6 ermöglicht Messungen mit Spannungen im Bereich von ± 4 V, mithilfe eines sog. Boosters sind auch Messungen im Bereich von ± 10 V möglich. Der messbare Bereich des elektrischen Stromflusses bewegt sich von ± 1 nA bis ± 3 A. Der elektrochemische Messplatz IM6 ist an einen PC angeschlossen, und kann unter Verwendung der Thales-Software von Zahner gesteuert werden. Zusätzlich können mithilfe der Thales-Software die erhaltenen Messdaten ausgewertet und auch exportiert werden.

2.2.2. Schnelle impedanzscannende Quarz Mikrowaage (fis-QCM)

Für die Untersuchungen mit der (elektrochemischen) Quarz Mikrowaage wurde auf die sog. fis-QCM (*fast impedance scanning*), welche in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde, zurückgegriffen [7, 8]. Dieses analytische System, das von der Universität Regensburg patentiert wurde, wird mittlerweile von der C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH (München) und Gamry Instruments (Warminster, Pennsylvania, USA) produziert und vertrieben.

Das Gerät setzt bei der Ermittlung der Resonanzfrequenz auf die Aufnahme von schnellen Impedanzspektren. Mit dieser Methode können die positiven Merkmale der herkömmlichen Messsysteme, zum einen der Impedanzanalyse, und zum anderen der Oszillatorschaltung vereint werden, d.h. es ist möglich, bei einer hohen Messgeschwindigkeit eine hohe Anzahl an Messpunkten zu generieren. Die QCM bietet schnelle Messungen im Frequenzbereich von 1 – 10 MHz, bei einer Frequenzauflösung von 0.02 Hz. Zusätzlich verfügt das Gerät über einen Arbeitselektroden-

Eingang, um die QCM mit einem Potentiostaten zu verbinden, und somit eine elektrochemische QCM (EQCM) zu realisieren. Der Signalausgang ist DC-entkoppelt, und wird über einen isolierten USB 2.0 Anschluss mit einem PC verbunden. Zur Aufnahme und Archivierung der Messdaten wird auf die Software Mastercontrol zurückgegriffen [7–9].

Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass die in der Arbeitsgruppe entwickelte fis-QCM Frequenzänderungen im Bereich 1 – 10 kHz ohne Weiteres auflösen kann. Beispiele hierfür sind die Ergebnisse, bei der Abscheidung von Kupfer aus schwefelsaurer, wässriger Lösung von Kupfersulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) auf Goldquarzen [7].

Ein weiteres Beispiel ist die Elektropolymerisation von Anilin zu Poly(anilin) aus wässriger, phosphorsaurer Lösung [10]. Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass auch noch die Bildung dicker Schichten messend verfolgt werden kann, ohne dass die Messung abbricht.

Die Messung des Korrosionsverhaltens von Aluminiumfolien auf Quarz weisen auch Änderungen im Bereich einiger Kilohertz auf, und wurden mit der fis-QCM detektiert [11, 12]. Mit diesen Messungen konnte ein schneller elektrochemischer Test für Al-Stromableiter in Li-Ionen-Zellen etabliert werden.

Frequenzänderungen dieser Größenordnung wurden auch bei Verwendung anderer elektrochemischer Quarzmikrowaagen bereits aufgelöst [13]. Beispielhaft hierfür ist die Abscheidung von Nickel aus ionischen Flüssigkeiten [14].

Ein weiteres Beispiel, für detektierte Frequenzänderungen im Bereich von 1 – 20 kHz ist die Charakterisierung eines mikrogravimetrischen pH Sensors auf Basis von Hydrogelen [15].

Bei den Untersuchungen, um mit der fis-QCM Löslichkeiten zu ermitteln, wurde nachgewiesen, dass mit diesem Gerät auch interpretierbare Messungen bei Änderungen der Frequenz im Bereich von einigen Hundert Hertz ($\approx 100 – 200\text{ Hz}$) möglich sind [16].

Um die hier geplanten Messungen zur Adsorption von Monolagen zu realisieren, war es notwendig, möglichst schwankungsfreie Messdaten in einem Bereich von 1 – 50 Hz

auflösen zu können. Hierzu wurden zahlreiche Tests und Messgerätemodifikationen durchgeführt.

2.2.3. Thermostat

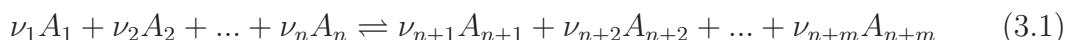
Zur Temperaturkontrolle wurde ein Haake KT 33 Wasser-Thermostat verwendet. Der Thermostat wurde mit einem elektronischen, mikroprozessergesteuerten Digitalregler TLK 41 der GREISINGER electronic GmbH (Regenstauf) versehen. Mithilfe des Thermostaten konnte die Temperatur während den Messungen mit der Quarz Mikrowaage auf ± 0.05 K genau geregelt werden.

Diese Temperaturkontrolle, und deren geringe Schwankung, waren essenziell notwendig, um Messungen im angestrebten Bereich von 1 – 50 Hz durchführen zu können. Zu diesem Zweck wurde die verwendete Teflon Messzelle mit einer Aluminiumwand versehen, in der das Wasser des Thermostaten zirkulieren konnte.

3. Theoretischer Teil

3.1. Elektrochemische Thermodynamik

Die Thermodynamik kann Aussagen über chemische Reaktionen machen. Im Folgenden soll eine gewöhnliche chemische Reaktion nachstehender Form (Gl. 3.1) betrachtet werden [17, 18].



Hierbei bedeuten A_1 bis A_n die Edukte der Reaktion mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten ν_1 bis ν_n , und A_{n+1} bis A_{n+m} die Produkte mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten ν_{n+1} bis ν_{n+m} . Zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts wird die sog. Gleichgewichtskonstante K eingeführt, die sich auf die Aktivitäten a_{A_i} der einzelnen Komponenten A_i bezieht.

$$K = \frac{a_{A_{n+1}}^{\nu_{n+1}} \cdot a_{A_{n+2}}^{\nu_{n+2}} \cdot \dots \cdot a_{A_{n+m}}^{\nu_{n+m}}}{a_{A_1}^{\nu_1} \cdot a_{A_2}^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_{A_n}^{\nu_n}} \quad (3.2)$$

Der Ausdruck (Gl. 3.2) kann in eine kompaktere Form gebracht werden (Gl. 3.3) [17–19].

$$K = \prod_i a_{A_i}^{\nu_i} \quad (3.3)$$

Hierbei gehen die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte mit negativem Vorzeichen in das Produkt ein.

Für eine energetische Betrachtung des Reaktionsgleichgewichts ist der nachstehende Zusammenhang (Gl. 3.4) bedeutend [17–21].

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\prod_i a_{A_i}^{\nu_i} \right] = \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \quad (3.4)$$

Es bezeichnet ΔG die freie Gibbs'sche Energie, ΔG^0 die freie Standard-Reaktionsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die thermodynamische Temperatur. Der oben beschriebene Gleichgewichtsfall liefert folgende wichtige Relation [17–21].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.5)$$

Weicht der Zahlenwert von ΔG von 0 ab, so kann eine Aussage über die Spontanität bzw. Freiwilligkeit einer chemischen Reaktion getroffen werden. Für den Fall $\Delta G < 0$ verläuft die Reaktion spontan, für $\Delta G > 0$ ist die Rückreaktion bevorzugt.

Die Betrachtung lässt sich für Redoxreaktionen um eine entscheidende Größe, das Potential E, erweitern (siehe Gl. 3.6) [17–21].

$$\Delta G = -zFE \quad (3.6)$$

Es steht z für die Anzahl der übertragenen Elektronen und F für die Faradaykonstante. Folglich ergibt sich E durch eine einfache Umstellung von Gl. 3.4 [17–21].

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G^0}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left[\prod_i a_{A_i}^{\nu_i} \right] \quad (3.7)$$

Mithilfe der Definition des Standardelektrodenpotentials E^0 ergibt sich die sog. Nernst Gleichung (siehe Gl. 3.8) [17–21].

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\prod_i a_{A_i}^{\nu_i} \right] \quad (3.8)$$

Man kann die Nernst Gleichung (Gl. 3.8) auch durch Einführung der nicht messbaren Elektrodenpotentiale erhalten. Führt man für die Kathodenreaktion das Potential E_{red} , und für die Anodenreaktion das Potential E_{ox} ein, und betrachtet folgende Reaktionen für die Kathode (Gl. 3.9) und Anode (Gl. 3.10) [22]:



Für die beiden Reaktionen der Reaktionsteilnehmer Ox_1 , Ox_2 , Red_1 und Red_2 werden $z = z_1 z_2$ mol Elektronen überführt. Für die Halbzelle gilt [22]:



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{Red}_1}^{z_2} a_{\text{Ox}_2}^{z_1}}{a_{\text{Red}_2}^{z_1} a_{\text{Ox}_1}^{z_2}} \right] \quad (3.12)$$

Zerteilt man Gl. (3.12) nun nach den Komponenten 1 und 2, erhält man für E_{Red} (Gl. 3.13) und für E_{Ox} (Gl. 3.14) folgende Ausdrücke [22]:

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{Red}_1}^{z_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{z_2}} \right] \quad (3.13)$$

$$E_{\text{Ox}} = E_{\text{Ox}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{Red}_2}^{z_1}}{a_{\text{Ox}_2}^{z_1}} \right] \quad (3.14)$$

Es folgt mit Anwendung der Stockholmer Konvention [22]:

$$E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} \quad (3.15)$$

Häufig verwendet man die Nernst Gleichung bei 298 K, und transformiert den natürlichen Logarithmus in den dekadischen. Diese Bedingungen, und das Einsetzen der Faradaykonstante führen zu folgender Form der Nernst Gleichung (Gl. 3.16) [17–21].

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{z} \log \left[\prod_i a_{A_i}^{\nu_i} \right] \quad (3.16)$$

Die Standardelektrodenpotentiale E^0 kann man aus der sog. elektrochemischen Spannungsreihe ablesen. Ein kleiner Auszug dieser Spannungsreihe ist in Abb. (3.1) zu finden [4,5,17]. Die Metalle, welche ein negatives Vorzeichen aufzeigen, z.B. Eisen (Fe) oder Aluminium (Al), werden als unedle Metalle bezeichnet, hingegen werden die Metalle mit positivem Vorzeichen, z.B. Silber (Ag) oder Gold (Au), als edle Metalle bezeichnet. Die Potentiale beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode. Die Nernst Gleichung ist auch die Grundlage für die Berechnung der Pourbaix-Diagramme, siehe Kap. 3.5.

Halbzelle	E^0 / V
$\text{Li}^+ \text{Li}$	- 3.04
$\text{K}^+ \text{K}$	- 2.92
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	- 2.87
$\text{Na}^+ \text{Na}$	- 2.71
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	- 1.68
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	- 0.41
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	- 0.23
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	- 0.13
$\text{H}^+ \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	+ 0.34
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	+ 0.80
$\text{Au}^+ \text{Au}$	+ 1.68

Tab. 3.1.: Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode.

3.2. Elektrochemische Kinetik

Im Gegensatz zur elektrochemischen Thermodynamik, welche eine Aussage über die Möglichkeit eines korrosiven Vorgangs trifft, gibt die elektrochemische Kinetik einen Ausblick auf die Geschwindigkeit der Korrosion.

Die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion wird vom Elektronenübertrag der beteiligten Spezies, üblicherweise ein System aus metallischem Leiter und Elektrolytlösung, und somit vom vorherrschenden Potential bestimmt. Zur Beschreibung einer elektrochemischen Reaktion macht man sich sog. Strom-Spannungskurven zunutze. Mit Hilfe dieser Kurven kann man einen wichtigen Parameter zur Beschreibung von Korrosionsvorgängen gewinnen, nämlich die Korrosionsstromdichte j . Eine phänomenologische Beschreibung dieser experimentell zugänglichen Größe soll im Nachstehenden erläutert werden.

Zur Beschreibung des Verlaufs einer chemischen Reaktion bedient man sich des Modells des aktivierte Komplexes. Die Beschreibung beginnt mit dem energetischen Zustand der Edukte ΔG^E , welcher sich während der chemischen Reaktion verändert. Im aktivierte Komplex liegt der energetische Zustand bei ΔG^\neq , höher als im Ausgangszustand, bevor sich mit Ende der Reaktion ein Energieniveau unterhalb des Ausgangszustands einstellt, welcher dem energetischen Zustand ΔG^P der Produkte entspricht. Die Differenz zwischen dem energetischen Zustand des aktivierte Komplexes und dem des Ausgangszustandes wird als freie Aktivierungsenergie der Hinreaktion ΔG_H^\neq bezeichnet. Analog dazu bezeichnet man die Differenz zwischen dem Energiezustand der Produkte und dem aktivierte Komplex als freie Aktivierungsenergie der Rückreaktion ΔG_R^\neq (siehe Abb. 3.1).

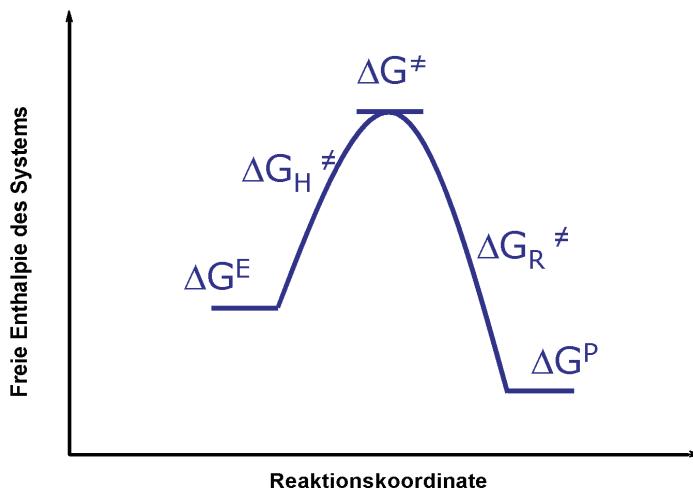


Abb. 3.1.: Verlauf einer chemischen Reaktion.

Für die Hinreaktion lässt sich für das Edukt E ein Ausdruck für die Teilchenstromdichte J_H folgendermaßen definieren [17, 19, 23]:

$$J_H = k_H^0 c_E \exp\left[-\frac{\Delta G_H^\neq}{RT}\right] \quad (3.17)$$

Hierbei entspricht, k_H^0 der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion, c_E der Eduktkonzentration, R der universellen Gaskonstante und T der thermodynamischen Temperatur.

Betrachtet man nun eine Änderung der energetischen Verhältnisse, konkret eine Änderung des Potentials, so verändern sich auch die freien Aktivierungsenergien entsprechend. Je nach Änderung des Potentials spricht man von einem Oxidationsvorgang oder einem Reduktionsvorgang, folglich kann man statt Hin- und Rückreaktion von Oxidation und Reduktion sprechen. Definitionsgemäß spricht man bei einer Erhöhung des Potentials, ausgehend vom Standardpotential E_{00} , von einer Oxidation ($\Delta E > 0$), bei einer Erniedrigung von einer Reduktion ($\Delta E < 0$). Für die freie Aktivierungsenergie der Oxidation $\Delta G_{ox}^\neq(E)$ gilt folgendes [17, 19] (siehe Abb. 3.2):

$$\Delta G_{ox}^\neq(E) = \Delta G_{ox}^\neq(E_{00}) - \alpha z F (E - E_{00}) \quad (3.18)$$

Der analoge Ausdruck für die freie Aktivierungsenergie der Reduktion $\Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E)$ lautet wie folgt [17, 19] (siehe Abb. 3.2):

$$\Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E) = \Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E_{00}) + (1 - \alpha)zF(E - E_{00}) \quad (3.19)$$

Es bezeichnet α den Durchtrittsfaktor ($\alpha > 0$). Der Durchtrittsfaktor α besagt, welcher Teil der Potentialänderung $\Delta E < 0$ sich auf die Aktivierungsenergie des Prozesses auswirkt [17] (siehe Abb. 3.2).

Für den Gleichgewichtsfall ($E = E_{00}$) ergibt sich $\Delta G_{\text{ox}}^{\neq}(E_{00}) = \Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E_{00}) = \Delta G^{\neq}$. Die Gleichungen (3.18, 3.19) werden folgendermaßen modifiziert [17, 19]:

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\neq}(E) = \Delta G^{\neq} - \alpha zF(E - E_{00}) \quad (3.20)$$

$$\Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E) = \Delta G^{\neq} + (1 - \alpha)zF(E - E_{00}) \quad (3.21)$$

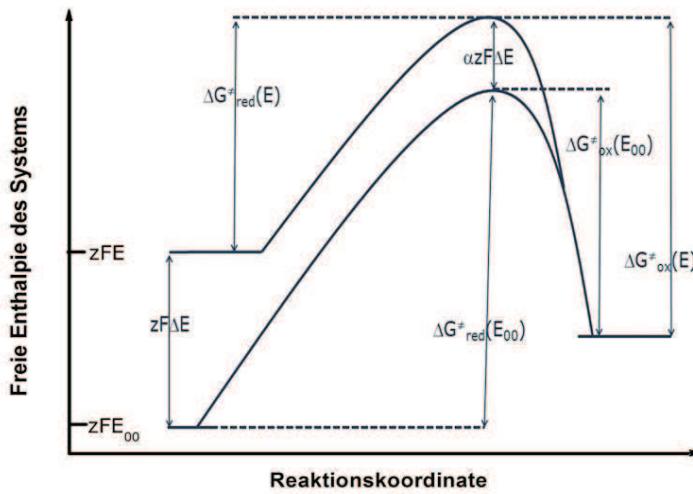


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung einer Redoxreaktion.

Aus Kombination von Gl. (3.17) und Gl. (3.20) erhält man einen Ausdruck für die Teilchenstromdichte der Oxidationsreaktion [17, 19].

$$J_{ox}(E) = -k_0 c_{red} \exp\left[\frac{\alpha z F(E - E_{00})}{RT}\right] \quad (3.22)$$

Analog erhält man mit Gl. (3.17) und Gl. (3.21) einen Ausdruck für die Reduktionsteilchenstromdichte [17, 19].

$$J_{red}(E) = k_0 c_{ox} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF(E - E_{00})}{RT}\right] \quad (3.23)$$

Die gewonnenen Ausdrücke für die Teilchenstromdichten (3.22, 3.23) kann man durch Multiplikation mit ($z F$), der Zahl der ausgetauschten Elektronen in Ausdrücke der Durchtrittsstromdichten $j_{ox/red}$ überführen [17, 19].

$$j_{ox/red}(E) = zF J_{ox/red}(E) \quad (3.24)$$

Die beiden Stromdichten ergeben sich somit wie folgt [17, 19]:

$$j_{ox}(E) = -zF k_0 c_{red} \exp\left[\frac{\alpha z F(E - E_{00})}{RT}\right] \quad (3.25)$$

$$j_{red}(E) = zF k_0 c_{ox} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF(E - E_{00})}{RT}\right] \quad (3.26)$$

Für den Gleichgewichtsfall der Reaktion ($E = E_0$) sind die anodische Stromdichte j_{ox} und die kathodische Stromdichte j_{red} betragsmäßig gleich groß [17, 19].

$$j_0 = j_{red} = |j_{ox}| = zF k_0 c_{ox} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF(E_0 - E_{00})}{RT}\right] = zF k_0 c_{red} \exp\left[\frac{\alpha z F(E_0 - E_{00})}{RT}\right] \quad (3.27)$$

Lenkt man das so beschriebene System nun aus dem Gleichgewicht ($= \Delta E_0 = E_0 - E_{00}$) in einen Zustand $\Delta E = E - E_{00}$ und definiert $\eta = \Delta E - \Delta E_0$ so folgt für die Gesamtstromdichte die Butler-Volmer Gleichung (3.28) [17, 19].

$$j(E) = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3.28)$$

Hierbei wird η als Überspannung bezeichnet. Es handelt sich um eine Abweichung des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential bei Stromfluss [19]. Diese Abweichung kann durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden. Die Durchtrittsüberspannung kommt durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt zustande. Eine weitere Form stellt die Diffusionsüberspannung dar, welche durch einen zu langsamem Stofftransport von der Elektrode weg, oder zu ihr hin zustande kommt. Sind gekoppelte Reaktionen beteiligt, so kann es bei verminderter Reaktionsgeschwindigkeit auch zu einer Reaktionsüberspannung kommen [19].

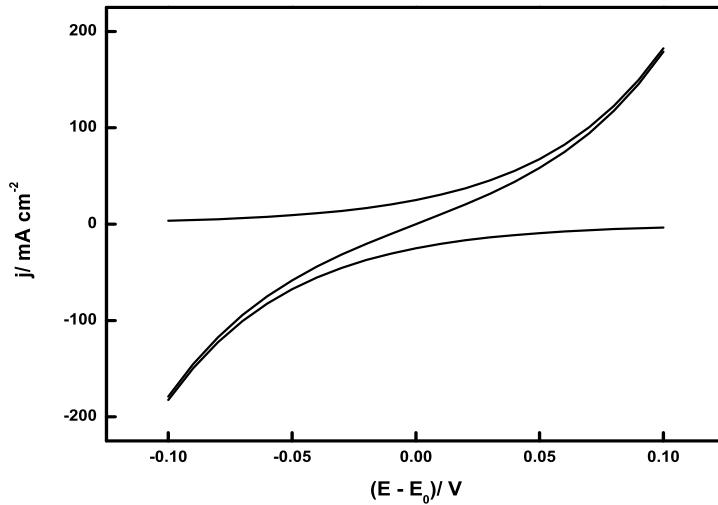


Abb. 3.3.: Graphische Darstellung der Butler-Volmer Gleichung; $j_0 = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $z = 1$ und $\alpha = 0.5$.

In Abb. 3.3 sind die graphischen Verläufe der Gleichungen (3.25, 3.26, 3.28) dargestellt. Es handelt sich um Exponentialfunktionen, welche mit η ansteigen. Die Steilheit der beiden Kurven aus den Gleichungen (3.25, 3.26) hängt von j_0 und α ab. In Abb. 3.3 stellt der Ast im positiven Strombereich (y- Achse) $j_{\text{ox}}(E)$ dar, und

der Ast im negativen Strombereich $j_{\text{red}}(E)$. Die Summe aus beiden Kurven stellt die Kurve in der Mitte dar.

Es können zwei interessante Grenzfälle der Butler-Volmer Gleichung diskutiert werden. Der erste Fall entspricht einer kleinen Überspannung, d.h. der Wert von $(E - E_{00})$ ist sehr klein. In diesem Fall kann man die Butler-Volmer Gleichung in eine Reihe entwickeln und nach dem linearen Glied abbrechen. Für die Entwicklung der Exponentialfunktion bis zum ersten nicht linearen Glied gilt folgender Zusammenhang [17, 19]:

$$e^x \approx 1 + x \quad (3.29)$$

Übertragen auf die Butler-Volmer Gleichung hat das folgenden Ausdruck zur Konsequenz [17, 19]:

$$j(E) = j_0 \left[1 + \frac{\alpha zF\eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] = j_0 \frac{zF\eta}{RT} \quad (3.30)$$

Analog dem Ohmschen Gesetz findet sich ein Zusammenhang zwischen Strom, in diesem Fall der Stromdichte j , und Spannung, in diesem Fall der Überspannung η [17, 19].

$$j = \frac{\eta}{R} \quad (3.31)$$

R wird als Polarisations- oder Durchtrittswiderstand bezeichnet und kann wie folgt berechnet werden [17, 19]:

$$R = \frac{RT}{zFj_0} \quad (3.32)$$

Der zweite interessante Fall ist der Fall der großen Überspannungen, hierbei muss man noch einmal zwischen den beiden Vorzeichen unterscheiden. Bei positiven großen Überspannungen kann man die Stromdichte durch folgenden Ausdruck nähern [17, 19]:

$$j(E) \approx j_0 \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (3.33)$$

Ein Logarithmieren dieses Ausdrucks liefert eine lineare Beziehung zwischen $\ln(j)$ und der Überspannung η [17, 19].

$$\ln(j) = \ln(j_0) + \frac{\alpha z F}{RT} \eta \quad (3.34)$$

Für sehr große negative Überspannungen dominiert der andere Teil der Exponentialfunktion. Es gilt [17, 19]:

$$j(E) \approx -j_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (3.35)$$

Abermaliges Logarithmieren führt wieder zu einem linearen Zusammenhang zwischen $\ln(j)$ und der Überspannung η [17, 19].

$$\ln(j) = \ln(j_0) - \frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \quad (3.36)$$

Die beiden linearen Zusammenhänge sind nach Tafel [24, 25] benannt und können bei höheren Überspannungen in einer Darstellung von $\ln(j)$ gegen η gefunden werden [17, 19].

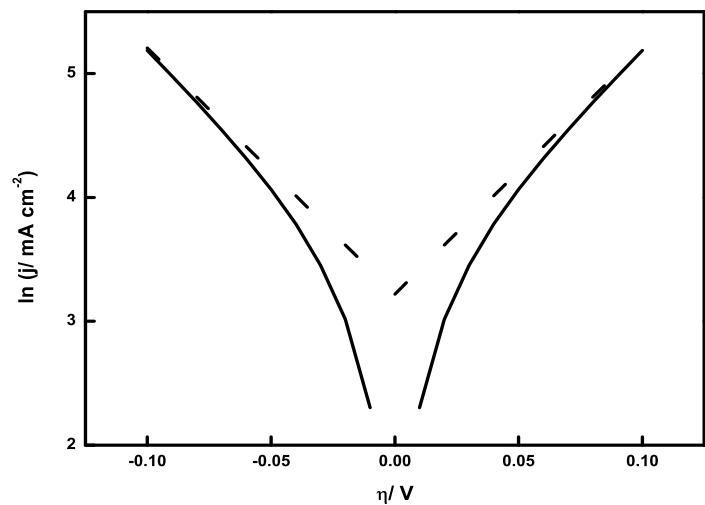


Abb. 3.4.: Graphische Darstellung einer Auswertung nach Tafel; $j_0 = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $z = 1$ und $\alpha = 0.5$.

3.3. Adsorption und Adsorptionsisothermen

Zunächst soll ein wichtiger Vorgang beim Entstehen der Oberflächenbeschichtung erläutert werden. Damit man überhaupt von einem Schutz der Oberfläche sprechen kann, müssen ein Gas oder eine Flüssigkeit und die feste Grenzfläche miteinander wechselwirken. Diese Art der attraktiven Wechselwirkung wird als Adsorption bezeichnet (siehe Abb. 3.5). Adsorption ist eine spezielle Erscheinungsform der Sorption. Hierbei ändert sich die Konzentration eines Stoffes an der Phasengrenze, zu einem anderen Stoff, im Vergleich zur vorliegenden Konzentration im Inneren seiner Phase (bulk). Man bezeichnet die adsorbierte Substanz als Adsorbat oder Adsorptiv, und den adsorbierenden Stoff als Adsorbens oder Adsorptionsmittel (siehe 3.5) [26]. Man kann den Vorgang der Adsorption nach der Stärke der zugrunde liegenden Wechselwirkungen klassifizieren. Man unterscheidet zwischen Chemisorption und Physisorption. Der Übergang in der Klassifizierung ist jedoch fließend, es kann keine scharfe Grenze zwischen beiden Phänomenen gezogen werden. Eine mögliche Unterteilung besagt, dass man bei einer Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} von $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ von Physisorption, und bei einem Wert von $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔH_{ads} von Chemisorption, spricht [27]. Die Chemisorption ist ein sehr spezifischer Prozess, welcher meist zu monomolekularen Adsorbatschichten, welche an die Oberfläche gebunden sind, führt [26]. Anders ist das bei der Physisorption: hier wirken meist schwache und unspezifische Wechselwirkungen, welche durchaus zu mehreren Lagen an schwach gebundenen Adsorbatschichten führen können [26]. Die Wechselwirkungen, die zur Bildung der Adsorbatschichten führen, wirken meist auf der Basis von elektrostatischen Multipolen.

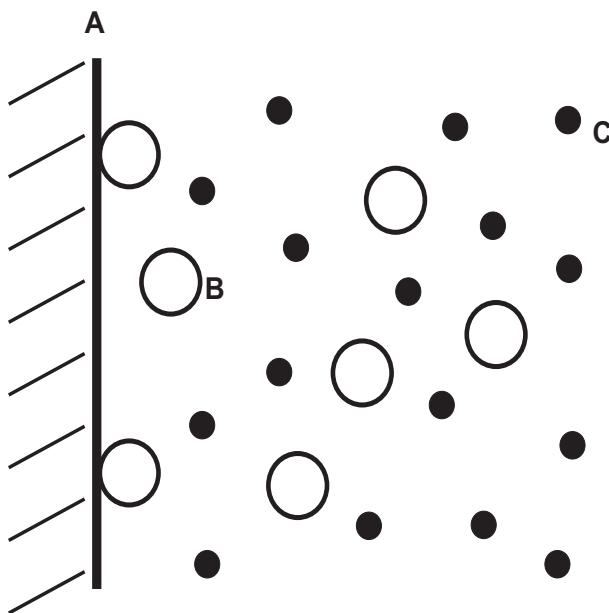


Abb. 3.5.: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses (A: feste Oberfläche (Adsorbens bzw. Adsorptionsmittel), B: gelöster Stoff (Adsorbat bzw. Adsorptiv), C: Lösungsmittelmoleküle).

Adsorption kann auch hilfreich sein, um aus Gasgemischen bzw. Lösungen mit verschiedenen Komponenten eine Stofftrennung zu erzielen. So kann das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der verschiedenen Substanzen genutzt werden, um eine optimale Trennung der Einzelkomponenten zu erreichen. Man spricht in diesem Fall von selektiver Adsorption, diesen Sachverhalt macht man sich in der Chromatographie zunutze [28]. Weitere technische Anwendungen der Adsorption sind in der Textilindustrie, Papierherstellung, Flotation, Abwasserbehandlung und beispielsweise auch in Lackfabriken zu finden [26, 29]. Neben diesen technischen Anwendungen bedient sich auch die Biologie bzw. Biochemie der Adsorption, beispielsweise bei der kinetischen Beschreibung von Enzymreaktionen [31, 32].

Zur Charakterisierung der entstandenen Adsorbschichten bedient man sich einiger oberflächenphysikalischer sowie oberflächenchemischer Methoden [33, 34], wie beispielsweise der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), der Infrarot-Reflektion-Absorption-Spektroskopie (IRAS), der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie (SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [35–40] oder auch der Massenspek-

trometrie [41], z.B. (MALDI-TOF-SIMS, Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) [42].

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Bei der AES wird die zu untersuchende Oberfläche mit einem Elektrodenstrahl im Energiebereich von $2 - 10 \text{ keV}$ bestrahlt. Hierdurch werden die Kerne, die an der Oberfläche liegenden Atome angeregt. Bei der Relaxation dieser Anregung kann ein Auger Elektron emittiert und detektiert werden. Die detektierte Energie ist charakteristisch für jedes chemische Element und erlaubt somit eine Identifikation der vorhandenen Atome. Die Wahrscheinlichkeit und die Intensität dieser Auger Übergänge ist auch für schwerere Elemente, mit mehreren energetischen Zuständen des Kerns, charakteristisch und auswertbar. Typischerweise werden Werte von $20 - 1000 \text{ eV}$ in einem Auger Spektrum ermittelt [33].

Infrarot-Reflektion-Absorption-Spektroskopie (IRAS)

Die IRAS ist eine vibrationsspektralische Methode bei der man chemische Zustände und Strukturen von Molekülen und dünnen Filmen auf Oberflächen charakterisieren und identifizieren kann. Ein IRAS Spektrum enthält Absorptionsbanden, welche eine Aussage über elektronische Übergänge und Vibrationen der Oberfläche und der adsorbierten Materialien erlauben. Durch Ermittlung der Reflektivität des reinen Adsorbens (R_O) und der Reflektivität mit Adsorbat (R_S) lässt sich die Absorbanz ($-\log(R_S/R_O)$) berechnen. Die Frequenzen, Intensitäten und Bandenformen im Absorbtionsspektrum enthalten die Informationen über Adsorptionszustände, chemische Zustände und vibratorische Kopplungen [33].

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS)

SERS ist eine Form der Raman Spektroskopie, welche ein verstärktes Raman Si-

gnal von auf einer Oberfläche adsorbierten Molekülen ermöglicht. Im Vergleich zur konventionellen Raman Spektroskopie ist SERS oberflächenselektiv und sehr nachweisstark. Bei SERS ist das Signal der Oberfläche dominant im Vergleich zur inneren (*bulk*) Phase, welche bei der Raman Spektroskopie überwiegt.

Der verstärkende Effekt bei SERS ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Eine elektromagnetische Verstärkung und eine chemische Verstärkung. Hierbei kommt der elektromagnetische Beitrag mehr zum Tragen. Der elektromagnetische Anteil ist auf die Beschaffenheit der Oberfläche (z. B. Rauigkeit) zurückzuführen, der chemische Anteil kommt aus dem elektronischen Zustand des Adsorbats hervorgerufen durch die Adsorption. SERS wird vorwiegend für Substanzen auf Oberflächen aus Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu), Lithium (Li), Natrium (Na) und Kalium (K) angewendet, die Anregung erfolgt mit einer Wellenlänge aus dem nah sichtbaren oder sichtbaren Bereich des Spektrums [33, 37].

Time Of Flight Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)

Bei der SIMS trifft ein Primärionenstrahl mit einer Energie von $1 - 15 \text{ keV}$ auf die zu untersuchende Probe auf. Bei diesem Vorgang werden, durch die Wechselwirkung des eintreffenden Strahls mit dem Substrat, Sekundärionen aus der Probe geschleudert. Diese Teilchen können mithilfe eines Massenspektrometers detektiert werden.

Das TOF ist speziell zur Detektion großer Moleküle geeignet. Hierbei werden alle Sekundärionen in einem elektrischen Feld auf die selbe kinetische Energie gebracht. Anschließend bewegen sich die Teilchen im feldfreien Raum über eine Strecke definierter Länge, bevor sie am Detektor registriert werden. Durch Erfassen der Zeit, welche für den definierten Weg zum Detektor benötigt wird, lassen sich die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung trennen. Bei gleicher Ladung sind schwerere Teilchen langsamer als leichte [33].

All diese Methoden dienen einer qualitativen Beschreibung der Adsorption, und bestenfalls einer semi-quantitativen Auswertung des Adsorptionsprozesses.

Die Adsorption kann als Funktion von Temperatur und Druck bzw. Konzentration beschrieben werden. Eine übliche Darstellung geschieht in Form von Isothermen. Die Adsorption nimmt mit zunehmender Konzentration zu, und erreicht schließlich eine Sättigung.

Zur Beschreibung des Adsorptionsprozesses zwischen zwei Phasen bei konstanter Temperatur gibt es verschiedene Modelle. Diese Modelle dienen dazu, um in bestimmten Bereichen der Adsorptionsisothermen das dynamische Gleichgewicht, zwischen, an der Oberfläche adsorbierten Molekülen N_{ads} und freien Molekülen N_{gl} , zu beschreiben [26]. Als Hilfsgröße kann man den sog. Bedeckungsgrad $\Theta(t)$ (siehe Gl. 3.37) verwenden. Der Bedeckungsgrad errechnet sich aus dem Verhältnis von adsorbierten Molekülen $\Delta N_{\text{ads}}(t)$ zur Anzahl der Moleküle bei vollständiger monomolekularer Bedeckung N_{∞} ($t \rightarrow \infty$) [26, 27].

$$\Delta\Theta(t) = \frac{\Delta N_{\text{ads}}(t)}{N_{\infty}} \quad (3.37)$$

Im Folgenden sollen einige Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen vorgestellt werden. An den Anfang wird die Beschreibung nach Langmuir gestellt.

3.3.1. Langmuirsche Adsorptionsisotherme

Eine der ersten quantitativen Beschreibungen der Adsorptionsisotherme geht auf Langmuir zurück [27, 43–45]. Die Theorie stützt sich auf einigen Annahmen. Es wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit konstant ist. Des Weiteren kann an jeden Adsorptionsplatz nur ein Molekül angelagert werden, die Adsorptionsenergie für alle Adsorptionsplätze wird als gleich angesehen und zwischen den Adsorbatmolekülen soll keine Wechselwirkung herrschen [27].

Als Grundlage der Theorie betrachtet man die Kinetik der Adsorption bei konstanter Temperatur T in Abhängigkeit der Konzentration der Spezies und der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption (k_{ads}) und der Desorption (k_{des}).

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ads}}(1 - \Theta)c - k_{\text{des}}\Theta \quad (3.38)$$

Abhängig von der Untersuchungsmethode unterscheidet man zwei Fälle. Zum einen kann man ein Experiment wählen, welches eine Gleichgewichtssituation darstellt, auf der anderen Seite kann man sich eine Studie vorstellen, welche die Kinetik des Adsorptionsvorgangs widerspiegelt. Je nach Sichtweise des gewählten Experiments ergeben sich verschiedene Umformungen der kinetischen Grundgleichung. Im Folgenden soll näher auf die mathematischen Folgen der beiden Untersuchungsmethoden eingegangen werden. An den Anfang soll der Fall der Gleichgewichtsbetrachtung gestellt werden.

Ausgangspunkt ist die Beschreibung des dynamischen Gleichgewichts, in welchem $\frac{d\Theta}{dt} = 0$, d.h. die Adsorptionsgeschwindigkeit v_{ads} ist gleich der Desorptionsgeschwindigkeit v_{des} . Im Gleichgewichtsfall wird $\Theta(t)$ zu Θ .

Dies ergibt folgende mathematische Relation:

$$k_{ads}(1 - \Theta)c = k_{des}\Theta \quad (3.39)$$

Im folgenden wird k_{ads}/k_{des} als Adsorptionskoeffizient K bezeichnet. Eine Umformung führt zur allgemeinen Beschreibung der Langmuirisotherme im Gleichgewichtsfall (siehe Gl. 3.40) [27, 46].

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = Kc \quad (3.40)$$

Gl. (3.40) kann durch eine weitere Umformung linearisiert werden.

$$\frac{c}{\Theta} = c + \frac{1}{K} \quad (3.41)$$

Eine Auftragung von c/Θ gegen c liefert direkt die Adsorptionskonstante K . Diese ist thermodynamisch mit der Adsorptionsenergie ΔG_{ads} , auf gleiche Art und Weise wie bei der Behandlung des allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichts einer chemischen Reaktion (siehe Gl. (3.5)) verknüpft (Gl. 3.42) [47].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K) \quad (3.42)$$

In oben stehender Gleichung ist R die allgemeine Gaskonstante und T die thermodynamische Temperatur in Kelvin.

Eine weitere Herangehensweise beruht auf dem Nichtgleichgewichtsfall, anders gesagt auf einer kinetischen Betrachtung des Adsorptionsvorgangs. In diesem Fall sucht man eine mathematische Lösung für oben stehende Differentialgleichung (Gl. 3.38).

Die Lösung ist [48]:

$$\Theta(t) = \frac{c}{c + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} [1 - \exp(-(k_{ads}c + k_{des})t)] \quad (3.43)$$

Eine Verifikation der Lösung ist in Anhang C zu finden.

Mit den Hilfsgrößen K_1 und k_{obs} , gelangt man zu einer vereinfachten Schreibweise (siehe Gl. 3.46).

$$K_1 = \frac{c}{c + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} \quad (3.44)$$

$$k_{obs} = k_{ads}c + k_{des} \quad (3.45)$$

$$\Theta(t) = K_1[1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad (3.46)$$

Mit einer Auftragung von Bedeckungsgrad Θ gegen die Zeit t, und einem Fit des experimentellen Kurvenverlaufs, kann man einen Wert für k_{obs} erhalten. Wiederholt man diese Auftragung, und den Fit, für mehrere Konzentrationen c, so ist es möglich, durch Auftragung der erhaltenen Daten für k_{obs} gegen die Konzentration, die Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} und k_{des} zu bestimmen. Somit gelingt es aus der kinetischen Betrachtung, mit Hilfe der Relation von K und der Gleichung (3.42), eine Aussage über die freie Adsorptionsenergie ΔG_{ads} zu machen.

In Abb. 3.6 ist der Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Langmuir dargestellt.

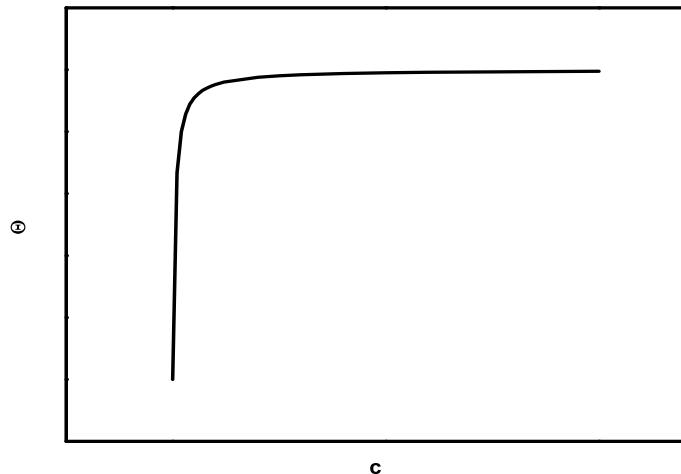


Abb. 3.6.: Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Langmuir für $K = 2$.

Die Langmuir- Isotherme fand in der Literatur beispielsweise bei der Adsorption von Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (siehe Abb. 3.7) auf Kupfer Anwendung [49]. Die Experimente wurden mithilfe von Polarisationsmessungen in 0.5 molarer HCl bei Raumtemperatur durchgeführt. Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat bildet hierbei eine Monolage, man spricht von einer SAM (*self assembled monolayer*) [49].

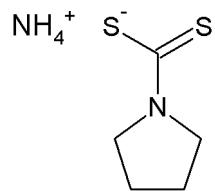


Abb. 3.7.: Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat.

Im Kapitel 3.6.2 sind noch weitere Beispiele aus der Literatur angeführt, in der die Langmuir- Isotherme ihre Anwendung findet, und das Adsorptionsverhalten eines organischen Inhibitors auf Kupfer beschreibt.

3.3.2. Freundlichsche Adsorptionsisotherme

In der Praxis begegnet man auch Fällen, in denen die Annahmen nach Langmuir nicht zutreffend sind. Man kann sich beispielsweise vorstellen, dass es Systeme gibt, die in der Lage sind mehrere Schichten von Molekülen übereinander zu adsorbieren. Zu deren Beschreibung ist die empirisch ermittelte Isotherme nach Freundlich geeignet [17, 50, 51]. Ein weiteres Postulat von Langmuir, nämlich die Unabhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Belegung kommt hierbei nicht mehr zum Tragen. Vielmehr nimmt die Adsorptionsenergie logarithmisch mit der Belegung ab [17]. Das Konzept des Bedeckungsgrads Θ macht bei einer Belegung mehrerer Schichten nach oben stehender Definition keinen Sinn mehr (siehe Gl. (3.37)). In der nachstehenden Isothermengleichung wird folglich die Anzahl der adsorbierten Moleküle N_{ads} in Abhängigkeit der Konzentration c ausgedrückt.

$$N_{ads} = \alpha c^{1/\beta} \quad (3.47)$$

Hierbei stehen α für den Freundlich- Koeffizienten und β für den Freundlich- Exponenten. Es handelt sich hierbei um zwei systemspezifische Konstanten [17]. Durch Logarithmieren von Gl. (3.47) kann man einen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der adsorbierten Moleküle N_{ads} und der Konzentration c herstellen. Aus dem Achsenabschnitt und der zugehörigen Steigung der Regressionsgeraden kann man die Konstanten α und β ermitteln.

$$\lg N_{ads} = \lg \alpha + \frac{1}{\beta} \lg c \quad (3.48)$$

In Abb. 3.8 ist der Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Freundlich dargestellt.

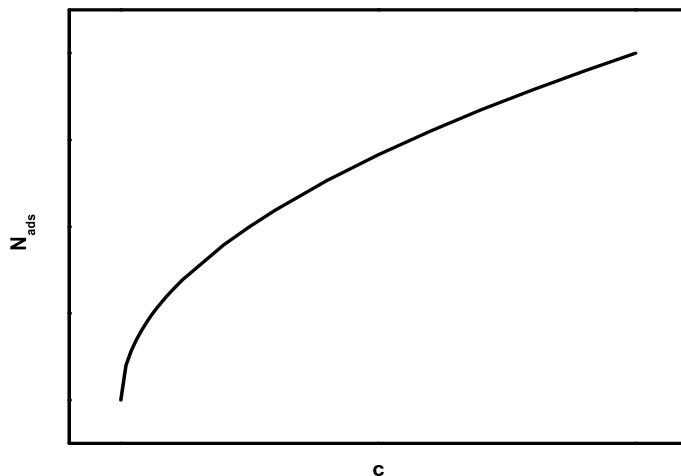


Abb. 3.8.: Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Freundlich; $\alpha = 0.2$ und $\beta = 2$.

In der Literatur fand die Isotherme nach Freundlich Anwendung bei der Untersuchung von Imidazolen als Inhibitoren der Kupferkorrosion in einer Lösung mit 3 % NaCl [52]. Die Untersuchungen wurden mit Polarisationsmessungen durchgeführt. Die Experimente wurden für 25, 35, 45 und 55°C durchgeführt, die erhaltenen Daten konnten mit der Isotherme nach Freundlich interpretiert werden [52].

Eine analoge Untersuchung von Imidazolen als Inhibitoren für Kupferkorrosion wurde in 0.5 molarer HCl Lösung durchgeführt [53]. Auch hier wurden mithilfe von Polarisationsmessungen verschiedene Temperaturen (20, 30, 35, 45°C) untersucht. Die Ergebnisse konnten mit der Isotherme nach Freundlich dargestellt und interpretiert werden [53].

3.3.3. BET Isotherme

Die Adsorption mehrerer Schichten ist bei der Physisorption nahezu immer zu beobachten. Diese Form der Adsorption zeigt auch einen deutlich anderen Kurvenverlauf, als die Chemisorption. Zunächst steigt die Kurve ähnlich der Langmuirschen Isothermen an, jedoch stellt sich kein Sättigungszustand ein, sondern die Kurve durchläuft

einen Wendepunkt (siehe Abb. 3.9).

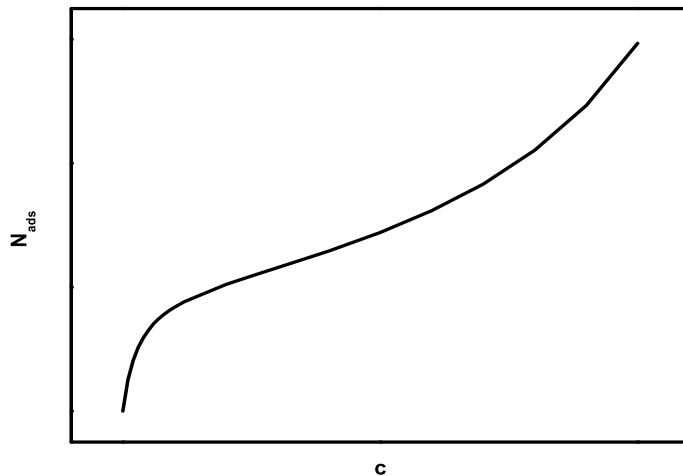


Abb. 3.9.: Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) mit $K_{\text{BET}} = 50$.

Eine für die Praxis anwendbare Beschreibung dieser Adsorptionsisothermen gelang Brunauer, Emmett und Teller [17, 54].

Ausgangspunkt dieses Modells ist, wie auch bei der Beschreibung des Kurvenverlaufs bereits angedeutet, die Langmuirsche Isotherme. Es wird auch hier davon ausgegangen, dass die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit konstant ist. Des Weiteren kann an jeden Adsorptionsplatz nur ein Molekül angelagert werden, die Adsorptionsenergie für alle Adsorptionsplätze in der ersten Lage wird als gleich angesehen und zwischen den Adsorbatmolekülen soll keine Wechselwirkung herrschen. Hinzu kommt, dass jedes Molekül in der ersten Lage als Adsorptionsplatz für die zweite Lage gesehen wird, dieses Modell setzt sich für alle weiteren Lagen fort. Die Adsorptionsenergie der weiteren Lagen entspricht in diesem Modell der Kondensationsenergie. Bildlich entstehen in dieser Theorie Säulen von Molekülen, die nicht miteinander wechselwirken [17].

Die Ableitung der nachstehenden Arbeitsgleichung beruht auf einer Reihenentwicklung der Langmuir Isothermen.

$$N_{ads} = \frac{c N_{max} K_{BET}}{(c_{sat} - c)(1 + \frac{c(K_{BET}-1)}{c_{sat}})} \quad (3.49)$$

In Gl. (3.49) stehen N_{ads} für die Zahl der adsorbierten Moleküle, N_{max} für die maximale Anzahl an adsorbierbaren Molekülen pro Lage, K_{BET} für den BET Adsorptionskoeffizienten, c für die Konzentration an adsorbierbaren Molekülen und c_{sat} für die Löslichkeit adsorbierbarer Moleküle.

Eine Auftragung von $\frac{c}{N_{ads}(c_{sat} - c)}$ gegen c führt zu einem linearen Zusammenhang (siehe Gl. (3.50)).

$$\frac{c}{N_{ads}(c_{sat} - c)} = \frac{1}{K_{BET} N_{max}} + c \frac{(K_{BET} - 1)}{K_{BET} N_{max} c_{sat}} \quad (3.50)$$

In der Literatur fand die BET Isotherme Anwendung bei der Adsorption von Vinyltriethoxysilan (siehe Abb. 3.10) auf Kupfer [55]. Hierbei wurde die Adsorption der Multilagen mithilfe einer Quartz Mikrowaage in-situ aufgezeichnet.

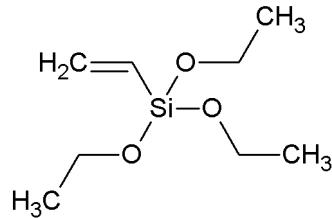


Abb. 3.10.: Vinyltriethoxysilan.

Die Ergebnisse der Massenzunahmen bei den verschiedenen Konzentrationen an Vinyltriethoxysilan ergeben eine Adsorptionsisotherme, welche nach Brunauer, Emmett und Teller ausgewertet werden kann [55].

3.3.4. Weitere Isothermen

In der Literatur, zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen finden sich noch weitere Isothermen, auf die hier in einem gemeinsamen Kapitel eingegangen werden soll.

Eine dieser Isothermen ist die sog. Frumkin Isotherme [56, 57]. Diese Isotherme besitzt eine Ähnlichkeit zur Langmuir Isotherme (siehe Gl. (3.40)):

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a\Theta) = Kc \quad (3.51)$$

Hierbei ist a materialspezifischer Wechselwirkungsparameter [58].

Anwendung fand diese Isotherme bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von 2-Acetamino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazol, Benzotriazol und Azadirachta indica (Niembaum) in 0.5 molarer Schwefelsäure [58]. Als Untersuchungsmethode wurde der Gewichtsverlust herangezogen, durch eine Auftragung von Θ gegen den Logarithmus der Konzentration c , kann man den Parameter a ermitteln, und auf diese Weise einen Wert für die Gibbs Adsorptionsenergie ΔG_{ads} erhalten [58].

Eine weitere Studie mithilfe der Gewichtsverlustmethode, wurde mit Benzotriazol und zwei Triphenylmethan Derivaten auf Basis von Fuchsin (siehe Abb. 3.11) in Schwefelsäure (0.001 - 1 molar), bei unterschiedlichen Temperaturen (25 - 55°C) durchgeführt [59].

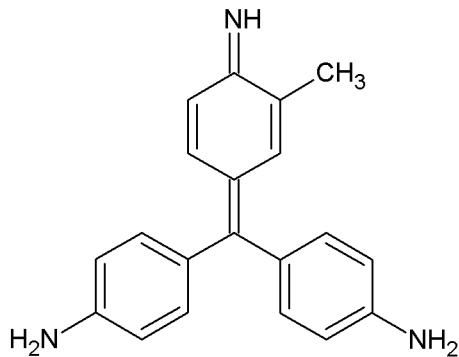


Abb. 3.11.: Fuchsin.

Die gewonnenen Werte konnten wiederum mithilfe der Frumkin Isotherme ausgewertet werden.

Eine weitere Isotherme ist die sog. Temkin Isotherme [60], sie ähnelt wiederum der Langmuir Isotherme (siehe Gl. (3.40)), hat aber eine größere Ähnlichkeit zur zuvor erwähnten Frumkin Isotherme (siehe Gl. (3.51)).

$$\exp(-2a\Theta) = Kc \quad (3.52)$$

Hierbei steht a wiederum für einen Wechselwirkungsparameter. Eine Auftragung von Θ gegen den Logarithmus der Konzentration c erlaubt es den Parameter a zu ermitteln, und folglich auch wiederum eine Aussage über die freie Gibbs'sche Energie der Adsorption ΔG_{ads} zu machen.

Angewendet wurde die Temkin Isotherme auf das Inhibitionsverhalten von Cetylpyridiniumchlorid (siehe Abb. 3.12) auf Stahl (*mild steel*) in der Gegenwart verschiedener Halogene in 0.5 molarer Schwefelsäure [61].

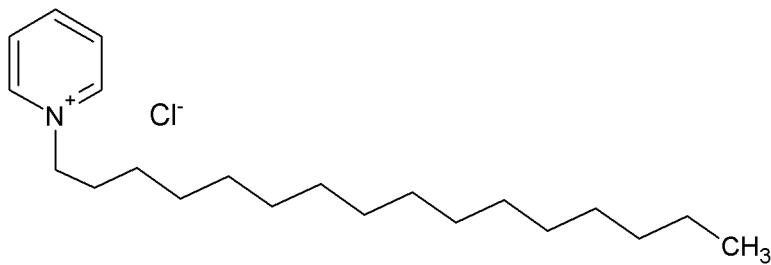


Abb. 3.12.: Cetylpyridiniumchlorid.

Als Untersuchungsmethode dienten Polarisationsmessungen, die erhaltenen Werte wurden anschließend mithilfe der Temkin Isotherme erfasst und ausgewertet.

Die Temkin Isotherme fand in der Literatur auch Anwendung bei der Untersuchung verschiedener Aminosäuren als Inhibitoren der Kupferkorrosion in 8 molarer Phosphorsäure [62]. Als Methode wurde auf Polarisationsmessungen zurückgegriffen. Die erhaltenen Werte wurden neben der Temkin Isotherme auch mit der Isotherme nach dem kinetisch-thermodynamischen Modell (siehe Gl. (3.53)) ausgewertet.

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_y c^y \quad (3.53)$$

Hierbei steht y für die Anzahl an Inhibitormolekülen, welche einen Bindungsplatz besetzen.

Logarithmieren von Gl. (3.53) erlaubt es, y zu ermitteln, und über folgenden Zusammenhang kann die Gleichgewichtskonstante K ermittelt werden [62]:

$$K = K_y^{1/y} \quad (3.54)$$

Folglich ist es auch mit der Isotherme nach dem kinetisch- thermodynamischen Modell möglich, eine Aussage über die freie Gibbs'sche Energie der Adsorption ΔG_{ads} zu machen.

3.4. Korrosion

Der Begriff Korrosion beschreibt die Veränderung, meist Beschädigung, eines Materials, üblicherweise eines Metalls in einem aggressiven Medium. Diese Veränderung beruht auf einem (elektro)- chemischen Prozess, wobei das Metall oxidiert wird und Elektronen an seine Umgebung abgibt. Die Umgebung, welche die Elektronen aufnimmt, kann sowohl gasförmig, flüssig als auch fest sein [21, 63, 64]. Wie man sieht, beruht der Korrosionsvorgang auf zwei verschiedenen elektrochemischen Reaktionen, zum einen einer anodischen Oxidation (Abgabe von Elektronen), zum anderen einer kathodischen Reduktion (Aufnahme von Elektronen). Im Falle von Metallen beruht die anodische Oxidation in der Auflösung des Metalls, die kathodische Reaktion in der Reduktion von Protonen zu Wasserstoff (Säurekorrosion), bzw. der Reduktion von Sauerstoff (Sauerstoffkorrosion) [19]. Die Kombination der beiden Teilreaktionen, Oxidation und Reduktion, wird üblicherweise als Redoxreaktion bezeichnet (siehe Gl. 3.9 - 3.15).

Der Korrosionsvorgang kann ein Werkstück flächig oder allgemein betreffen, oder kann nur an speziellen Lagen eines Materials auftreten. Diese grobe Unterscheidung soll im Folgenden anhand einiger Beispiele feiner aufgefächert werden. Es ist jedoch leicht einsehbar, dass man eine allgemeine oder flächige Korrosion eher feststellen kann, als eine elektrochemische Veränderung an nur einem, anfänglich mikroskopischen Bereich.

3.4.1. Allgemeine Korrosion

3.4.1.1. Atmosphärische Korrosion

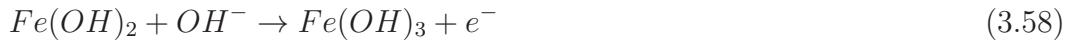
Bei dieser Form der Korrosion wird ein Werkstück flächig angegriffen bzw, oxidiert. Dieser Vorgang liegt dem alltäglichen Phänomen des *Rostens* zugrunde. Ein verrostetes Auto o.ä., beruht auf der Korrosion von Stahl, welcher als Hauptkomponente Eisen (Fe) enthält. Das metallische Eisen wird hierbei durch den Luftsauerstoff oxidiert [21, 63, 64].



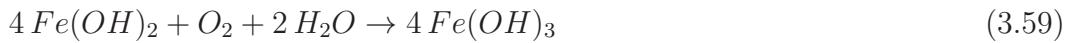
Somit handelt es sich bei Gl. (3.55) um die anodische Teilreaktion (Oxidation) und bei Gl. (3.56) um die kathodische Teilreaktion (Reduktion). Die resultierende Redoxreaktion lautet wie folgt [21, 63, 64]:



Aus den Komponenten Fe^{2+} und OH^- bildet sich $Fe(OH)_2$ (s). Das gebildete $Fe(OH)_2$ (s) wird weiter oxidiert zu $Fe(OH)_3$ (s) [21, 63, 64].



Diese Oxidation findet neben der Reduktion von Sauerstoff statt (siehe Gl. (3.56)). Die resultierende Redoxreaktion lautet [21, 63, 64]:



Das entstandene $Fe(OH)_3$ (s) wandelt sich unter Wasserabgabe zu $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ um, was man allgemein als Rost bezeichnet [21, 63, 64].

3.4.1.2. Galvanische Korrosion

Von galvanischer Korrosion oder Kontaktkorrosion spricht man, wenn zwei Metalle mit stark unterschiedlichen Standardpotentialen in unmittelbarem Kontakt zueinander stehen. Hierbei findet die anodische Oxidation am unedleren Metall statt,

während am edleren Metall die kathodische Teilreaktion stattfindet. Bei der Konstruktion von Anlagen oder Werkstücken, bei denen zwei Metalle miteinander verbunden sind, sollte man stets darauf achten, dass die Werte der Standardpotentiale nahe beisammen liegen.

Man kann sich die Kontaktkorrosion allerdings auch zunutze machen, um beispielsweise Stahl gegenüber Korrosion zu schützen. Hierbei geht man so vor, dass man den zu schützenden Stahl mit einem unedleren Metall überzieht (z. B. Zn). Der aufgebrachte Schutz wird mit zunehmender Zeit verbraucht bzw. aufgelöst, und muss erneuert werden. Da man das aufgebrachte Metall bewusst einsetzt, damit es sich verbraucht, spricht man in diesem Zusammenhang von einer *Opferanode*.

Grundsätzlich sind sie Vorgänge bei der galvanischen Korrosion gleich den Vorgängen in einer galvanischen Zelle (Batterie) [21, 63, 64].

3.4.2. Lokale Korrosion

Lokale Korrosion, wie bereits erwähnt, ist im Vergleich zum vollflächigen korrosiven Angriff, wesentlich schwieriger zu entdecken. Der Begriff selbst erklärt die Problematik des Phänomens bereits. Ein zu Beginn mikroskopisch kleines Loch wächst soweit an, und kann unter Umständen ein Werkstück irreparabel schädigen, bevor das Problem ersichtlich wird [21, 63].

3.4.2.1. Lochkorrosion

Lochkorrosion ist eine extrem lokalisierte Form der Korrosion. Der Vorgang setzt an Stellen des Werkstücks ein, an denen eine Unregelmäßigkeit der Oberflächenbeschaffenheit des Materials besteht. Diese Unregelmäßigkeiten können vielerlei Ursachen haben, z. B. eine Fehlstelle im Atomgitter, oder eine Öffnung in der Oberflächenschutzschicht. Es ist somit verständlich, dass Metalle und Legierungen, welche eine Oberflächenpassivierung aufweisen, z. B. Al, Cu und Stahl, eine höhere Tendenz zur Lochkorrosion aufweisen [21, 63].

Der Mechanismus der Lochkorrosion stellt sich wie folgt dar. Zu Beginn steht ein Defekt an der Metalloberfläche. Das somit freigelegte Metall (Me) wird in der Folge

(anodisch) zum z-wertigen Metallkation Me^{z+} oxidiert, unter Abgabe von z Elektronen e^- .



Die abgegebenen Elektronen wandern zur Kathode, in diesem Fall die unbeschädigte Metalloberfläche und reduzieren dort den vorhandenen Sauerstoff O_2 (siehe Gl. 3.56). Die entstandenen Metallkationen wandern zumeist in das Innere des Lochs und werden dort hydrolysiert. Durch die Hydrolyse sinkt der pH Wert an der Stelle, und verhindert somit eine Repassivierung an diesem Ort. Da die Korrosion lokal stattfindet, ändern sich weder der Ort der Kathode noch der Anode. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Anodenfläche (Lochinnenraum), verglichen zur Kathodenfläche klein ist, ist es nicht verwunderlich, dass an der Anode viel Metall oxidiert wird [21, 63].

3.4.2.2. Spaltkorrosion

Spaltkorrosion entsteht durch die Tatsache, dass sich in kleinen Spalten oder Mulden im Metall, Elektrolyt sammeln kann. Dieser sog. *stehende* Elektrolyt, kann dann je nach chemischer Zusammensetzung die Korrosion des Metalls vorantreiben und beeinflussen. Typische Einflussgrößen auf den Korrosionsvorgang sind die Konzentrationen an Sauerstoff O_2 und Protonen H^+ .

Sobald sich einmal Elektrolyt in einem Spalt angesammelt hat, ist der Mechanismus der elektrochemischen Korrosion völlig analog zur bereits erwähnten Lochkorrosion. Die beste Möglichkeit um Spaltkorrosion zu verhindern, ist eine vollständige Versiegelung der Oberfläche, beispielsweise durch einen adäquaten Überzug [21, 63].

3.5. Pourbaix Diagramme

Ein Pourbaix Diagramm ist die graphische Darstellung der thermodynamischen Stabilität eines Metalls das einer gewissen Umgebung ausgesetzt ist. Zur Veranschaulichung der stabilen Spezies trägt man das Potential gegen den pH Wert auf, folglich bezeichnet man eine solche Auftragung auch häufig als Potential-pH-Diagramm. Da es sich um eine Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse handelt, kann aus einem solchen Diagramm keine Aussage über die Kinetik des Übergangs von einer Phase in die nächste getroffen werden [20, 21, 65].

Der Aufbau eines Pourbaix (Potential-pH-) Diagramms lässt grundsätzlich drei Arten von Graphen zu. Zum einen gibt es Reaktionen, welche ohne Austausch von Protonen (H^+) bzw. Hydroxidionen (OH^-) ablaufen. Diese pH unabhängigen Reaktionen liefern eine horizontale Linie im Pourbaix Diagramm. Zudem findet man in einem Pourbaix Diagramm auch Reaktionen, welche ohne Elektronenübertrag ablaufen. Diese potentialunabhängigen Reaktionen liefern eine senkrechte Linie im Potential-pH-Diagramm. Ein letzter Typ wird durch pH abhängige Redoxreaktionen abgebildet. Hierbei ergibt sich im Diagramm eine Gerade mit Steigung $\frac{0.059}{z}$, wobei $z \in \mathbb{N}$ die Anzahl der übertragenen Elektronen ist.

Die überwiegende Anzahl an Korrosionsvorgängen findet in wässrigen Medien statt, somit ist die thermodynamische Stabilität des Wassers mit zu berücksichtigen. Die thermodynamische Stabilität des Wassers ist mit den thermodynamischen Gleichgewichten von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) verknüpft [20, 21, 65].

Zu Beginn soll ein Blick auf die Wasserstoffentwicklung geworfen werden. Die allgemeine Gleichgewichtsreaktion für die Reduktion von Protonen, oder exakt gesagt von Wasserstoffkationen (H^+) zu Wasserstoff ist in Gl. 3.61 wiedergegeben. Unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes lässt sich eine Gleichgewichtskonstante K_{H^+/H_2} der Reaktion (Gl. 3.61) definieren (siehe Gl. 3.62) [20, 21, 65].



$$K_{H^+/H_2} = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2} \quad (3.62)$$

Hierin bedeutet a_{H_2} die Aktivität der H_2 -Moleküle und a_{H^+} die Protonenaktivität. In logarithmischer Schreibweise, der Definition des pH Werts, $-\log[a_{H^+}] = pH$ und der Tatsache $\log[a_{H_2}] = 0$ ergibt sich Gleichung 3.63 [20, 21, 65].

$$\log[K_{H^+/H_2}] = \log[a_{H_2}] + 2pH = 2pH \quad (3.63)$$

Zur Darstellung im Pourbaix Diagramm verwendet man nun Gleichung 3.63 und setzt sie in die Nernst Gleichung (Gl. 3.8) ein. Es resultiert Gl. 3.64, und mit der Definition $E_{H^+/H_2}^0 = 0$ die Gl. 3.65 [20, 21, 65].

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{RT}{zF} \ln[K_{H^+/H_2}] = E_{H^+/H_2}^0 - \frac{2.303 RT}{zF} \log[K_{H^+/H_2}] \quad (3.64)$$

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{2.303 RT}{zF} (2pH) = -\frac{2.303 RT}{F} pH = -0.059 pH \quad (3.65)$$

Diese Gerade (Gl. 3.65) mit negativer Steigung stellt das Gleichgewicht der Reaktion 3.61 dar. Oberhalb der Geraden, in Richtung positiver Potentiale wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert, und Wasser stellt die stabile Spezies dar. Unterhalb der Geraden ist Wasserstoff die stabile Spezies und das Wasser wird zersetzt durch die Reduktion der Protonen.

Die zweite wichtige Reaktion, welche zur Beschreibung der thermodynamischen Stabilität des Wassers von Bedeutung ist, ist die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff (siehe Gl. 3.66). Analog zur Betrachtung des Wasserstoffgleichgewichts kann eine Gleichgewichtskonstante \tilde{K}_{O_2} für die pH Wert-abhängige Redoxreaktion (Gl. 3.66) definiert werden (siehe Gl. 3.67) [20, 21, 65].



$$\tilde{K}_{O_2} = \frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} \quad (3.67)$$

Die Aktivität des Wassers, a_{H_2O} kann als konstant angenommen werden, was zu einer neuen Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (Gl. 3.66) führt (siehe Gl. 3.68) [20, 21, 65].

$$K_{O_2} = \frac{1}{a_{O_2} \cdot a_{H^+}^4} \quad (3.68)$$

Hierin steht K_{O_2} für die Gleichgewichtskonstante und a_{O_2} für die Aktivität der Sauerstoffmoleküle.

Erneut wählt man die logarithmische Schreibweise (siehe Gl. 3.69), um die Beschreibung mit der Nernst Gleichung (siehe Gl. 3.8) zu kombinieren [20, 21, 65].

$$\log[K_{O_2}] = 4 \text{pH} - \log[a_{O_2}] \quad (3.69)$$

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 - \frac{2.303 \text{RT}}{zF} (4 \text{pH}) = E_{O_2}^0 - \frac{2.303 \text{RT}}{F} \text{pH} = E_{O_2}^0 - 0.059 \text{pH} \quad (3.70)$$

Diese Geradengleichung (Gl. 3.70) beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Wasser und Sauerstoff. Oberhalb der Geraden, in Richtung positiver Potential, ist Sauerstoff die stabile Spezies. Unterhalb der Geraden stellt Wasser die stabile Spezies dar.

Trägt man nun beide Geraden in ein Potential-pH-Diagramm ein, so erhält man eine graphische Darstellung der thermodynamischen Stabilität des Wassers (siehe Abb. 3.13) [20, 21, 65, 66].

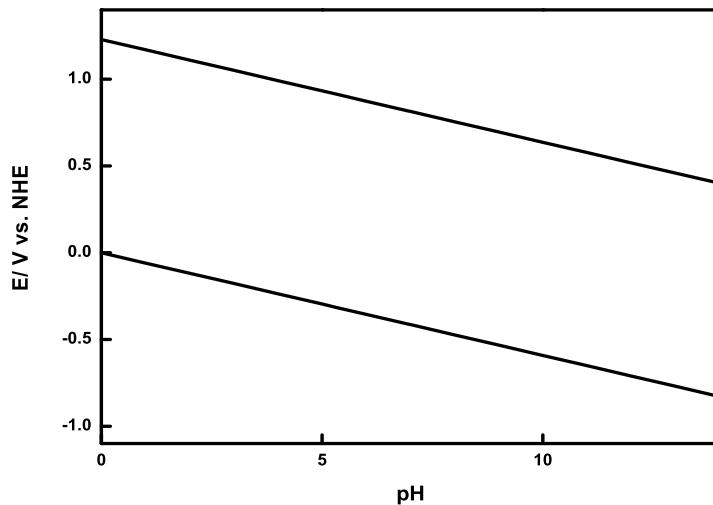


Abb. 3.13.: Pourbaix Diagramm von Wasser.

Der Wert für $E_{O_2}^0$ lässt sich mithilfe der thermodynamischen Daten aus Tab. (3.2) und den Gl. (3.6, 3.71) berechnen [17, 19]:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (3.71)$$

In Gl. (3.71) bedeutet ΔH_{298}^0 die Standardbildungsenthalpie bei 298 K und ΔS_{298}^0 die Standardbildungsentropie bei 298 K.

Stoff	$\Delta H_{298}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^0 / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H ₂	0	130.74
O ₂	0	205.25
H ₂ O	- 285.25	70.12

Tab. 3.2.: Thermodynamische Daten für Wasserstoff H₂, Sauerstoff O₂ und Wasser H₂O [19].

Für die Berechnung von ΔG^0 gilt nun:

$$\Delta G^0 = 2 \Delta H_{298, H_2O}^0 - 298 (2 \Delta S_{298, H_2O}^0 - 2 \Delta S_{298, H_2}^0 - \Delta S_{298, O_2}^0) \quad (3.72)$$

Es ergibt sich ein Wert von $-473.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔG^0 . Unter Verwendung von Gl. (3.6) ergibt sich für $E_{O_2}^0$ ein Wert von 1.23 V.

Im Folgenden soll die Konstruktion eines vereinfachten Pourbaix Diagramms für das Cu-H₂O-System erläutert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll das Diagramm zunächst nur fünf verschiedene Spezies enthalten. Diese sind Cu, Cu⁺, Cu²⁺, Cu₂O und CuO. Die Aktivitäten der ionischen Spezies a_{Cu^+} und $a_{\text{Cu}^{2+}}$ sollen insgesamt 10^{-6} betragen. Es ist für die Berechnung von Pourbaix Diagrammen üblich, fiktive aber plausible Konzentrationen anzunehmen und diese gegebenenfalls in Zehnerpotenzen zu variieren, was zu einer Schar von parallelen Geraden führt. Die Temperatur T soll 298 K betragen. Die angegebenen Potentiale sind alle mit Bezug auf die Standard Wasserstoffelektrode (NHE) zu verstehen [20, 21, 65]. Für die Erstellung eines Pourbaix Diagramms ist die Kenntnis der thermodynamischen Daten der beteiligten Spezies essenziell. Die Betrachtungen in diesem Kapitel beziehen sich immer auf Standardbedingungen, bei der Betrachtung eines Systems bei verschiedenen Bedingungen, z.B. verschiedene Temperaturen, ist auch die Kenntnis der molaren Wärmekapazität $c_p^0(T)$ jeder vorhandenen Spezies notwendig [17, 67]. In Tab. (3.3) sind die notwendigen thermodynamischen Daten aufgelistet, welche notwendig sind, um das nachfolgend beschriebene Pourbaix Diagramm zu entwickeln [67].

Stoff	$\Delta G_{298}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^0 / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Cu (fest)	0	33.15
Cu ₂ O (fest)	-147.90	92.36
CuO (fest)	-128.29	42.6
Cu ⁺	48.87	40.6
Cu ²⁺	65.04	-98.0

Tab. 3.3.: Thermodynamische Daten für verschiedene Kupfer Spezies zur Erstellung eines Pourbaix Diagramms.

Zunächst soll die Gleichgewichtsreaktion von metallischem Kupfer zu zweiwertigem Kupfer betrachtet werden [20, 21, 65].



Die Gleichgewichtskonstante oben stehender Reaktion berechnet sich aus der Aktivität der Cu^{2+} Ionen ($K_{Cu^{2+}/Cu} = a_{Cu^{2+}}^{-1}$). Einsetzen von $K_{Cu^{2+}/Cu}$ in die Nernst-Gleichung (Gl. 3.8) liefert nachstehenden Ausdruck, eine horizontale Linie im Pourbaix-Diagramm, welche folglich nicht pH-abhängig ist [20, 21, 65].

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln[a_{Cu^{2+}}^{-1}] = 0.337 + 0.0129 \ln[a_{Cu^{2+}}^{-1}] = 0.159 V \quad (3.74)$$

Die zweite Reaktion, welche in der Abhandlung analog verläuft, ist die Gleichgewichtsreaktion von monovalentem Kupfer zu elementarem Kupfer [20, 21, 65].



In diesem Fall wird die Gleichgewichtskonstante $K_{Cu^+/Cu}$ allein aus der Aktivität der Cu^+ Ionen berechnet. Diese Erwägungen führen für diesen Fall zu dem folgenden Ausdruck [20, 21, 65].

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln[a_{Cu^+}^{-1}] = 0.520 + 0.026 \ln[a_{Cu^+}^{-1}] = 0.165 V \quad (3.76)$$

In diesen beiden Fällen spielen Protonen keine Rolle bei der Reaktion, somit sind beide Reaktionen unabhängig vom pH Wert und stellen eine horizontale Linie im Potential-pH-Diagramm dar (siehe Abb. 3.14).

Die dritte Reaktion, welche bei der Betrachtung eine Rolle spielt ist das Gleichgewicht zwischen Cu^{2+} und festen Cu_2O [20, 21, 65].



Als Gleichgewichtskonstante K_{Cu^{2+}/Cu_2O} erhält man in diesem Fall [20, 21, 65]:

$$K_{Cu^{2+}/Cu_2O} = \frac{a_{H^+}^2}{a_{Cu^{2+}}^2} \quad (3.78)$$

Für die Nernst Gleichung (Gl. 3.8) ergibt sich nach Einsetzen aller Größen, und Transformation von natürlichen Logarithmus in dekadischen Logarithmus folgende Geradengleichung [20, 21, 65].

$$E = -0.151 V + 0.059 pH \quad (3.79)$$

Als vierte Reaktion wird die Bildung von CuO aus Cu²⁺ studiert [20, 21, 65]:



Wiederum wird die Gleichgewichtskonstante $K_{Cu^{2+}/CuO}$ der Reaktion mit in Betracht gezogen [20, 21, 65].

$$K_{Cu^{2+}/CuO} = \frac{a_{H^+}^2}{a_{Cu^{2+}}} = 1.29 \times 10^{-8} \quad (3.81)$$

Auflösen nach a_{H^+} und logarithmieren liefert einen pH Wert von 6.94. Es ergibt sich eine senkrechte Linie im Pourbaix Diagramm, da kein Elektronenübertrag bei dieser Reaktion stattfindet, und damit keine Abhängigkeit vom Potential besteht. Die fünfte Reaktion stellt das Gleichgewicht, bestehend aus Cu und Cu₂O, dar [20, 21, 65].



Die Gleichgewichtskonstante $K_{Cu_2O/Cu}$ hängt einzig von der Aktivität a_{H^+} der Protonen ab [20, 21, 65].

$$K_{Cu_2O/Cu} = \frac{1}{a_{H^+}^2} \quad (3.83)$$

Unter analoger Verwendung der Nernst Gleichung (Gl. 3.8) ergibt sich nachstehendes Potential [20, 21, 65].

$$E = 0.471 - 0.059 pH \quad (3.84)$$

Die sechste und letzte Reaktion, die für die Erstellung des Pourbaix-Diagramms von Bedeutung ist, ist die Bildung von CuO aus Cu₂O [20, 21, 65].



Für die Gleichgewichtskonstante K_{CuO/Cu₂O} gilt exakt die Bedingung, welche bei Reaktion fünf galt. Einzig allein die Protonenaktivität a_{H+} trägt hier bei. Folglich ergibt sich für das Potential eine Geradengleichung, welche parallel zur Geraden der fünften Reaktion (Gl. 3.84) verläuft [20, 21, 65].

$$E = 0.669 - 0.059 pH \quad (3.86)$$

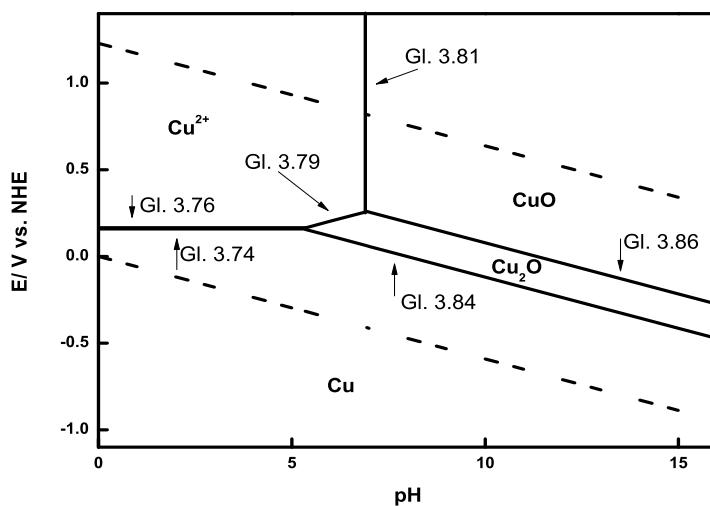


Abb. 3.14.: Pourbaix Diagramm von Kupfer im wässrigen Medium. Stabilitätsbereich von Wasser wird durch die gestrichelten Linien angezeigt.

Die Studien der vorliegenden Arbeit laufen zu einem großen Teil im alkalischen Bereich ab, welcher in oben entwickeltem Pourbaix Diagramm noch nicht näher betrachtet wurde. Eine ausführliche Betrachtung eines Pourbaix Diagramms für Kupfer, sowohl bezogen auf die vorhandenen Spezies, als auch auf die (löslichen) alkalischen Spezies bei Variation der Temperatur kann aus der Literatur entnommen werden [67].

Es soll hier jedoch kurz auf die notwendigen thermodynamischen Daten hingewiesen (siehe Tab. 3.4), und das daraus abgeleitete Pourbaix Diagramm dargestellt werden (siehe Abb. 3.15).

Stoff	$\Delta G_{298}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Cu(OH) ₂ (fest)	- 359.92	87.0
Cu(OH) ₂ (aq)	- 316.54	26.0
Cu(OH) ₂ ⁻	- 333.05	- 135
Cu(OH) ₃ ⁻	- 493.98	- 14
Cu(OH) ₄ ²⁻	- 657.48	- 175

Tab. 3.4.: Thermodynamische Daten für verschiedene alkalische Kupfer Spezies zur Erstellung eines Pourbaix Diagramms.

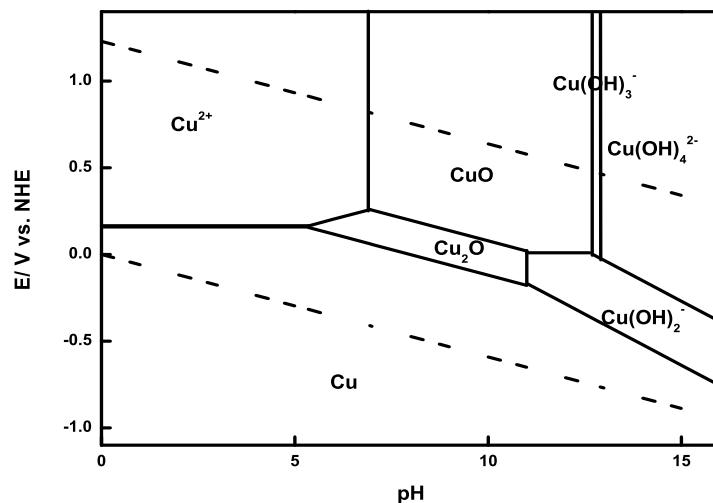


Abb. 3.15.: Pourbaix Diagramm von Kupfer im wässrig-alkalischen Medium. Stabilitätsbereich von Wasser wird durch die gestrichelten Linien angezeigt.

3.6. Korrosionsschutz

3.6.1. Metallische Beschichtungen

Bei der Wahl einer metallischen Beschichtung spielen neben dem Hauptgrund, einen korrosiven Angriff auf das zu schützende Substrat zu verhindern, auch andere Dinge eine Rolle. So kann man durch eine geeignete Beschichtung auch die thermomechanischen und elektrischen Eigenschaften eines Substrats beeinflussen. Ein weiterer Grund für eine metallische Beschichtung ist das äußere Erscheinungsbild einer Oberfläche. Diese dekorative Beschichtung findet bei Metallen Anwendung, welche zu Verfärbungen neigen. Je nach Verwendungszweck muss eine brauchbare Beschichtung gewählt werden. Hier spielen neben ökonomischen Gesichtspunkten auch technische Fragestellungen eine wichtige Rolle. Wie bereits in Kap. 3.4.1.2 erwähnt, kann es bei einer ungünstigen Wahl der Metalle, und bei ungeeigneten äußeren Bedingungen (pH, T) zu einer galvanischen Korrosion eines der beiden beteiligten Metalle kommen.

Beim Aufbringen der metallischen Beschichtung ist eine Anwendung zu wählen, welche das Metall homogen auf das Substrat abscheidet. Eine gute Abscheidung zeichnet sich zum einen durch eine komplette Belegung der Oberfläche, und zum anderen durch eine homogene Schichtdicke aus. Die Schichtdicke wiederum muss den Ansprüchen an das Substrat genügen, ist jedoch auch ein zu berücksichtigender Kostenfaktor. Die komplette Belegung der Oberfläche ist erforderlich, da an den freiliegenden Stellen des Metalls ein korrosiver Angriff stattfinden kann [64].

Speziell für Kupferoberflächen in der Halbleiter- und Leiterplattenindustrie, verwendet man sog. Immersionsbäder. Häufigen Einsatz findet hier ein sog. *final finish*, d.h. eine letzte bzw. äußere Lage eines Bauteils, welche häufig eine lötbare Oberfläche darstellt, oder dekorative Zwecke erfüllt, mit Zinn [68]. Zinn wird in Schichten von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ aufgebracht und dient als perfekter Ausgangspunkt für lötbare Oberflächen [69]. Neben Zinn Beschichtungen finden auch Goldabscheidungen Anwendung in der Halbleiter- und Leiterplattenindustrie [69]. Bei Gold spielt die Schichtdicke eine besondere Rolle, da zum einen der Preis für Gold hoch ist, zum anderen

die Porösität der Goldschicht abhängig ist von der Dicke. Deshalb bedient man sich meist einer Kombination aus Nickel und Gold. Das Nickel wird zunächst auf Kupfer aufgebracht, und dient als Grundlage für das nachfolgende Gold [64, 69, 70].

Es ist auch denkbar, ein unedleres Metall zum Schutz aufzubringen. In diesem Fall wirkt das Metall mit dem negativeren Elektrodenpotential als sog. Opferanode, es wird sich folglich auflösen und damit das edlere Metall vor einem korrosiven Angriff schützen. Im Fall der Opferanode ist eine lückenlose Bedeckung der zu schützenden Oberfläche nicht von Nöten [64].

3.6.2. Inhibitoren

Eine weitere Möglichkeit Korrosion zu unterbinden bzw. zu verlangsamen liegt in der Verwendung von Inhibitoren [71]. Als Inhibitoren werden sowohl anorganische, wie auch organische Moleküle bezeichnet, die durch ihre Wechselwirkung mit dem Metall die Lebensdauer des Werkstücks erhöhen.

Im weiteren soll der Fokus speziell auf das Metall Kupfer gelegt werden. Kupfer verfügt aufgrund seiner Stellung im Periodensystem der Elemente über freie d-Orbitale, welche sich hervorragend dazu eignen, mit freien Elektronenpaaren koordinative Bindungen einzugehen. Es ist daher nicht verwunderlich, dass organische Moleküle, welche über Donoratome, wie Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Phosphor (P) verfügen ein hohes Potential als Inhibitoren aufweisen. Ferner sind ringförmige Moleküle mit konjugierten π Elektronen besonders für eine attraktive Wechselwirkung geeignet [72].

3.6.2.1. Anorganische Inhibitoren

Anorganische Inhibitoren spielen bei der Unterdrückung der Kupferkorrosion eine untergeordnete Rolle. Prinzipiell stellen sie im Vergleich zu den organischen Substanzen eine thermisch deutlich stabilere Alternative dar. Chromat CrO_4^{2-} wurde auch als wirksame Spezies identifiziert [73], jedoch stellt die Toxizität des Chromats ein Hindernis dar. Alternativ zum Chromat, wurde auch Molybdat MoO_4^{2-} untersucht, was jedoch keine merkliche Unterdrückung der Korrosion des Kupfers zeigte [73].

3.6.2.2. Organische Monomere

Organische Komponenten stellen eine unverhältnismäßig größere Auswahl an Substanzen im Vergleich zu den anorganischen. Hierbei sollen zunächst stickstoffhaltige Komponenten erläutert werden, da sie einen großen Raum in der Praxis einnehmen. Azole stellen eine Gruppe von Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff dar, zudem besteht die Möglichkeit weitere Heteroatome in das System einzubringen (siehe Abb. 3.16). Aufgrund dieser Tatsachen verfügen sie über Potential als Inhibitoren zu agieren.

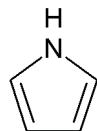


Abb. 3.16.: Azol.

In der Literatur gibt es viele Beispiele von Azolen [74–79], eines der wichtigsten und best bekannten ist zweifelsfrei das Benzotriazol (siehe Abb. 2.1) [80–90], welches auch in dieser Arbeit noch näher beleuchtet wird. Auch das Polymer Poly(vinylimidazol) (siehe Abb. 2.2) [91] stammt aus der Gruppe der Azole.

Im Folgenden sollen einige Beispiele von Azolen, bzw. Derivaten von Azolen aus der Literatur näher beleuchtet werden.

Unter dem äußeren Einfluss einer 0.1 molaren NaCl Lösung, Chlorid ist eine korrosionsfördernde Spezies, wurde die Wirksamkeit einiger Tetrazole hinsichtlich der Inhibierung der Kupferkorrosion untersucht. Es wurden verschiedene pH Werte im Bereich von 4 bis 8 bei unterschiedlichen Temperaturen (40°C und 80°C) mithilfe von Polarisationsmessungen geprüft. Bei den untersuchten Substanzen handelte es sich um Tetrazol (siehe Abb. 3.17), 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol (siehe Abb. 3.18), das Natriumsalz von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol (siehe 3.19), das Natriumsalz von 5-Mercapto-1-acetato-tetrazol (siehe 3.20), 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol (siehe 3.21), 5-Phenyl-tetrazol (siehe 3.22) und 5-Amino-tetrazol (siehe Abb. 3.23) [74].

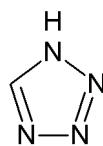


Abb. 3.17.: Tetrazol.

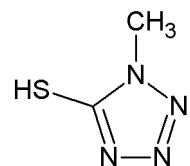


Abb. 3.18.: 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol.

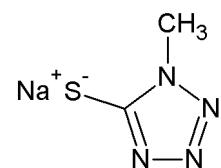


Abb. 3.19.: Natriumsalz von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol.

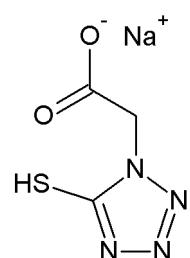


Abb. 3.20.: Natriumsalz von 5-Mercapto-1-acetato-tetrazol.

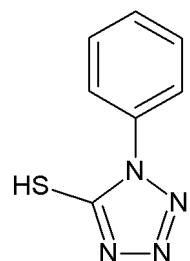


Abb. 3.21.: 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol.

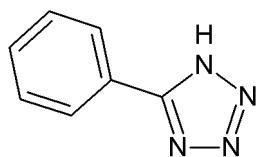


Abb. 3.22.: 5-Phenyl-tetrazol.

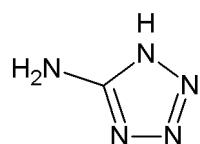


Abb. 3.23.: 5-Amino-tetrazol.

Es hat sich dabei gezeigt, dass diese Substanzen, mit Ausnahme von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol, eine Effizienz der Inhibierung zwischen 50 und 99 % aufzeigen, diese Effizienz steigt mit zunehmendem pH Wert und Konzentration. Die Stärke des Einflusses der einzelnen Substanzen kann wie folgt dargestellt werden, 5-Phenyl-tetrazol > 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol > Natriumsalz von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol > 5-Amino-tetrazol > Natriumsalz von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol > Tetrazol. Erklärt wird die inhibierende Wirkung durch Adsorption der Spezies an die Kupferoberfläche und nachfolgender Komplexbildung [74].

Die Substanzen 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol, Tetrazol, 5-Amino-tetrazol und 1-Phenyl-tetrazol (siehe Abb. 3.24) wurden auch hinsichtlich ihrer Wirksamkeit in 0.1 molarer Salpetersäure (HNO_3) untersucht [92].

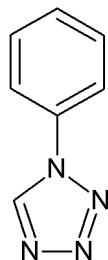


Abb. 3.24.: 1-Phenyl-tetrazol.

Als Untersuchungsmethoden dienten sowohl Polarisationsmessungen, als auch Messungen des Gewichtsverlusts. Es wurden Werte zwischen 30 und 98 % für die Inhi-

bierungseffizienz ermittelt. Die Effizienz steigt mit zunehmender Konzentration und fällt mit Temperatursteigerung von 25 auf 50°C. Zusätzlich wurde gezeigt, dass eine Abhängigkeit von der Einwirkzeit der Substanz auf Kupfer besteht, es wurde eine maximale Inhibierung nach 48 Stunden erreicht, bei längerer Einwirkzeit sank die Effizienz der Inhibierung wieder ab. Die Wirksamkeit der Substanzen kann in folgender Weise ausgedrückt werden, 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol > 1-Phenyl-tetrazol > 5-Amino-tetrazol > Tetrazol [92].

2-Amino-5-ethylthio-thiadiazol (siehe Abb. 3.25), 2-Amino-5-ethyl-thiadiazol (siehe Abb. 3.26) und 5-Phenyl-triazol-3-thiol (siehe Abb. 3.27) wurden in NaCl Lösungen mithilfe von Polarisationsmessungen und Gewichtsverlustmessungen charakterisiert [76–79].

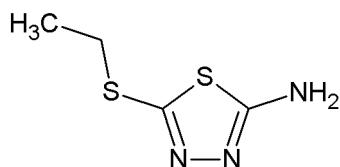


Abb. 3.25.: 2-Amino-5-ethylthio-thiadiazol.

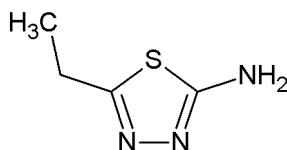


Abb. 3.26.: 2-Amino-5-ethyl-thiadiazol.

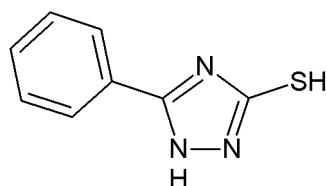


Abb. 3.27.: 5-Phenyl-triazol-3-thiol.

Es zeigte sich auch bei diesen Substanzen eine zunehmende Inhibierungseffizienz mit zunehmender Konzentration an Inhibitor und mit zunehmender Einwirkzeit.

Wie bereits erwähnt, gehört Benzotriazol (siehe Abb. 2.1) zu dem wohl am meisten untersuchten Molekülen in diesem Forschungsfeld. Die Substanz wurde bereits in chloridhaltigen Lösungen [80, 81, 88–90, 93], in neutralen Medien [82, 87], im stark sauren [84–86, 88] wie auch im stark alkalischen Milieu untersucht [83].

Benzotriazol gehört zu der Gruppe der anodischen Inhibitoren [87, 88], welcher sich durch Chemisorption an der Kupferoberfläche adsorbiert [83, 87]. Das Adsorptionsverhalten von Benzotriazol auf der Kupferoberfläche kann mithilfe der Langmuir Isotherme beschrieben werden [83, 84, 86, 87]. Im Anschluss an die Adsorption erfolgt eine Komplexbildung zwischen Cu(I) und BTA zu Cu(I)BTA, hierbei koordiniert der Stickstoff aus dem Triazolring mit dem Kupfer (siehe Abb. 3.28) [80, 81, 83–85, 87, 89, 90].

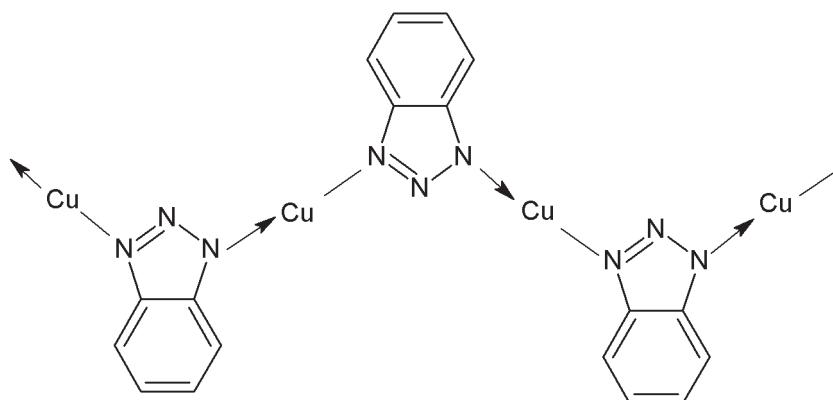
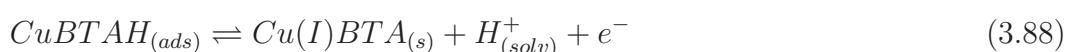


Abb. 3.28.: Koordination von BTA an Kupfer.

Der Ablauf kann wie folgt dargestellt werden [90, 93]:



In Gl. (3.87) stehen $Cu_{(s)}$ für festes metallisches Kupfer, $BTAH_{(solv)}$ für gelöstes BTA und $Cu BTAH_{(ads)}$ für an die Kupferoberfläche adsorbiertes BTA. In der Anwesenheit von oxidierenden Substanzen bzw. durch anodische Polarisation bildet sich der $Cu(I)BTA_{(s)}$ Komplex.



Durch Substitution am Benzotriazolring ändert sich der grundlegende Mechanismus, wie oben beschrieben (siehe Gl. 3.87, 3.88) nicht, jedoch kann die Effizienz der Inhibierung beeinflusst werden [86,87].

Eine weitere wichtige Gruppe der Azole, sind die sogenannten Derivate des Imidazols (siehe Abb. 3.29).

In einer Studie wurden mittels Polarisationsmessungen und elektrochemischer Impedanzspektroskopie Imidazol (siehe Abb. 3.29), Benzimidazol (siehe Abb. 3.30), Mercaptobenzimidazol (siehe Abb. 3.31) und Mercaptobenzothiazol (siehe Abb. 3.32) in 0.1 molarer NaOH Lösung hinsichtlich ihrer inhibierenden Wirkung untersucht.

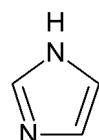


Abb. 3.29.: Imidazol.

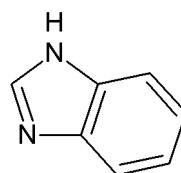


Abb. 3.30.: Benzimidazol.

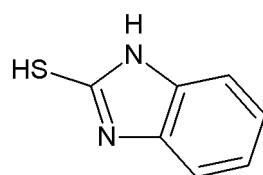


Abb. 3.31.: Mercaptobenzimidazol.

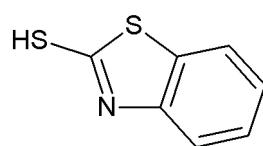


Abb. 3.32.: Mercaptobenzothiazol.

Es konnte wiederum festgestellt werden, dass mit zunehmender Konzentration an Inhibitor, die Inhibitierung effizienter wurde. Im Vergleich der verwendeten Spezies zeigt sich folgende Reihenfolge, Mercaptobenzothiazol > Benzimidazol \approx Mercaptobenzimidazol > Imidazol.

Neben den Azolen sind auch Amine (siehe Abb. 3.33) als stickstoffhaltige Reagenzien zum Zweck der Korrosionshemmung bereits eingesetzt worden [94–96].

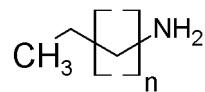


Abb. 3.33.: Amin.

Als ein Beispiel soll die Untersuchung von N-Phenyl-1,4-phenylenediamin (siehe Abb. 3.34) in 0.5 molarer HCl Lösung herangezogen werden [96].

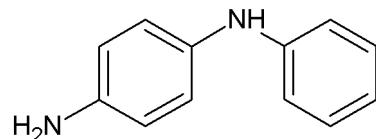


Abb. 3.34.: N-Phenyl-1,4-phenylenediamin.

Zur Charakterisierung der Inhibitierungseffizienz wurden wieder auf Polarisationsmessungen und elektrochemische Impedanzspektroskopie zurückgegriffen. Es zeigte sich wieder eine zunehmende Wirkung mit ansteigender Konzentration von N-Phenyl-1,4-phenylenediamin. Der Mechanismus, dass N-Phenyl-1,4-phenylenediamin (NPPD) an die Kupferoberfläche adsorbiert, wobei durch Oxidation das Kupfer in den einwertigen Zustand versetzt wird, und sich im Anschluss ein unlöslicher Komplex aus Cu⁺ – NPPD bildet, wurde mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) formuliert [96].

Cystein (siehe Abb. 3.35) [97], sowie Tryptophan (siehe Abb. 3.36) [98] als proteinogene α -Aminosäuren, wurden ebenso bereits als potentielle Inhibitoren charakterisiert. Aminosäuren gehören zur Gruppe nicht toxischer organischer Moleküle, welche vollständig löslich in wässrigen Medien sind, und in hoher Reinheit, zu einem niedrigen Preis hergestellt werden können [72].

Cystein wurde in 1 molarer Schwefelsäure (H_2SO_4) bei Raumtemperatur (25°C) mithilfe von Polarisationsmessungen und elektrochemischer Impedanzspekroskopie charakterisiert [97].

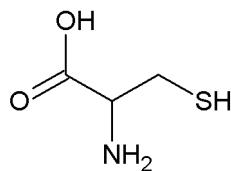


Abb. 3.35.: Cystein.

Tryptophan wurde in 0.5 molarer Schwefelsäure im Temperaturbereich von 20 bis 50°C mithilfe von Polarisationsmessungen untersucht. Es zeigte sich das bereits bekannte Phänomen, dass mit zunehmender Konzentration an Inhibitor, die Effizienz der Inhibierung ansteigt. Es konnte ein Wert von 93 % erreicht werden, bei einer Konzentration von $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, einer Temperatur von 30°C und einer Einwirkzeit von einer Stunde [98].

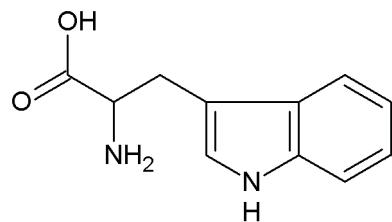


Abb. 3.36.: Tryptophan.

Die oben erwähnte Aminosäure Cystein enthält neben dem Stickstoff auch noch Schwefel als Heteroatom. Schwefelhaltige organische Verbindungen, Thiole (siehe Abb. 3.37), wurden auch schon als Inhibitoren eingesetzt und studiert [99–101].

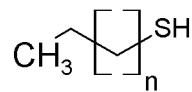


Abb. 3.37.: Thiol.

1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol, auch bekannt als Bismuthiol (siehe Abb. 3.38) wurde bei 25°C in 0.5 molarer HCl untersucht [102].

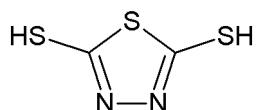


Abb. 3.38.: 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (Bismuthiol).

Es wurde wieder eine ansteigende Inhibierung mit zunehmender Konzentration gefunden, das Maximum wurde bei einer Konzentration von $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ mit 84.1 % ermittelt. Die Adsorption konnte mit der Isotherme nach Langmuir beschrieben werden [102].

Thiole sind auch in der Lage, wie auch einige andere Moleküle, sog. self assembled monolayer (SAM, selbstbildende Monoschichten) zu bilden [103–105]. Diese SAM sind bekannt dafür, dass sie eine hemmende Wirkung auf den Vorgang der Korrosion haben.

Thiophenol (siehe Abb. 3.39) und einige weitere Derivate von Thiophenol wurden verwendet um SAM auf Kupfer herzustellen [103]. Die Herstellung erfolgte aus einer 5×10^{-3} molaren Lösung in Ethanol bei Raumtemperatur. Die Einwirkzeit betrug eine Stunde. Neben Thiophenol kamen 2-Aminothiophenol (siehe Abb. 3.40), 3-Aminothiophenol (siehe Abb. 3.41), 4-Aminothiophenol (siehe Abb. 3.42), 4-Acetamidothiophenol (siehe Abb. 3.43), 4-Fluorothiophenol (siehe Abb. 3.44), 4-Methylthiophenol (siehe Abb. 3.45) und 4-Isopropylthiophenol (siehe Abb. 3.46) zum Einsatz.

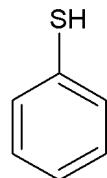


Abb. 3.39.: Thiophenol.



Abb. 3.40.: 2-Aminothiophenol.

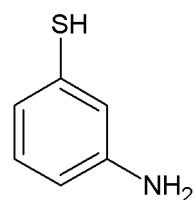


Abb. 3.41.: 3-Aminothiophenol.

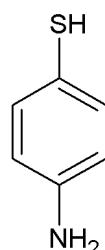


Abb. 3.42.: 4-Aminothiophenol.

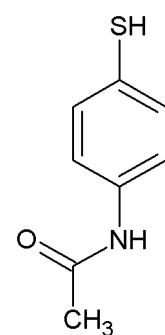


Abb. 3.43.: 4-Acetamidothiophenol.

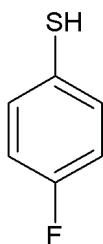


Abb. 3.44.: 4-Fluorothiophenol.

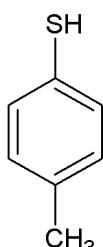


Abb. 3.45.: 4-Methylthiophenol.

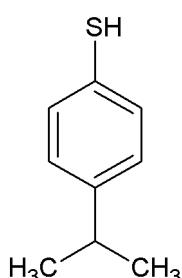


Abb. 3.46.: 4-Isopropylthiophenol.

Die SAM werden durch die Affinität des Schwefels zur Metalloberfläche ausgebildet [72].

Die erhaltenen Substrate mit den SAM der verschiedenen Thiolphenolderivate wurden mithilfe von Polarisations- und elektrochemischer Impedanzspektroskopiemessungen in 0.5 molarer Schwefelsäure charakterisiert. Es zeigte sich, dass die substituierten Thiophenole eine höhere Inhibierungseffizienz aufweisen, als das unsubstituierte Thiophenol, bei den para substituierten Derivaten konnte folgende Reihenfolge ermittelt werden, 4-Isopropylthiophenol > 4-Methylthiophenol > 4-Fluorothiophenol > 4-Acetamidothiophenol > 4-Aminothiophenol. Beim Vergleich der ortho, meta

und para Substitution ergab sich nachstehende Rangordnung, 2-Aminothiophenol > 3-Aminothiophenol > 4-Aminothiophenol [103]. Diese Erkenntnisse sind sehr hilfreich bei der Auswahl eines geeigneten Inhibitoren.

Bei der Auswahl von organischen Inhibitoren wurde in letzter Zeit auch zunehmend auf ökologische Gesichtspunkte geachtet, das Schlagwort *grün* oder *grüne Chemie* (*green chemistry*) fällt in diesem Zusammenhang immer wieder häufig. Es liegt daher nahe, dass man auch auf Naturstoffe bzw. Pflanzenextrakte als mögliche Inhibitoren zurückgreift [106]. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von Cannabisextrakt [107]. Der Hauptbestandteil von Cannabis ist Tetrahydrocannabinol (THC) (siehe Abb. 3.47).

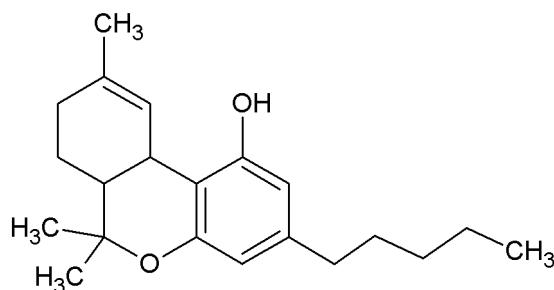


Abb. 3.47.: Tetrahydrocannabinol (THC).

Die Wirkung des Cannabisextraktes wurde in 0.5 molarer Schwefelsäure mithilfe von Polarisationsmessungen und elektrochemischer Impedanzspektroskopie durchgeführt. Auch hier gilt, mit zunehmender Konzentration an Extrakt steigt die Effizienz der Inhibition [107].

Ionische Flüssigkeiten (*Ionic Liquids*, ILs) wurden auch zur Unterdrückung der Kupferkorrosion eingesetzt [108, 109]. Diese Gruppe von Molekülen bietet eine große Variabilität in der Gestaltung des Kations und dessen funktioneller Gruppen [106].

1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (siehe Abb. 3.48) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid (siehe Abb. 3.49) wurden in einer 1 molaren Cl^- Lösung, hergestellt durch eine Mischung aus HCl und NaCl bei pH 1 mithilfe von Polarisationsmessungen charakterisiert [108].

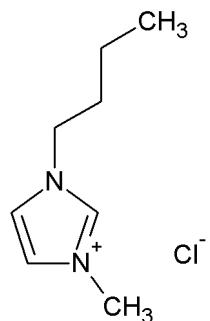


Abb. 3.48.: 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid.

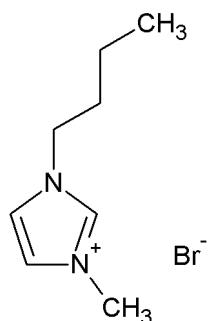


Abb. 3.49.: 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid.

Die Inhibierung steigt mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit, es zeigte sich beim Vergleich der beiden Spezies folgendes Verhalten 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid > 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid. Die Adsorption der Moleküle wurde mit der Langmuir Isotherme beschrieben [108].

3.6.2.3. Polymere Inhibitoren

Der Einsatz von Polymeren bei der Unterdrückung der Kupferkorrosion spielt eine bedeutende Rolle. Polymere können aufgrund ihrer funktionellen Gruppen Wechselwirkungen mit Metalloberflächen eingehen, und versprechen durch ihre Größe eine gute Abdeckung der zu schützenden Oberfläche, wodurch korrosives Einwirken des umgebenen Mediums deutlich erschwert wird [110, 111]. Zudem weisen Polymere, im Vergleich zu unverknüpften organischen Molekülen, eine höhere Stabilität gegenüber thermischen Einflüssen auf, was bei Korrosionsvorgängen eine erhebliche Rolle spielt, und damit ein entscheidender Vorteil ist [6, 112, 113].

Eine Anwendung von Polymeren in der Literatur ist das Verhalten von Polyanilin (siehe Abb. 3.50) und Poly(ortho-methoxyanilin) (siehe Abb. 3.51) als Inhibitoren für Kupferkorrosion in 0.1 molarer NaCl Lösung [114].

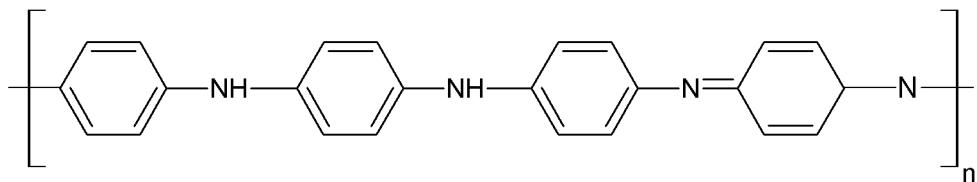


Abb. 3.50.: Polyanilin.

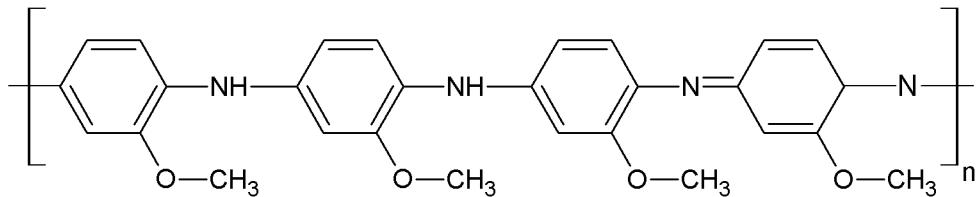


Abb. 3.51.: Poly(ortho-methoxyanilin).

Als Untersuchungsmethode wurde auf Polarisationsmessungen zurückgegriffen. Es zeigte sich für beide Polymere eine Absenkung der Korrosionsstromdichte, womit beide Substanzen in der Lage sind Kupfer zu schützen.

Poly-(N-vinylimidazol) (siehe Abb. 2.2) wurde in der Literatur auch angewendet, um Kupfer vor korrosiver Schädigung, auch bei höheren Temperaturen (150 und 250°C) zu schützen [115]. Das Polymer wurde, neben spektroskopischen Untersuchungen, auch mithilfe von Cyclovoltammetrie charakterisiert. Es zeigte sich, dass das Polymer keine vollständige Bedeckung der Oberfläche ausbildete [115]. In dieser Studie wurde auch Benzimidazol (siehe Abb. 3.30) auf gleich Weise zusätzlich untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Kombination bzw. Mischung aus Poly-N-Vinylimidazol und Benzimidazol, Kupfer am Besten gegen den korrosiven Angriff schützt. Die Mischung erzeugt sowohl eine geschlossene Oberfläche, und ist stabil gegenüber chemischen wie auch thermischen Belastungen [115].

Eine völlig analoge Untersuchung zu Poly-(N-vinylimidazol) und Benzimidazol, wurde auch mit dem Polymer Polybenzimidazol (siehe Abb. 3.52) und Mercaptoben-

zimidazol (siehe Abb. 3.31) bei 200°C durchgeföhrt [112].

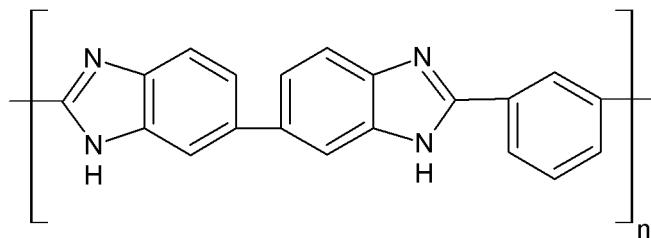


Abb. 3.52.: Polybenzimidazol.

Auch hier wurde auf Spektroskopie und Cyclovoltammetrie als Untersuchungsme thode zurückgegriffen, und es wurde ein vergleichbares Ergebnis zu PVI gefunden. Auch hier war das Polymer nicht in der Lage die Oberfläche vollständig abzudecken, jedoch war die Mischung aus Polybenzimidazol und Mercaptobenzimidazol hervorragend geeignet dem korrosiven Angriff standzuhalten [112, 113].

4. Methoden

4.1. Polarisationsmessungen

Ein elektrochemisches System verfügt über ein Gleichgewichtspotential. Dieses Gleichgewichtspotential wird in der Korrosionsforschung häufig als freies Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet. Eine andere Bezeichnung lautet OCP (Open Circuit Potential), beide Begriffe bezeichnen jedoch dieselbe Situation, nämlich das Elektrodenpotential ohne äußeren Stromfluss. Sobald ein Strom durch die Elektrode fließt, findet eine Auslenkung des Korrosionspotential um einen Betrag E statt. Diese Auslenkung, bezogen auf das Gleichgewichtspotential wird als Überspannung η bezeichnet [19, 21, 112]. Diese Auslenkung ist analog der bereits besprochenen Auslenkung in Kap. 3.2, bei der Herleitung und Erläuterung der kinetischen Prozesse anhand der Butler-Volmer Gleichung (3.28).

$$\eta = E - E_{corr} \quad (4.1)$$

In Gl. (4.1) wird deutlich, dass das Vorzeichen von η davon abhängt, ob E größer oder kleiner als E_{corr} ist.

Bei der Betrachtung von Polarisationskurven bzw. Strom-Spannungs-kurven spielen verschiedene Formen der Überspannung eine Rolle. Eine stets vorhandene Ausprägung der Überspannung stellt der unvermeidliche Durchtritt der Ladung, durch die Phasengrenze Elektrode/ Elektrolyt dar, die Durchtrittsüberspannung. Zwei weitere wichtige Arten der Entstehung von Überspannungen sind die Diffusion der beteiligten Spezies hin zur bzw. weg von der Elektrode, und mögliche Elektroden-

reaktionen. Man spricht in diesen Fällen von Diffusionsüberspannung bzw. Reaktionsüberspannung [19].

Mithilfe einer elektrochemischen Arbeitsstation, z.B. eines Galvanostaten oder Potentiostaten, ist es möglich einem elektrochemischen System von außen einen Stromfluss bzw. ein Potential aufzuprägen. Eine viel genutzte Option ist es hierbei, das von außen aufgeprägte Potential zeitlich zu variieren, und den resultierenden Stromfluss zu messen. Hierbei geht man so vor, dass man das Potential linear von einem Startpunkt bis zu einem Zielwert bei vorgegebener Schrittgröße verändert. Bei der sog. Dreiecksspannungsmethode oder Zyklovoltammetrie, kehrt man letztlich wieder zum Startpotential zurück (siehe Abb. 4.1).

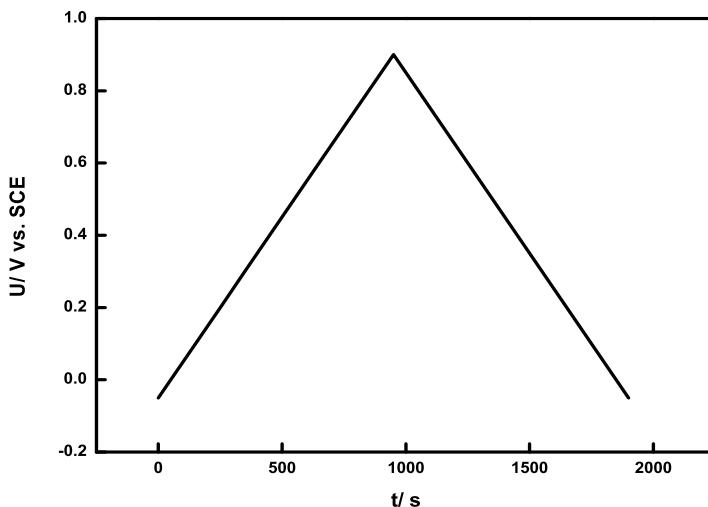


Abb. 4.1.: Potentialverlauf bei der Polarisationsmessung ($v = 1 \text{ mV s}^{-1}$).

Der Fokus der Untersuchungen lag auf Oberflächen von Kupfer.

In den Polarisationskurven werden zwei Oxidationsvorgänge erwartet. Der erste, und in dieser Arbeit wichtigste Peak beschreibt die Oxidation des reinen Kupfers, Cu(0) zu Cu⁺ (siehe Gl. 3.75) [65]. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung (siehe Gl. 3.8) ergibt sich bei einer Temperatur von 25°C folglich ein Potential von $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$, welches bereits im zuvorliegenden Kapitel (3.5) besprochen wurde (siehe Gl. 3.76) [46, 65].

Bei verdünnten Lösungen kann man die Aktivitäten a_i auch durch die entsprechen-

den Konzentrationen ausdrücken. Feststoffe haben eine Aktivität von 1. Unter den vorliegenden Bedingungen wird sich aus dem metallischen Kupfer Cu(0) eine Schicht aus festem Cu₂O bilden (siehe Gl. 3.82). Unter Bezug auf die Nernst-Gleichung (Gl. 3.8) ergibt sich das bereits in Kap (3.5) erläuterte Potential E_{Cu₂O/Cu} (siehe Gl. (3.84)) [46, 65].

Der zweite Peak, welcher bei höheren Potentialen erscheint, wird dem Oxidationsvorgang des Cu₂O zum CuO zugeordnet (siehe Gl. 3.85) [46, 65]. Es gilt auch hier das Potential E_{CuO/Cu₂O} aus Kap (3.5), siehe Gl. (3.86) [65].

Da die Messungen zum großen Teil im alkalischen Medium (pH 10) durchgeführt werden, ist eine Bildung von Cu(OH)₂ zu erwarten [46, 65, 80, 116].

Wie bereits ausführlich erläutert wurde, ist es möglich, aus einem Pourbaix Diagramm, bei dem das Potential gegen den pH-Wert aufgetragen wird, die Stabilitätsbereiche bzw. die vorliegende Spezies eines Metalls zu einem gegebenen Potential und pH-Wert herauszulesen [65].

Es ist nun das Ziel, den Oxidationsvorgang des reinen Kupfers zum Cu(I) zu unterbinden. Mit anderen Worten ist das Nichtvorhandensein des ersten Peak bei E_{Cu₂O/Cu} (siehe Gl. 3.84) ein Indiz für die Korrosionsbeständigkeit der Kupferoberfläche in Gegenwart eines organischen Inhibitors [105].

Der zu diesem Potential zugehörige Wert für die Stromdichte j aus der Polarisationskurve, wird zur Auswertung herangezogen [104]. Das Vorgehen ist dabei so, dass man zunächst die Stromdichte j₀, in Abwesenheit des Inhibitors bestimmt [117]. Die so erhaltene Stromdichte j ist proportional zu der Anzahl der oxidierten Kupferatome N.

$$j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{At} = \frac{Nze^-}{At} \quad (4.2)$$

Hierbei steht I für die Stromstärke, A für die Elektrodenfläche, Q für die elektrische Ladung, t für die Zeit, z für die Wertigkeit der betrachteten Ionen und e⁻ für die Elementarladung.

Es folgt:

$$j \propto N \quad (4.3)$$

Im Falle der ungeschützten Kupferoberfläche, d.h. ohne Zusatz eines Inhibitors, ist die Anzahl der oxidierten Atome der Maximalzahl an Adsorptionsplätzen N_∞ proportional. Die gemessenen Stromdichten j_i in Anwesenheit eines Inhibitors der Konzentration c_i [117], sind folglich ihrerseits proportional zur Anzahl der oxidierten Atome, und repräsentieren folglich die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen N_{gl} . Dies bedeutet, dass die Differenz aus der Maximalzahl an Adsorptionsplätzen N_∞ und der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen N_{gl} in Gegenwart eines Inhibitors der Anzahl der adsorbierten Inhibitormoleküle N_{ads} gleich ist. Somit ergibt sich mithilfe der Gleichung für den Bedeckungsgrad Θ (Gl. 3.37), eine Relation zwischen Θ und den ermittelten Stromdichten j (siehe Gl. 4.4) [118, 119].

$$\Theta = \frac{N_{ads}}{N_\infty} = \frac{N_\infty - N_{gl}}{N_\infty} = \frac{j_0 - j_i}{j_0} \quad (4.4)$$

Da sich die zugehörigen Proportionalitätskonstanten aus dem Bruch in Gl. (4.4) kürzen, erhält man somit ein quantitatives Kriterium zur Bewertung der gebildeten Schutzschicht auf der Kupferoberfläche in Abhängigkeit der Inhibitorkonzentration [73].

4.2. Messungen mit der Quarzmikrowaage

Das Funktionsprinzip einer Quarzmikrowaage beruht auf der Piezoelektrizität. Dieser Begriff ist als eine Materialeigenschaft zu verstehen. Bei mechanischer Deformation eines piezoelektrischen Materials bildet sich ein Potential auf der Oberfläche des Materials aus. Umgekehrt kann man durch das Anlegen eines äußeren Potentials eine Bewegung eines solchen Materials auslösen, dieser Vorgang wird analog als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet.

α -Quarze, im AT-Schnitt (siehe Abb. 4.2), verfügen über den piezoelektrischen Effekt, und können folglich durch Anlegen eines äußeren Potentials mechanisch deformiert werden. Im Falle der angesprochenen α -Quarze handelt es sich um eine Dickenscherschwingung (siehe Abb. 4.3) [8, 120, 121].

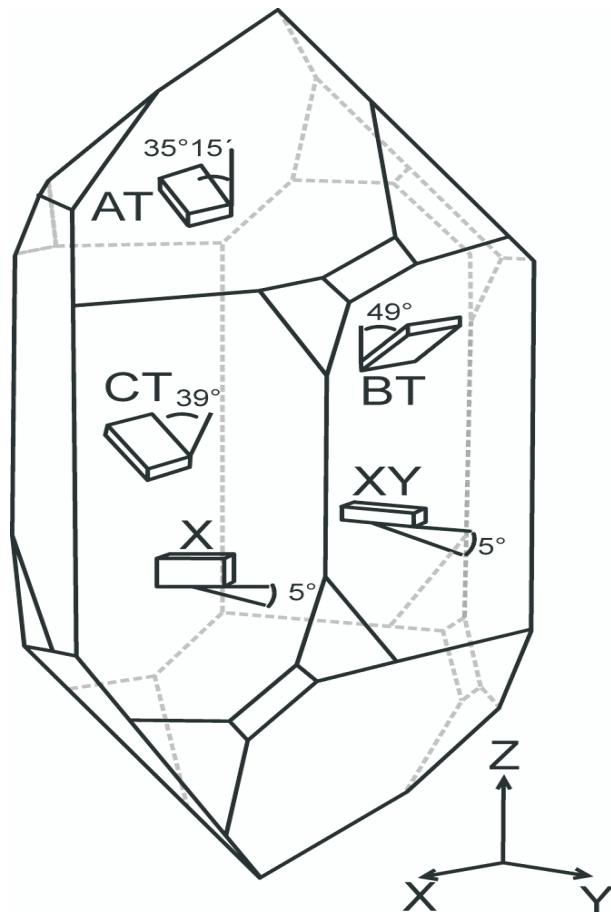


Abb. 4.2.: Schnitte durch einen Quarz (mit Erlaubnis entnommen aus [122]).



Abb. 4.3.: Dickenscherschwingung eines α - Quarzes im AT-Schnitt unter Einwirkung eines äußeren Potentials $-\phi$ und $+\phi$.

Die resultierende Bewegung des Quarzes kann man mit Hilfe der Wellenbeschreibung erläutern. Die ausgesandte Welle in transversaler Richtung, wird an der geometrischen Grenze des Quarzes reflektiert und überlagert sich mit der entgegenlaufenden Welle. Entspricht die Quarzdicke d_Q einem ganzzahligen Vielfachen n der halben Wellenlänge λ , so bildet sich eine sog. stehende Welle aus. Man spricht vom sog. Resonanzfall [123–125].

$$d_Q = n \frac{\lambda}{2} \quad (4.5)$$

Für $n = 1$ in (Gl. 4.5) spricht man von der Grundresonanz, deren Frequenz ν_0 in folgender Weise mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q verknüpft ist [123–125].

$$v_Q = \lambda \nu_0 \quad (4.6)$$

Durch Kombination von Gl. 4.5 und Gl. 4.6 erhält man einen Ausdruck für ν_0 [123–125].

$$\nu_0 = \frac{v_Q}{2d_Q} \quad (4.7)$$

Bei einer Zunahme der Quarzdicke um Δd_Q ändert sich nach Gl. 4.5 die Wellenlänge λ der entstehenden stehenden Welle linear.

Erfüllt die Dickenänderung nachfolgende Annahmen, so gilt die sog. Sauerbrey Gleichung [123].

- dünner und starrer Film
- Dichte des Quarzes ändert sich nicht bei der Zunahme

- Oberflächenbeschaffenheit (Rauigkeit) des Quarzes ändert sich nicht bei der Zunahme
- Dichte des angrenzenden Mediums ändert sich nicht
- Viskosität des angrenzenden Mediums ändert sich nicht
- Dickenzunahme erfolgt bei konstantem Druck
- Dickenzunahme erfolgt bei konstanter Temperatur

Im Folgenden soll die Sauerbrey Gleichung kurz skizziert werden.

Die Dickenänderung Δd_Q bewirkt eine Frequenzänderung $\Delta\nu$:

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta d_Q} = -\frac{v_Q}{2d_Q^2} \quad (4.8)$$

Bezieht man die resultierende Frequenzänderung (Gl. 4.8) auf die Frequenz der Grundresonanz ν_0 erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = -\frac{v_Q}{2d_Q^2} \Delta d_Q \frac{2d_Q}{v_Q} = -\frac{\Delta d_Q}{d_Q} = -\Delta d_Q \frac{2\nu_0}{v_Q} \quad (4.9)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q kann auf nachstehende Weise ausgedrückt werden [126]:

$$v_Q = \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}} \quad (4.10)$$

In Gl. 4.10 bedeutet μ_Q das Schermodul, und ρ_Q die Dichte des Quarzes. Die Dickenänderung Δd_Q kann durch folgenden Zusammenhang ersetzt werden:

$$\Delta d_Q = \frac{\Delta m}{A\rho_m} \quad (4.11)$$

In Gl. 4.11 steht Δm für die Massenänderung durch Aufbringen einer Substanz der Dichte ρ_m , und A für die Fläche der Quarzoberfläche.

Kombiniert man nun Gl. 4.9 mit Gl. 4.10 und Gl. 4.11 so erhält man die Sauerbrey Gleichung [123]:

$$\Delta\nu = -\frac{2\nu_0^2}{A\rho_m\sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}}}\Delta m \quad (4.12)$$

Mit der oben aufgelisteten Annahme, dass sich die Dichte des Quarzes bei der Dickenzunahme nicht ändert ($\rho_Q = \rho_m$), erhält man nachstehenden Ausdruck für die Sauerbrey Gleichung [123]:

$$\Delta\nu = -\frac{2\nu_0^2}{A\sqrt{\mu_Q\rho_Q}}\Delta m \quad (4.13)$$

In obiger Gl. 4.13 besteht der Bruch nur aus Materialkonstanten des verwendeten Quarzes, was zu einer weiteren Vereinfachung der Gleichung führt [7]:

$$\Delta\nu = -S\Delta m \quad (4.14)$$

Die eingeführte Größe S wird auch als Empfindlichkeit der Quarzmikrowaage bezeichnet.

Die oben genannten Annahmen der Sauerbrey Gleichung stoßen in der Realität meist an Grenzen, beispielsweise kann eine gedämpfte Schwingung in einem viskosem Medium nicht abgebildet werden. Das Dämpfungsverhalten eines Schwingquarzes in einer Newtonschen Flüssigkeit mit Viskosität η_L und Dichte ρ_L wurde von Kanazawa und Gordon beschrieben, und zeigt wie die Frequenz von Dichte- und Viskositätsänderungen abhängt. [127]:

$$\Delta\nu = \nu_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L\rho_L}{\pi\mu_Q\rho_Q}} \quad (4.15)$$

Das Verhalten eines Schwingquarzes lässt sich mit einem elektrischen Schaltbild modellieren. Eine mögliche Beschreibung stellt das Ersatzschaltbild nach Butterworth und van Dyke dar (siehe Abb. 4.4) [128, 129].

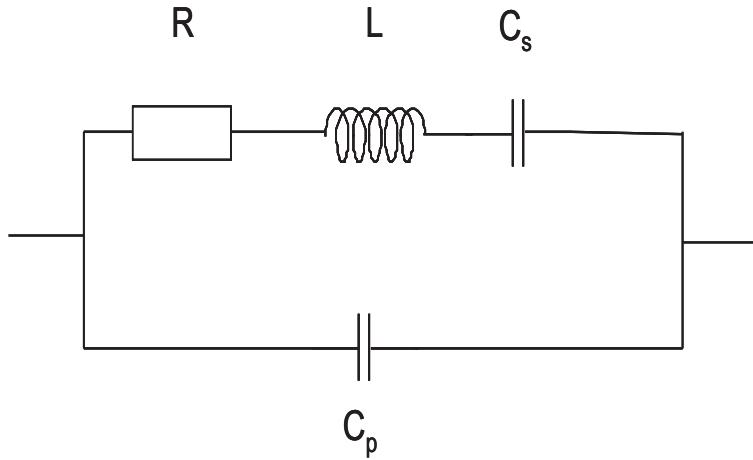


Abb. 4.4.: Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes nach Butterworth und van Dyke.

In oben (siehe Abb. (4.4)) dargestelltem RLC-Serienschwingkreis mit parallelem Kondensator der Kapazität C_p , steht R für einen elektrischen Widerstand, L für eine Spule mit Induktivität L und C_s für einen in Serie geschalteten Kondensator. Die Spule repräsentiert in diesem Modell die Trägheit des oszillierenden Systems. Die Kondensatorkapazität modelliert die im System gespeicherte Energie und der Widerstand R spiegelt die dissipierte Energie aufgrund von innerer Reibung, mechanischer und akustischer Verluste.

Die parallel geschaltete, statische Kapazität C_p lässt sich aus den Materialeigenschaften des Schwingquarzes berechnen.

$$C_p = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.16)$$

In Gl. (4.16) stehen ϵ_r für die Dielektrizitätszahl des Schwingquarzes, ϵ_0 für die Dielektrizitätszahl des Vakuums, A für die Fläche der Elektrode und d für die entsprechende Dicke des Schwingquarzes.

Eine Dickenänderung auf der Quarzoberfläche ändert sowohl die Kapazität im seriellen Zweig, wie auch im parallelen Zweig. Folglich ist die Gesamtkapazität C aus beiden Zweigen zu berücksichtigen [130, 131].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_p} \quad (4.17)$$

Beide Kapazitäten, sowohl die parallele als auch die serielle, bilden einen Schwingkreis, welcher bei einer bestimmten Frequenz in Resonanz gerät. Die Resonanzfrequenz des seriellen Zweigs wird als ν_s bezeichnet, die Resonanzfrequenz des parallelen Zweigs wird als ν_p bezeichnet. Beide Resonanzfrequenzen lassen sich mit der Formel nach Thomson [8, 122, 132] berechnen.

$$\nu_{s/p} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{s,Res/p,Res}}} \quad (4.18)$$

In obiger Gl. (4.18) steht $C_{s,Res}$ für die Kapazität im Serienresonanzfall und $C_{p,Res}$ für die Kapazität im Resonanzfall des parallelen Schwingkreises.

Für den Fall des seriellen Schwingkreises gilt [8, 122, 133]:

$$C_{s,Res} = C_s \quad (4.19)$$

Für den Fall des parallelen Schwingkreis gilt [8, 122, 133]:

$$C_{p,Res} = \frac{C_s C_p}{C_s + C_p} \quad (4.20)$$

In einem Impedanzspektrum kann man anhand des Maximums den Wert der Parallelresonanzfrequenz ν_p ermitteln, und anhand des Minimums den Wert der Serienresonanzfrequenz ν_s . Für die Auswertung der Beladungs- zu- und -abnahme eines Schwingquarzes wird die Veränderung der Serienresonanzfrequenz $\Delta\nu_s$ herangezogen, da sie alleine von den Eigenschaften des Schwingquarzes beeinflusst wird.

4.2.1. Adsorptionsmessungen

Im vorangegangenen Kapitel (Kap. 4.2) wurde gezeigt, dass man mithilfe eines Schwingquarzes Massenänderungen Δm auf dessen Oberfläche detektieren kann. Diese Massenänderungen spiegeln sich in einer Veränderung der Resonanzfrequenz $\Delta\nu$ wider. Eine Form der Massenänderung beruht auf dem bereits diskutierten Vorgang der Adsorption (Kap. 3.3) [48, 55, 134].

Mithilfe der Avogadro- Konstante N_A und der molaren Masse M des Adsorptivs lässt sich eine lineare Beziehung zwischen der Anzahl der adsorbierten Teilchen N_{ads} und der daraus resultierenden Massenänderung $\Delta m(t)$ herstellen.

$$\Delta N_{ads}(t) = \frac{N_A}{M} \Delta m(t) \quad (4.21)$$

Unter Verwendung der zuvor abgeleiteten Beziehung in Gleichung (4.13) bzw. Gleichung (4.14) lässt sich eine lineare Beziehung zwischen der Menge an adsorbier-ten Teilchen auf der Quarzoberfläche, und der Veränderung der Resonanzfrequenz etablieren.

$$\Delta N_{ads}(t) = -\frac{N_A}{MS} \Delta \nu(t) \quad (4.22)$$

Aus der Beziehung (Gl. 4.22) und der Definition des Bedeckungsgrads Θ (siehe Gl. (3.37)) lässt sich eine lineare Beziehung zwischen $\Theta(t)$ und $\Delta \nu(t)$ ersehen.

Im weiteren soll noch einmal auf die Differentialgleichung der Adsorptionsisothermen nach Langmuir (Gl. (3.38)) zurückgegriffen werden. Im Kapitel (3.3.1) wurde diese bereits für den Gleichgewichtsfall diskutiert. Nun soll der Nichtgleichgewichtsfall näher betrachtet werden. Eine Lösung der Differentialgleichung ist in nachstehender Gleichung (4.23) zu sehen (siehe Kapitel 3.3.1).

$$\Theta(t) = \frac{c}{c + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} [1 - \exp(-(k_{ads}c + k_{des})t)] \quad (4.23)$$

Durch Einführen der beiden Parameter K_1 und k_{obs} kann Gleichung (4.23) in folgende übersichtliche Form gebracht werden.

$$\Theta(t) = K_1 [1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad (4.24)$$

Die Kenntnis von k_{obs} für verschiedene Konzentrationen c des Adsorbats erlaubt es die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ads} und k_{des} zu bestimmen. Wie bereits

in Kap (3.3.1) erwähnt lässt sich mit diesen beiden Größen die Adsorptionskonstante K (siehe Gl. (4.25) und damit auch die Adsorptionsenergie ΔG_{ads} (siehe Gl. (3.42)) ermitteln.

$$K = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \quad (4.25)$$

4.2.2. Bestimmung von Löslichkeiten

Die Quarzmikrowaage kann auch zur Ermittlung der Löslichkeit einer Substanz in einer Newtonschen Flüssigkeit herangezogen werden [16]. Löslichkeit ist in vielen Anwendungsgebieten ein wichtiger Parameter, beispielsweise bei der Auslegung einer Lithiumionen Batterie spielt die Löslichkeit des verwendeten Salzes im Lösungsmittelgemisch eine entscheidende Rolle [135–138]. Löslichkeiten finden auch bei der Berechnung von Pourbaix-Diagrammen (siehe Kap. 3.5) Anwendung.

Die Grundlage für die Bestimmung der Löslichkeit bildet Gl. 4.15, und der Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung $\Delta\nu$ und dem Produkt aus Dichte ρ und Viskosität η der gelösten Spezies. Mit zunehmender Konzentration des gelösten Stoffes steigt das Produkt aus Dichte und Viskosität, was zu einem Sinken der Schwingungsfrequenz des Quarzes führt. Bei Erreichen der Sättigung findet keine nennenswerte Änderung mehr statt, und die Löslichkeit der Substanz kann direkt abgelesen werden [16].

4.3. Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage

Die Untersuchungen mithilfe der elektrochemischen Quarzmikrowaage stellen eine Kombination der beiden vorher erläuterten Methoden dar. Praktisch geht man hierbei so vor, dass man simultan zur Ermittlung einer Polarisationskurve, das Schwingungsverhalten des Quarzes aufzeichnet. Die Folge ist eine Aussage über die Frequenzänderung $\Delta\nu$ des Schwingquarzes in Abhängigkeit des angelegten Potentials E , $\Delta\nu(E)$ [139–143].

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse für PVI wurden immer, auf das Referenzsystem BTA bezogen, d.h. im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Polarisationsmessungen und den Quarzmikrowaagenmessungen mit dem jeweiligen Ergebnis für das Kupfer-BTA-System verglichen. Das Kupfer-BTA-System gehört zu den am häufigsten untersuchten Prozessen, womit es sich hervorragend als Referenz eignet.

Für die Untersuchungen mit der EQCM wurde nur das Kupfer-BTA-System als ein Testsystem verwendet.

Es ist klar, dass man davon ausgehen kann dass die hier erstmals verwendete Methode geeignet ist, falls reproduzierbar Werte erhalten werden, die den besten Literaturwerten entsprechen.

5.1. Polarisationsmessungen

Die Strom-Spannungs-Kurven wurden auf potentiodynamischen Weg mithilfe des Potentiostaten IM6 von Zahner Elektrik (Kronach, Deutschland) erhalten. Hierbei wurde das angelegte Potential stets auf eine Referenzelektrode (RE) bezogen. Bei den durchgeföhrten Untersuchungen wurde entweder auf eine gesättigte Kalomel-elektrode (SCE) oder eine gesättigte Silber/ Silberchlorid Elektrode ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) zurückgegriffen. Als Arbeitselektrode (AE) kamen Kupferoberflächen jeglicher Art zum Einsatz, darunter befanden sich Streifen von vorgesägten Siliziumwafern, welche mit $10 \mu\text{m}$ elektrochemisch aufgebrachtem Kupfer versehen waren, Kupferdrähte¹ und Quarze auf welchen Kupfer elektrochemisch abgeschieden wurde. Zur Schließung des Stromkreises wurden Gegenelektroden (GE) aus Platin verwendet. Die Art der GE, d.h. ob ein Blech, ein Netz oder ein Stift verwendet wurde, hing von der Geometrie der AE ab. Es wurde stets darauf geachtet, die Oberfläche der GE groß gegenüber der Ausdehnung der AE zu halten (Fläche GE $\sim 10 - 100 \times$ Fläche AE).

Die Messungen wurden in einem Dinatriumtetaborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Puffer durchgeführt. Die Konzentration von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ betrug dabei 0.1 mol L^{-1} , der pH Wert wurde mithilfe von Natriumhydroxid (NaOH) auf 10 eingestellt.

Bei der Durchführung der Versuche gibt es zwei denkbare Ansätze. Zum einen kann man das zu studierende organische Moleköl dem Puffer beimischen, und somit *in-situ* die Wirkung der Substanz messen. Auf der anderen Seite ist es auch denkbar, die organische Substanz vorher auf die Kupferoberfläche aufzubringen, und danach im Puffersystem zu messen (*ex-situ*). Bei dem *ex-situ* Verfahren, wurde eine Tauchbeschichtung (*dip coating*) durchgeföhr. Hierbei wird das Kupfersubstrat für eine gewisse Zeit in eine Lösung, welche das organische Moleköl enthält, getaucht. Zwischen den beiden Methoden konnten für BTA allerdings keine Unterschiede in den erhaltenen Ergebnissen aufgezeigt werden.

Die Strom-Spannungs-Kurven wurden sowohl mit 1 mV s^{-1} als auch mit 10 mV s^{-1}

¹Wafer und Drähte wurden von der Infineon Technologies AG zur Verfügung gestellt

Vorschubgeschwindigkeit gemessen, wobei die Ergebnisse in beiden Fällen identisch waren. Die Messungen wurden in einer Zelle durchgeführt, welche schematisch in Abb. 5.1 dargestellt ist.

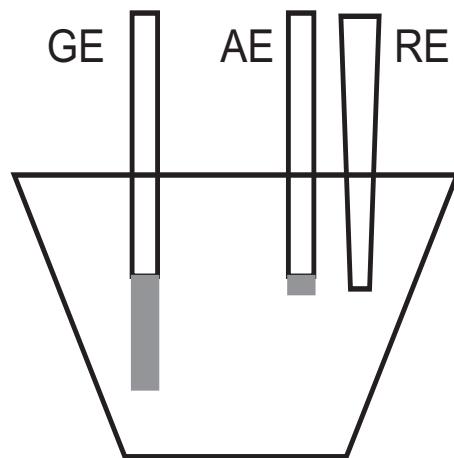


Abb. 5.1.: Schematische Darstellung der Polarisationsmesszelle (AE: Arbeitselektrode; GE: Gegenelektrode; RE: Referenzelektrode).

Zu Beginn wurde das verwendete Elektrolyt- bzw. Puffersystem elektrochemisch charakterisiert. Hierzu wurde das sog. Spannungsfenster (siehe Abb. 5.2) ermittelt, um den Stabilitätsbereich des Elektrolyten zu evaluieren. Es ist erkennbar, dass der Elektrolyt im Bereich von -1.2 V bis 1.0 V stabil zu verwenden ist. Dieses große Spannungsfenster von 2.2 V ist weit größer als die Zersetzungsspannung von 1.23 V , welche aus Gl. (3.72) ermittelt wurde. Dies ist der hohen Zersetzung-Überspannung des Wassers an Cu-Elektroden zu verdanken.

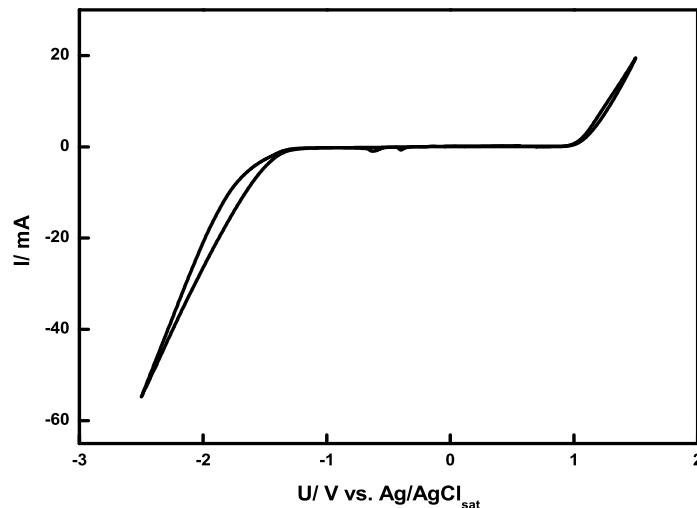


Abb. 5.2.: Spannungsfenster des Boratpuffers.

Nachstehend werden die Ergebnisse der Polarisationsmessungen, sowohl für BTA als auch für PVI aufgeführt.

5.1.1. **1H-Benzotriazol**

In Abb. 5.3 sind die Ergebnisse der Polarisationsmessungen für verschiedene molare Konzentrationen c an BTA zusammengetragen. Die Messungen wurden im Potentialbereich von -0.05 mV bis 0.9 mV (bezogen auf $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$), mit der oben beschriebenen ex-situ Methode, durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV s^{-1} .

Um die schützende Wirkung von BTA zu verdeutlichen, wurde auch eine Messung ohne Zusatz von BTA, als Referenz, durchgeführt. Es ist zu sehen, dass mit zunehmender Konzentration an BTA der Peak im Bereich von 60 mV abnimmt.

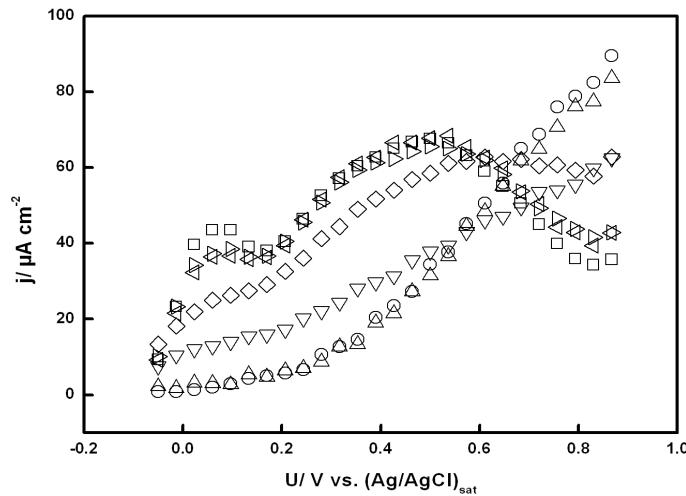


Abb. 5.3.: Polarisationsmessungen für verschiedene Konzentrationen an BTA (jeder 120. Datenpunkt dargestellt) (\square = Puffer (Referenz), \circ = $8.4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, \triangle = $8.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ∇ = $8.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, \diamond = $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, \triangleleft = $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, \triangleright = $8.4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).

Zur Auswertung dieser Kurven, wird der Logarithmus der Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen (siehe Abb. 5.4) [144, 145]. Aus dem linearen Abschnitt der Kurve, und dem zuvor gemessenen Korrosionspotential, lässt sich die Korrosionsstromdichte ermitteln. Mithilfe der Stromdichten j_i der Messungen mit BTA, werden analog Gl. 4.4 mit der Stromdichte j_0 der Messung im Puffer, die Oberflächenbedeckungsgrade Θ der einzelnen Messungen berechnet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

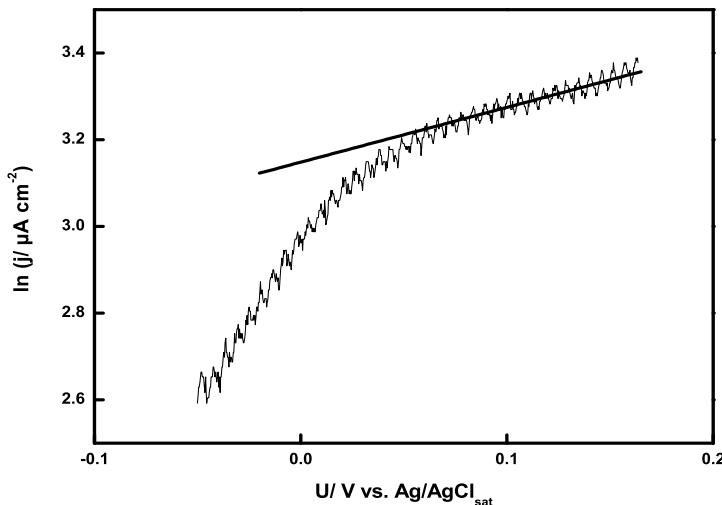


Abb. 5.4.: Auswertung der Polarisationskurven von BTA, anhand der Messung für $c = 8.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

$c / \text{mol L}^{-1}$	OCP / V	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	Θ
8.4×10^{-7}	- 0.114	31	0.22
8.4×10^{-6}	- 0.125	30	0.26
8.4×10^{-5}	- 0.100	21	0.48
8.4×10^{-4}	- 0.096	11	0.74
8.4×10^{-3}	- 0.081	1	0.97
8.4×10^{-2}	- 0.087	1	0.98

Tab. 5.1.: Oberflächenbedeckungsgrade Θ und Stromdichten j mit zugehörigem Potential U (OCP) für verschiedene Konzentrationen c an BTA.

Die gewonnenen Daten werden gemäß der Geradengleichung der Langmuir Isotherme (Gl. 3.41) aufgetragen. Die Langmuir Theorie wurde gewählt, da sie für dieses System in der Literatur bereits erfolgreich angewendet wurde [146] und die Bedingungen aus Kapitel 3.3.1 für diese Untersuchungen auch gut erfüllt sind. Die Auftragung ist in Abb. 5.5 dargestellt. Aus dem ermittelten c/Θ -Achsenabschnitt

erhält man einen Wert für die Adsorptionskonstante K, welche durch Gl. (3.42) mit der freien Gibbs Energie ΔG_{ads} der Adsorption verknüpft ist. Für BTA ergab sich ein Wert von $(-33 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔG_{ads} . Aus der Literatur erhältliche Werte liegen bei -35 kJ mol^{-1} [146] und -37 kJ mol^{-1} [147].

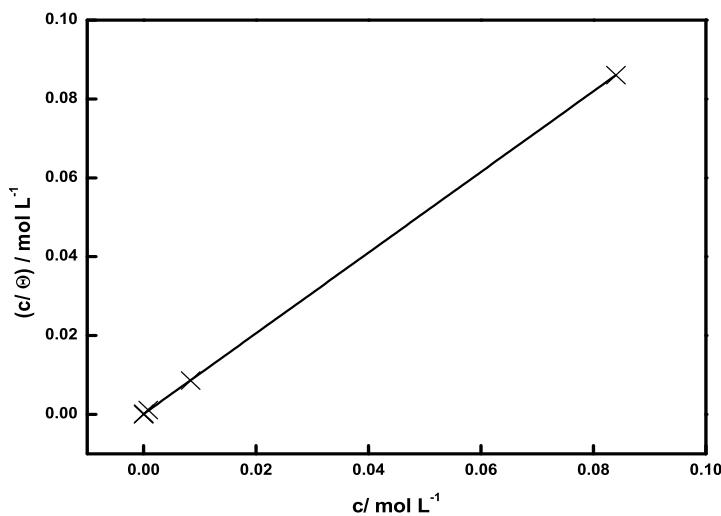


Abb. 5.5.: Ausgleichsgerade der Auftragung $\frac{c}{\theta}$ gegen c. (\times = erhaltene Ergebnisse, Linie = Ausgleichsgerade).

5.1.2. Poly-(N-vinylimidazol)

In Abb. 5.6 sind die Ergebnisse der Polarisationsmessungen für verschiedene Massenanteile w an PVI zusammengetragen. Die Messungen wurden im Potentialbereich von -0.05 mV bis 0.9 mV (bezogen auf Ag/AgCl_{sat}), mit der oben beschriebenen ex-situ Methode, durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mVs^{-1} .

Um die schützende Wirkung von PVI zu verdeutlichen, wurde auch eine Messung ohne Zusatz von PVI, als Referenz, durchgeführt. Es ist zu sehen, dass mit zunehmendem Massenanteil an PVI, der Peak im Bereich von 60 mV abnimmt [148, 149].

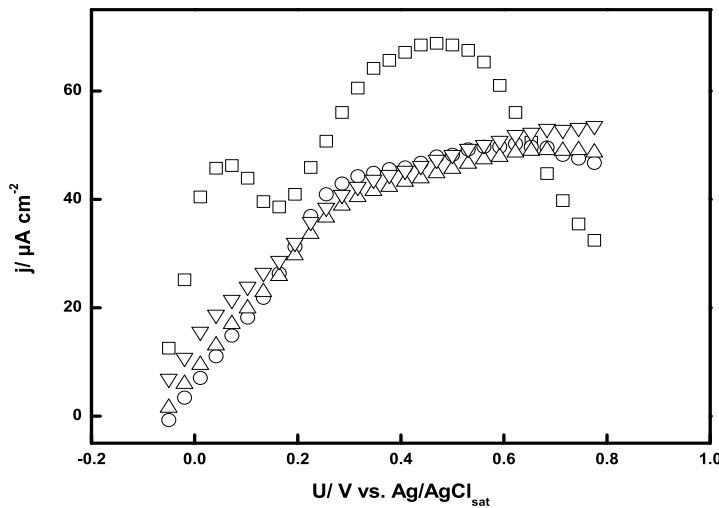


Abb. 5.6.: Polarisationsmessungen für verschiedene Massenanteile an PVI (jeder 100. Datenpunkt dargestellt) (\square = Puffer (Referenz), \circ = 0.1, \triangle = 0.05, ∇ = 0.01).

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit BTA ist anzumerken, dass PVI eine andere Art von Schutz darzustellen scheint. Es ist leicht zu sehen, dass die Wirkung bereits bei kleinem Massenanteil der Wirkung bei größerem Massenanteil gleicht, jedoch keine hundertprozentige Bedeckung erreicht wird. Dieses Phänomen wurde auch bei Untersuchungen auf Stahl im sauren Medium in ähnlicher Weise sichtbar [150].

Eine mögliche Erklärung hierfür ist in der Tatsache zu suchen, dass ein Polymer, anders als ein Einzelmolekül, ein Geflecht darstellt. Es ist somit vorstellbar, dass sich das Polymer über die Kupferoberfläche legt, es jedoch kleine Lücken im Polymergeflecht gibt, an denen die darunter befindliche Oberfläche freiliegt. Dieses Phänomen wurde auch schon im Kapitel 3.6.2 anhand des Polymers PVI und auch bei dem Polymer Polybenzimidazol aufgezeigt.

Trotz dieses Effekts, kann bei dieser Art der Messung die Langmuir- Routine analog den Messungen mit BTA zur Auswertung der Daten verwendet werden. Wiederum wird der Logarithmus der Stromdichte gegen die Spannung aufgetragen (siehe Abb. 5.7), und aus dem linearen Abschnitt der Kurve, mit dem zuvor gemessenen Korro-

sionspotential, die Korrosionsstromdichte ermittelt. Mithilfe der Stromdichten j_i der Messungen mit PVI, werden analog Gl. 4.4 mit der Stromdichte j_0 der Messung im Puffer, die Oberflächenbedeckungsgrade Θ der einzelnen Messungen berechnet [149].

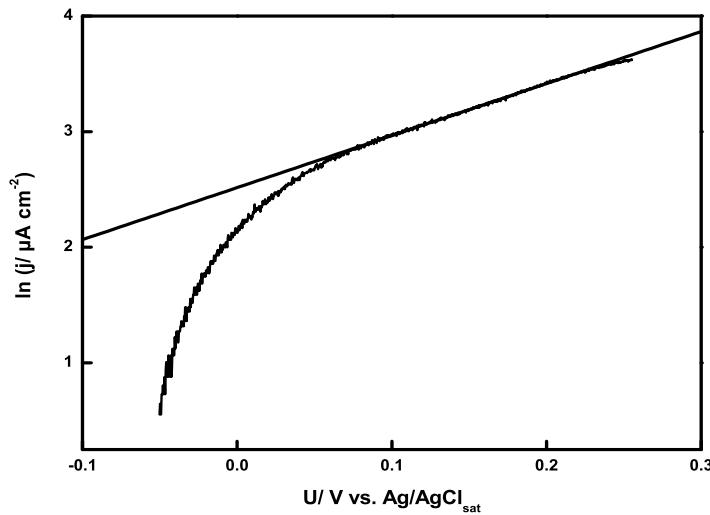


Abb. 5.7.: Auswertung der Polarisationskurven von PVI, anhand der Messung für $w = 0.025$.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

w	OCP/V	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	Θ
0.01	- 0.076	13	0.59
0.025	- 0.071	9	0.71
0.05	- 0.071	9	0.71
0.1	- 0.047	7	0.78

Tab. 5.2.: Oberflächenbedeckungsgrade Θ und Stromdichten j mit zugehörigem Potential U (OCP) für verschiedene Massenanteile w an PVI.

Die gewonnenen Daten werden nun analog der Geradengleichung der Langmuir Isotherme (Gl. 3.41) aufgetragen. In diesem Fall wurde auf die Langmuir Auftragung zurückgegriffen, weil es eine direkte Vergleichsmöglichkeit zu den Ergebnissen

von BTA bot, da aus Mangel an Daten aus der Literatur kein Vergleich zu einer ähnlichen Messanordnung gezogen werden konnte. Diese Auftragung ist in Abb. 5.8 dargestellt. Aus dem ermittelten w/Θ -Achsenabschnitt erhält man einen Wert für die Adsorptionskonstante K , welche durch Gl. (3.42) mit der freien Gibbs Energie ΔG_{ads} der Adsorption verknüpft ist [149].

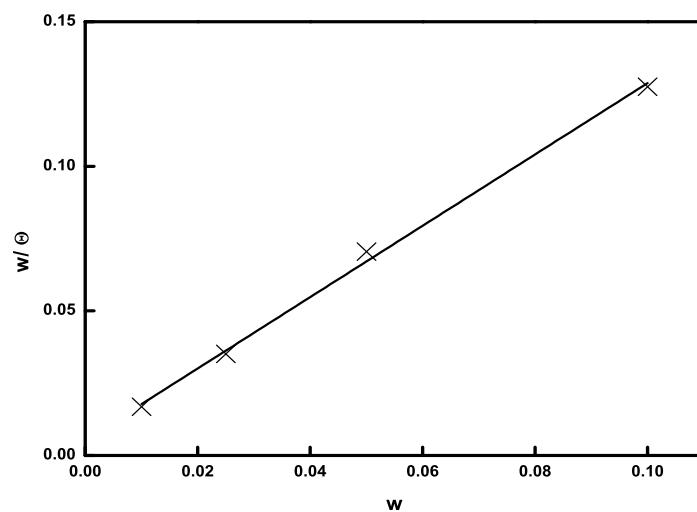


Abb. 5.8.: Ausgleichsgerade der Auftragung $\frac{w}{\Theta}$ gegen w . (\times = erhaltene Ergebnisse, Linie = Ausgleichsgerade).

Für PVI ergab sich ein Wert von $(-13 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔG_{ads} .

5.2. Quarzmikrowaage

Die Messungen mit der Quarzmikrowaage (QCM) liefern Ergebnisse hinsichtlich der Adsorptionskinetik der organischen Substanzen auf der Kupferoberfläche. Die Experimente wurden mithilfe der von C3 Prozess- und Analysentechnik GmbH hergestellten, und an der Universität Regensburg entwickelten Quarzmikrowaage durchgeführt. Die wichtigste Komponente des Messsystems stellt der piezoelektrische Schwingquarz dar. Hierfür wurde auf kommerziell erhältliche Goldquarze der Firma Eller (Hammersbach, Deutschland) zurückgegriffen. Diese Quarze verfügen über eine Standardresonanzfrequenz von 6 MHz und haben einen Durchmesser von 0.55" (ca. 14 mm). Die aktive Fläche beträgt 0.357 cm^2 . Die Quarze wurden im AT-Schnitt angefertigt (siehe Abb. 4.2). Vor dem Einsatz der Quarze wurden sie für 5 Minuten in einer Lösung aus H_2SO_4 und H_2O_2 (3 : 1) behandelt.

Die erworbenen Goldquarze wurden elektrochemisch mit Kupfer beschichtet [121, 151]. Diese Prozedur diente auch zur Bestimmung der Empfindlichkeit der verwendeten Quarze. Die Oberfläche des Quarzes wurde mithilfe eines Rasterkraftmikroskops¹ und mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Nach der Beschichtung mit Kupfer wurden die Quarze auch mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Ein Vergleich der Aufnahmen der Goldoberfläche mit der Oberfläche nach Kupferabscheidung zeigt keinen gravierenden Unterschied (siehe Anhang D).

Zur Aufnahme der Adsorptionskinetik wurden 99 mL Methanol in der Messzelle (siehe Abb. 5.9) vorgelegt. Die Zelle wurde von außen mithilfe eines Wasserthermostaten auf 25°C gebracht. Nachdem die Zelle temperiert ist, und das Signal der QCM konstant ist (Schwankungen von 1 Hz oder darunter), wird die zu untersuchende organische Substanz, welche in Methanol gelöst wurde, zupipettiert (1 mL). Die Lösung innerhalb der Zelle wird mithilfe eines Magnetrührers so durchmischt, dass die entstehende Konvektion keinen negativen Einfluss auf das erhaltene Resonanzfrequenzsignal hat. Das gewonnene Signal (Frequenzänderung gegen Zeit) kann anschließend interpretiert werden.

¹Mit ausdrücklichem Dank an Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner

Nachstehend befinden sich die Ergebnisse der QCM Messungen von BTA und PVI. Zuvor soll jedoch noch kurz das Vorgehen bei der Kupferabscheidung erläutert werden.

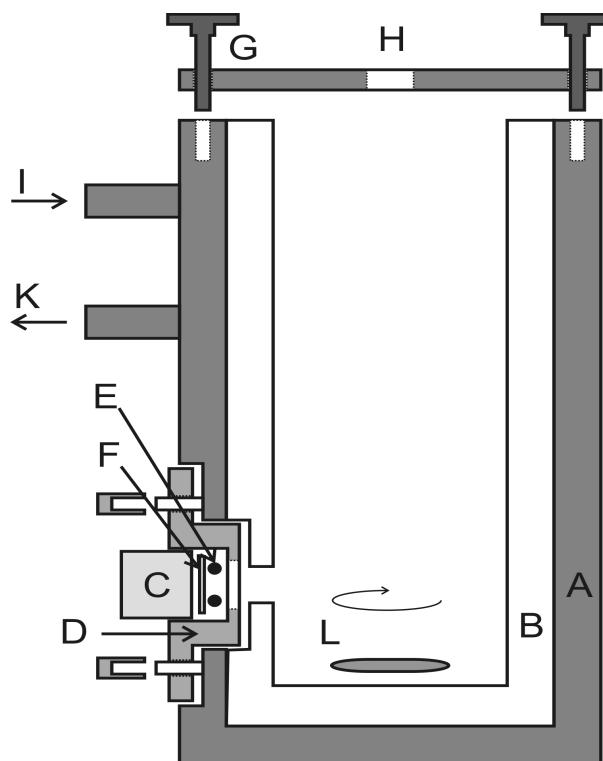


Abb. 5.9.: QCM-Messzelle A: Aluminiummantel mit Kühlschlängen zur Thermostatisierung; B: Teflonzelle; C: Polyetheretherketon (PEEK) Schraube mit Goldkontakte für das AC Signal; D: Stahlschraube; E: perfluorierter Gummi O-Ring; F: 0.55" Quarzscheibe; G: Aluminiumdeckel; H: Einlass für Gase oder Flüssigkeiten; I/K: Ein- und Auslass für die Thermostatenflüssigkeit; L: Magnetrührer.

5.2.1. Kalibrierung

Die elektrochemische Beschichtung der verwendeten Goldquarze dient nicht nur dem Zweck der Erzeugung der Kupferoberflächen, sondern auch der Kalibrierung des Schwingquarzes. Durch die Kenntnis der abgeschiedenen Menge an Kupfer über die geflossene Strommenge lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung $\Delta\nu_s$ der QCM und der damit verbunden Massenbelegung Δm herstellen.

Zur experimentellen Ermittlung wurde ein Abscheidebad bestehend aus 80 g Kupfersulfat- Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), 50 g konzentrierter Schwefelsäure, 50 g Ethanol (p. a.) und 1000 g Millipore Wasser verwendet [121]. Der eingespannte Goldquarz fungierte als AE und ein Platinstift wurde als CE eingesetzt. Zur Abscheidung wurde ein Strom von 6 mA für 360 s angelegt [151]. Während der Abscheidung wurde die Serienresonanzfrequenz ν_s gegen die Zeit aufgezeichnet. Das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 5.10 dargestellt.

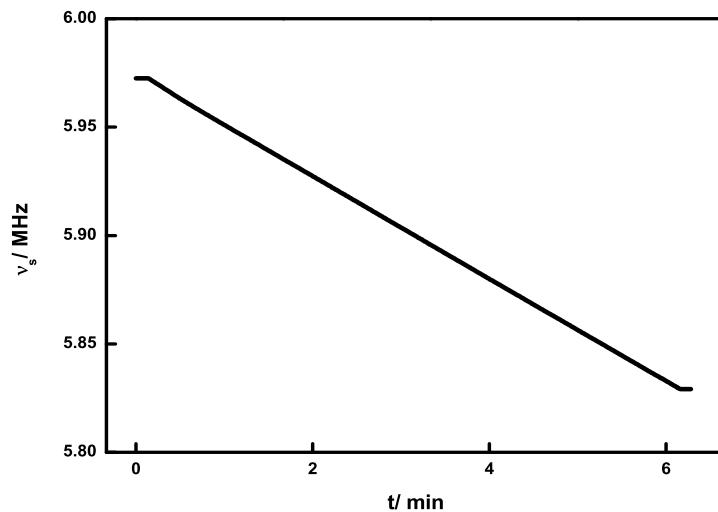


Abb. 5.10.: Kalibrierung des verwendeten Goldquarzes durch Kupferabscheidung.

Bei der Auswertung ergab sich eine Serienresonanzfrequenzänderung $\Delta\nu_s$ von rund 150 kHz, was mithilfe von Gl. (4.14) zu einer Quarzemppfindlichkeit S von $0.08 \text{ Hz cm}^2 \text{ ng}^{-1}$ führt. Somit entspricht eine Änderung von 1 Hz einer Masse von ca. 4 ng. Mithilfe von Gl. (4.13) und den Materialkonstanten Dichte ρ_Q (2651 kg m^{-3}), Schermodul μ_Q ($2.947 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2}$) und Grundresonanzfrequenz ν_0 (6 MHz) des Quarzes lässt sich die Empfindlichkeit S auch berechnen. Es ergibt sich auch ein Wert von $0.08 \text{ Hz cm}^2 \text{ ng}^{-1}$ [8].

5.2.2. Adsorption von 1H-Benzotriazol an Kupferoberflächen

Im Gegensatz zu den Polarisationsmessungen, welche eine quasi-stationäre Betrachtung des Systems darstellen, handelt es sich bei den Messungen mit der Quarz Mikrowaage um die direkte Aufnahme und Visualisierung der kinetischen Prozesse der Adsorption [152, 153]. Es soll nun näher auf die kinetischen Vorgänge der Adsorption von BTA eingegangen werden.

In Abb. 5.11 ist ein typischer Verlauf eines solchen Experiments wiedergegeben. Zusätzlich zu den erhaltenen Messpunkten ist eine Fitkurve aufgetragen. Der Fit wurde gemäß Gl. 4.24 berechnet. Aus dem Ergebnis des Fits für k_{obs} und dem Zusammenhang zwischen k_{obs} , k_{ads} und k_{des} lässt sich mithilfe der Gleichung 4.25 wiederum die Adsorptionskonstante K und damit die Gibbs Energie ΔG_{das} berechnen (Gl. 3.42) [154].

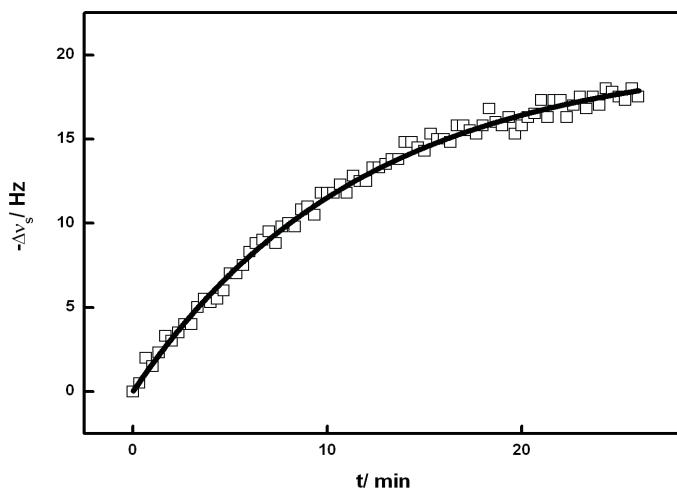


Abb. 5.11.: QCM Messung mit $c_{\text{BTA}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (\square = Messpunkte (jeder 20. Punkt ist dargestellt), Linie = Fit nach Langmuir).

In Abb. 5.12 sind zwei unterschiedliche Konzentrationen an BTA in ihrem kinetischen Verhalten dargestellt. Es ist zu sehen, dass die geringere molare Konzentration eine längere Zeit für die Adsorption benötigt, was in einem flacheren Anstieg der Kurve verdeutlicht wird [154].

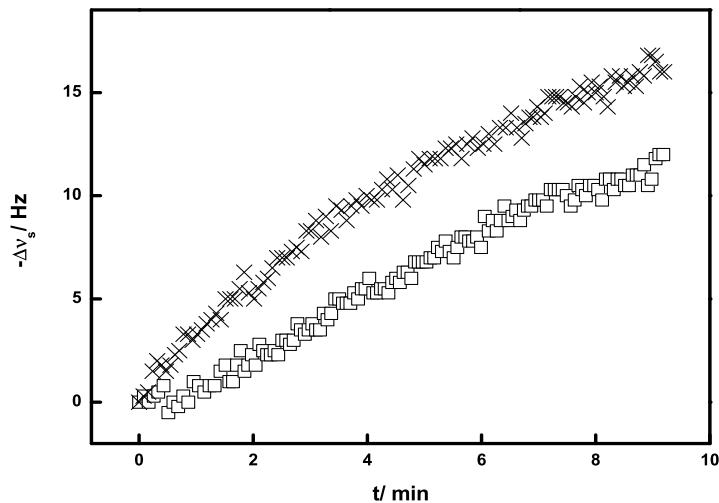


Abb. 5.12.: QCM Messungen mit verschiedenen Konzentrationen an BTA ($\times = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\square = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; jeder 15. Punkt ist dargestellt).

Mithilfe der kinetischen Auswertung nach Langmuir ist es möglich, die gewonnenen Daten und die dahinter stehenden, Phänomene zu beschreiben. Die Langmuir Auswertung wurde an dieser Stelle gewählt, da sowohl in der Literatur das Kupfer-BTA-System auf diese Weise beschrieben wird, als auch die Vergleichsergebnisse aus den Polarisationsmessungen nach der Langmuir Theorie bewertet wurden. Wie bereits erwähnt, lässt sich für jede Einzelmessung ein charakteristischer Wert für k_{obs} gewinnen. Diese Größe k_{obs} ist mit den kinetischen Werten für die Adsorption und die Desorption verknüpft.

In folgender Abbildung (Abb. 5.13) ist der lineare Zusammenhang zwischen k_{obs} und der molaren Konzentration c an BTA wiedergegeben. Die einzelnen Wertepaare sind zusätzlich in Tab. 5.3 zusammengetragen [154].

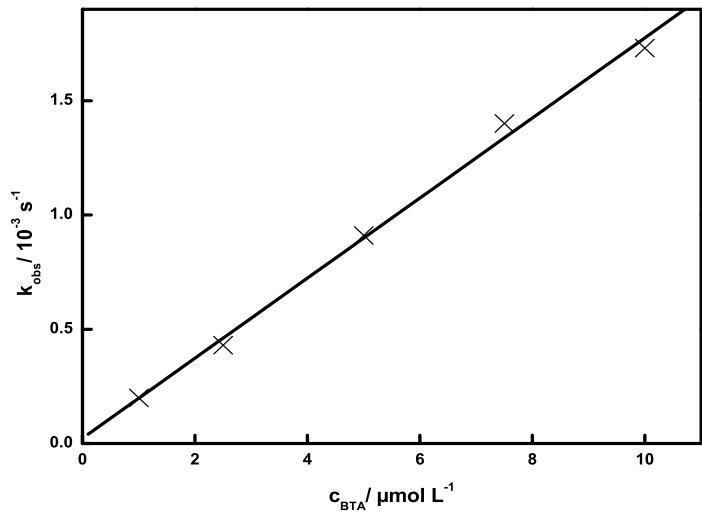


Abb. 5.13.: Ausgleichsgerade für die Auftragung von k_{obs} gegen c (\times = erhaltene Ergebnisse, Linie = Ausgleichsgerade).

$c / \text{mol L}^{-1}$	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
1.0×10^{-5}	1.7×10^{-3}
7.5×10^{-6}	1.4×10^{-3}
5.0×10^{-6}	9.1×10^{-4}
2.5×10^{-6}	4.3×10^{-4}
1.0×10^{-6}	2.0×10^{-4}

Tab. 5.3.: Ergebnisse des Fits nach Langmuir für k_{obs} für verschiedene Konzentrationen c an BTA.

Aus der ermittelten Steigung und dem k_{obs} - Achsenabschnitt aus Abb. (5.13) errechnet sich ein Wert von $(-39 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔG_{ads} [154].

$k_{\text{ads}} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$s_{k_{\text{ads}}} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{des}} / \text{s}^{-1}$	$s_{k_{\text{des}}} / \text{s}^{-1}$
175	7	2.3×10^{-5}	4.1×10^{-5}

Tab. 5.4.: Ergebnisse der QCM Messungen von BTA.

5.2.3. Adsorption von Poly-(N-vinylimidazol) an Kupferoberflächen

Im Weiteren werden die Ergebnisse aus den Messungen mit PVI aufgezeigt. Das Vorgehen bei der Durchführung sowie Auswertung erfolgte in völliger Analogie zu den Untersuchungen mit BTA.

In Abb. 5.14 ist eine Einzelmessung des Polymers dargestellt. Wie bereits bei der Ermittlung der Polarisationskurven wurde bei der Betrachtung von PVI wieder der Massenanteil w als Konzentrationsmaß herangezogen, da die molare Masse nur sehr ungenau abgeschätzt werden kann. Analog zu der gezeigten Messung bei BTA, wurde auch in dieser Darstellung der Fit nach Langmuir bereits über die erhaltenen Messdaten gelegt [149].

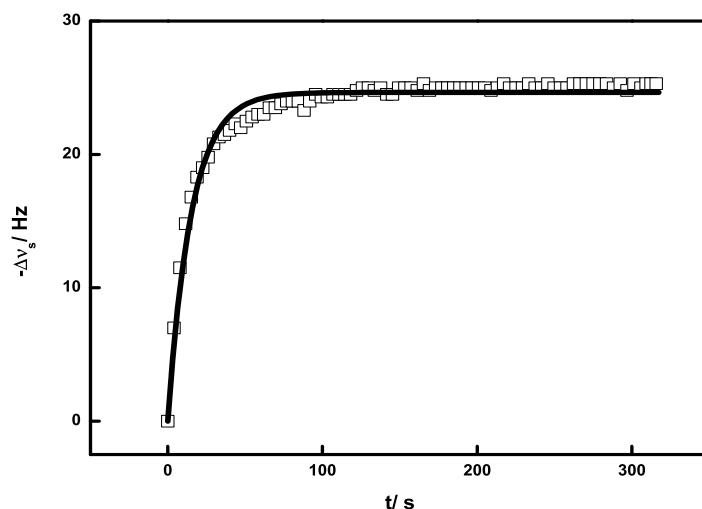


Abb. 5.14.: QCM Messung mit PVI ($w = 3.3 \times 10^{-4}$; \square = Messpunkte (jeder 10. Punkt ist dargestellt), Linie = Fit nach Langmuir).

Es ist sichtbar, dass der Fit nach Langmuir auch auf das Kupfer-PVI System anwendbar ist. Der Kurvenverlauf legt eine Monolage nahe, die energetische Äquivalenz der Bindungsplätze ist sicher nicht mit absoluter Sicherheit gegeben, da immer Fehlstellen oder Rauigkeiten (siehe Anhang D) auf der Oberfläche auftreten, diese Ein-

schränkung ist jedoch vernachlässigbar gering [48]. Eine Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle ist ebenso nicht ausgeschlossen, jedoch spielen sich diese auf einer anderen Zeitskala ab, als der Adsorptionsvorgang [48], folglich ist davon auszugehen, dass das Modell nach Langmuir auch an dieser Stelle eine Berechtigung hat.

Es soll auch an dieser Stelle wieder ein Vergleich zweier Massenanteile dargestellt werden. Dies ist in Abb. 5.15 geschehen. Auch hier ist zu sehen, dass das Messsignal des geringeren Massenanteils, langsamer ansteigt als das Signal des höheren Anteils. Diese Unterschiede in der Kinetik, liefern somit Unterschiede im Fit, welche wiederum mit dem Langmuir Formalismus bewertet werden können [149].

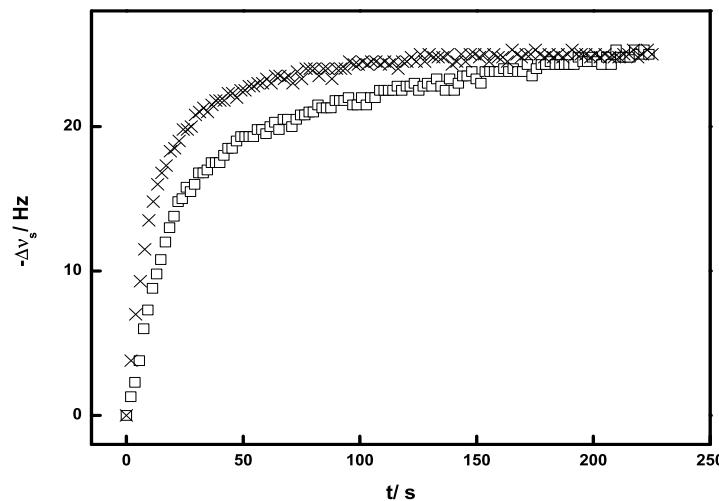


Abb. 5.15.: QCM Messungen mit verschiedenen Massenanteilen w an PVI ($\times = 3.3 \times 10^{-4}$, $\square = 5.0 \times 10^{-5}$; jeder 5. Punkt ist dargestellt).

Die Ergebnisse für die Aufnahme und Auswertung der Kurven für verschiedene Massenanteile w sind nachstehend aufgeführt. Die gewonnenen Fitdaten in Abhängigkeit des zugrunde liegenden Massenanteils sind sowohl graphisch (siehe Abb. 5.16) als auch tabellarisch (siehe Tab. 5.5) dargestellt [149].

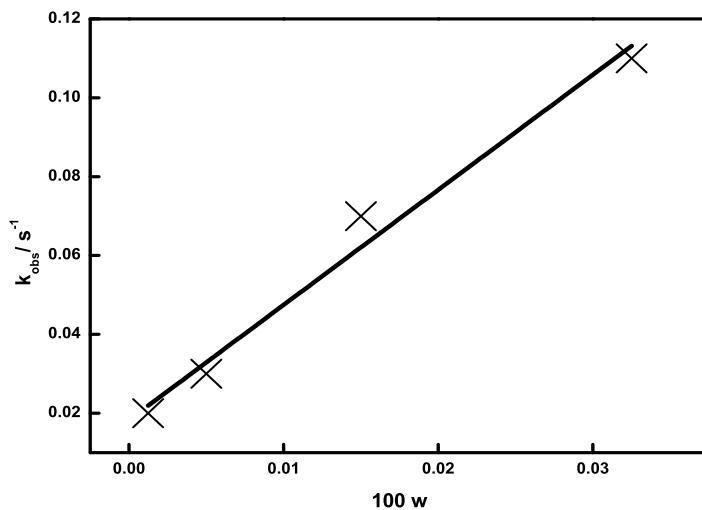


Abb. 5.16.: Ausgleichsgerade für die Auftragung von k_{obs} gegen w (\times = erhaltene Ergebnisse, Linie = Ausgleichsgerade).

w	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
1.3×10^{-5}	0.02
5.0×10^{-5}	0.03
1.5×10^{-4}	0.07
3.3×10^{-4}	0.11

Tab. 5.5.: Ergebnisse des Fits nach Langmuir für k_{obs} für verschiedene Massenanteile w an PVI.

Die Auswertung der linearen Regression von Abb. 5.16, ergab nachstehende Parameter (siehe Tab. 5.6) und daraus resultierend einen Wert von $(-24 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ für ΔG_{ads} [149].

$k_{\text{ads}} / \text{s}^{-1}$	$s_{k_{\text{ads}}} / \text{s}^{-1}$	$k_{\text{des}} / \text{s}^{-1}$	$s_{k_{\text{des}}} / \text{s}^{-1}$
292	0.27	1.8×10^{-2}	4.9×10^{-3}

Tab. 5.6.: Ergebnisse der QCM Messungen von PVI.

5.3. Elektrochemische Quarzmikrowaage

Die Versuche mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) stellen eine Kombination aus den beiden vorgehenden Methoden dar. Das Vorgehen hierbei war analog den Untersuchungen der Polarisationsmessungen (-0.05 mV bis 0.9 mV (bezogen auf SCE)), d.h. Verwendung einer 3-Elektroden-Anordnung (AE: kupferbeschichteter Goldquarz; RE: gesättigte Kalomelelektrode (SCE); GE: Pt-Stift) und Messung im $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Puffer. Simultan zu der potentiodynamischen Messung wurde das QCM Signal aufgezeichnet [140], folglich fanden diese Messungen in der Zelle gemäß Abb. 5.11 statt.

Bei der Beschichtung der Goldquarze wurde analog der beschriebenen Kalibration verfahren. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 1 mVs^{-1} . Als Potentiostat wurde wiederum auf die IM6 von Zahner zurückgegriffen.

Im Folgenden finden sich die Resultate der EQCM Messungen für BTA.

5.3.1. 1H-Benzotriazol

In Abb. (5.17) sind sowohl der zeitliche Verlauf der Stromstärke I als auch des Frequenzsignals ν_s für eine molare Konzentration an BTA dargestellt. Implizit ist, durch die bekannte Vorschubgeschwindigkeit von 1 mVs^{-1} , auch das angelegte Potential an der t-Achse ablesbar. Die Polarisationsmessungen wurden im Potentialbereich von -0.05 mV bis 0.9 mV (bezogen auf SCE) aufgenommen.

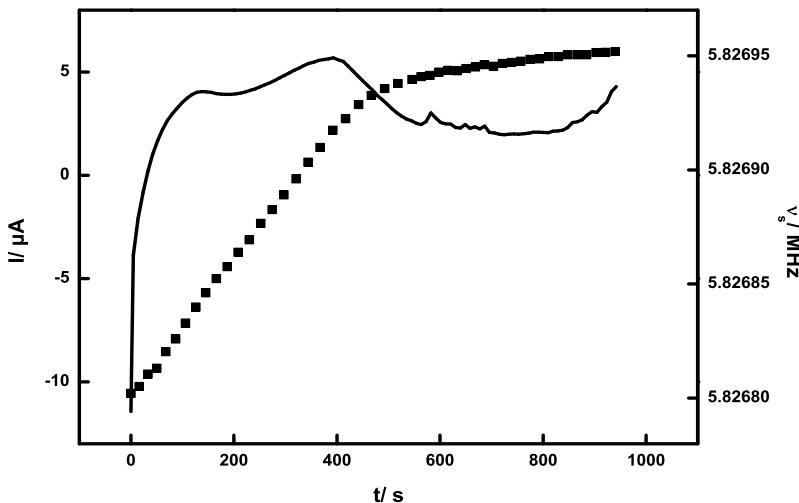


Abb. 5.17.: Frequenzverlauf ν_s (■) und Verlauf der Stromstärke I gegen die Zeit t für eine BTA Konzentration von $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (jeder 40. Punkt beim Frequenzverlauf ist dargestellt).

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Zeit bzw. zunehmenden Potential, die Serienresonanzfrequenz des Quarzes ansteigt, was einer Abnahme der Elektroden- bzw. Quarzmasse entspricht. Zusätzlich ist der bereits bekannte Effekt sichtbar, dass ein Korrosionsstrom, welcher der Oxidation des metallischen Kupfers entspricht fließt. Aus den Polarisationsmessungen wurde deutlich, dass dieser Strom geringer wird, je höher die molare Konzentration an BTA in der Lösung ist. Diese Tatsache führt zu der Annahme, dass die Massenabnahme mit zunehmender molarer Konzentration an BTA auch geringer werden sollte.

Dieser Effekt ist in Abb. (5.18) dargestellt [140]. Es ergibt sich auf diese Weise eine Methode, welche die Massenabnahme der Elektrode direkt sichtbar machen kann.

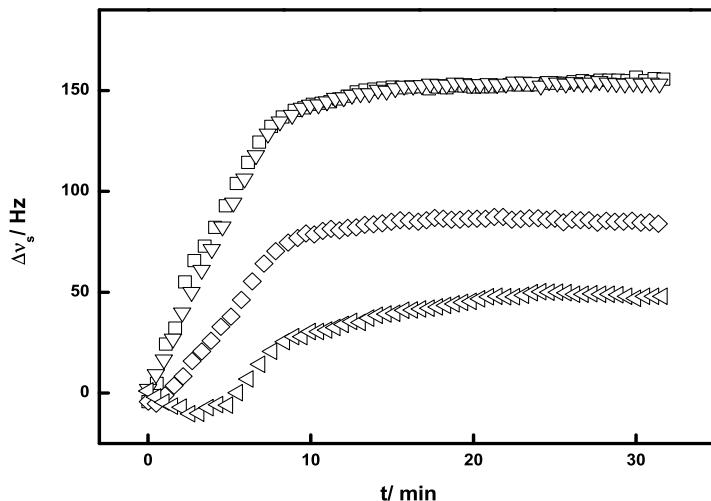


Abb. 5.18.: Frequenzänderungen $\Delta\nu_s$ gegen die Zeit t für verschiedene Konzentrationen c an BTA (jeder 70. Punkt ist dargestellt) (\square = Boratpuffer pH 10, $\triangledown = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\diamond = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\triangleleft = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Es ist ersichtlich, dass bei geringerer molarer Konzentration an BTA, bzw. bei völliger Abstinenz des Inhibitormoleküls, der Anstieg der Serienresonanzfrequenzänderung $\Delta\nu_s$ steiler ist als bei einer erhöhten molaren Konzentration an BTA. Außerdem wird deutlich, dass die Sättigung für höhere molare Konzentrationen an Inhibitor bei niedrigeren Werten einsetzt, als bei geringeren molaren Konzentrationen, bzw. ohne Zusatz eines Inhibitors.

Durch linearen Fit im Anstiegsbereich der Kurvenverläufe lässt sich die Steigung für die verschiedenen molaren Konzentrationen ermitteln, und unter Zuhilfenahme des Wertes aus der Quarz Kalibrierung, können wir einen Wert für die zeitliche Massenabnahme der Kupferoberflächen angeben (siehe Tab. (5.7)).

$c_{\text{BTA}} / \text{mol L}^{-1}$	$\Delta\nu_s / \text{Hz s}^{-1}$	$\Delta m / \text{ng s}^{-1}$
Puffer	0.31	-1.24
1.0×10^{-5}	0.30	-1.20
2.5×10^{-5}	0.18	-0.72
5.0×10^{-5}	0.14	-0.56

Tab. 5.7.: Einfluss der BTA Konzentration c_{BTA} auf die zeitliche Frequenzänderung (Massenänderung) $\Delta\nu_s / \Delta t$ ($\Delta m / \Delta t$) im EQCM Experiment.

Desweiteren kann man aus den Kurvenverläufen der unterschiedlichen molaren Konzentrationen an BTA auch den Wert der Sättigung ablesen. Die Sättigung wird erreicht, sobald kein ungeschütztes Kupfer mehr zur Verfügung steht. Analog lässt sich auch hierfür, mit dem bekannten Wert aus der Quarz Kalibrierung ein Wert für den erzielten Massenverlust angeben (siehe Tab. 5.8). Es wurde jeweils der Wert der Frequenzänderung nach 30 Minuten $\Delta\nu_s^{30}$ herangezogen.

$c_{\text{BTA}} / \text{mol L}^{-1}$	$\Delta\nu_s^{30} / \text{Hz}$	$\Delta m / \text{ng}$
Puffer	157	-628
1.0×10^{-5}	153	-612
2.5×10^{-5}	85	-340
5.0×10^{-5}	48	-192

Tab. 5.8.: Einfluss der BTA Konzentration c_{BTA} auf die Sättigung der Frequenzänderung (Massenänderung) $\Delta\nu_s^{30}$ (Δm) im EQCM Experiment.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Adsorptionsvorgänge von organischen Molekülen auf Kupferoberflächen zu untersuchen, und zu bewerten. Dabei lag das Augenmerk auf dünnen, möglichst monomolekularen Schichten, welche reversibel an die Oberfläche aufgebracht werden.

Außerdem sollte mit der (E)QCM eine neue Messmethode etabliert und getestet werden.

Das Phänomen der Adsorption wurde zunächst näher erläutert, und auch einige technische Anwendungen hierfür aufgezeigt. Adsorptionsisothermen erwiesen sich als hervorragendes Instrument, um die Stärke der Adsorption des jeweiligen organischen Moleküls bzw. Polymers zu ermitteln.

Aus der Vielzahl an evaluierten organischen Inhibitoren wurde zunächst auf Benzotriazol, als eines der häufigst untersuchten Moleküle zurückgegriffen. Als sinnvolle Untersuchungsmethode wurden Polarisationsmessungen gewählt.

Das Polymer PVI wurde ausgewählt, da es eine höhere thermische Stabilität besitzt, im Vergleich zu BTA.

Es zeigte sich, dass die in der Arbeitsgruppe entwickelte fis-QCM eingesetzt werden konnte, um die Adsorptionsvorgänge auf kupferbeschichteten Goldquarzen sichtbar zu machen. Durch den Bau einer neuen Messzelle, kombiniert mit der hohen Temperaturstabilität konnten diese Vorgänge, welche auf Änderungen der Frequenz im Bereich von nur 1 - 50 Hz beruhen, beobachtet werden. In Tab. 6.1 sind übliche Frequenzänderungen, aus bisherigen Anwendungen dieser QCM aufgelistet.

Untersuchung	$\Delta\nu_s / \text{Hz}$
Metallabscheidung	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$
Elektropolymerisation von Anilin	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^4$
Al Korrosionsstudien	$1 \times 10^3 - 5 \times 10^3$
Bestimmung von Löslichkeiten	100 – 200
Adsorption	1 – 50

Tab. 6.1.: Frequenzänderungen bei Untersuchungen mit der fis-QCM.

Durch die Tatsache, dass es gelungen war, Adsorptionsvorgänge von organischen Molekülen bzw. Polymeren mithilfe der fis-QCM zu visualisieren, war es auch möglich die erhaltenen, kinetischen Kurven auszuwerten und zu analysieren. Es gelang, sowohl die Adsorption von BTA, als auch die Adsorption von PVI auf den kupferbeschichteten Goldquarzen mithilfe der Langmuir Routine zu fitten und folglich energetische Aussagen aus den kinetischen Experimenten zu gewinnen.

Für die Adsorption von Benzotriazol, konnte der ermittelte Wert für die freie Gibbs'sche Energie der Adsorption ΔG_{ads} mit Werten aus der Literatur, welche auf anderen Untersuchungsmethoden beruhten, verglichen werden. Auch mit den Werten aus den durchgeführten Polarisationsmessungen konnte ein Vergleich stattfinden. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung dieser Werte (siehe Tab. 6.2).

Untersuchung	$\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Literatur	- 35.4
Polarisation	-33 ± 2
QCM	-39 ± 4

Tab. 6.2.: Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für BTA mit der Literatur.

Für PVI wurde durch die kinetischen Aufnahmen mit der fis-QCM ein bisher einmaliger Wert für die freie Gibbs'sche Energie der Adsorption ΔG_{ads} zur Lite-

ratur hinzugefügt. Folglich konnte kein Vergleich des Ergebnisses mit der Literatur stattfinden.

Untersuchung	$\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Polarisation	-13 ± 1
QCM	-24 ± 1

Tab. 6.3.: Erhaltenen Ergebnisse für PVI.

Die große Abweichung der beiden Werte für PVI (siehe Tab. 6.3) ist auf das aus der Literatur bekannte Phänomen zurückzuführen, dass Polymere zu keiner vollständigen Bedeckung der Oberfläche neigen. Dieser Fakt wirkt sich bei den Polarisationsmessungen, bei der Berechnung der freien Gibbs'schen Energie der Adsorption deutlich aus.

Anhang

A. 1H-Benzotriazol

A.1. ^1H -NMR Spektroskopie

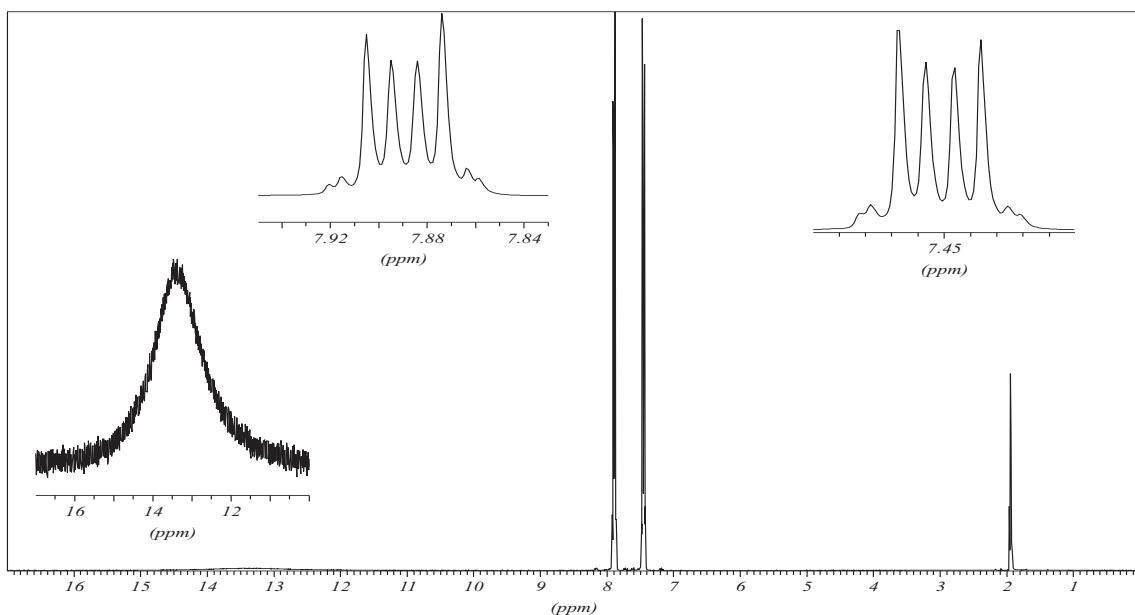
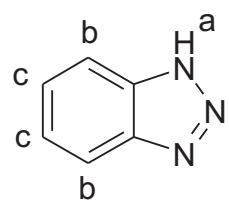


Abb. A.1.: ^1H -NMR Spektrum von BTA.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
13.36	—	1	a
7.89	Dublett vom Dublett	1	b
7.45	Dublett vom Dublett	—	c
1.94	Quintett	—	Lösungsmittel

Tab. A.1.: Ergebnis der ^1H -NMR Spektroskopie von BTA.



Es konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden¹. Der angegebene Reinheitsgrad kann somit nicht widerlegt werden.

A.2. Thermogravimetrische Analyse

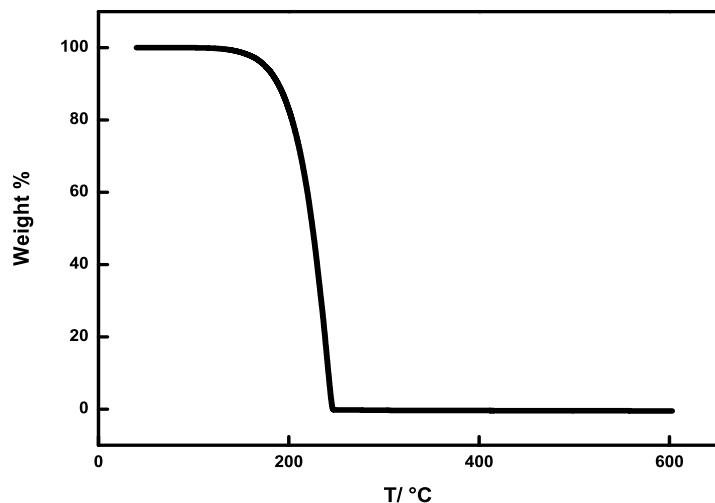


Abb. A.2.: TGA von BTA.

¹Verunreinigungen unter 1 % können nicht detektiert werden lt. Zentraler Analytik/ NMR-Abteilung.

B. Poly-(N-vinylimidazol)

B.1. Thermogravimetrische Analyse

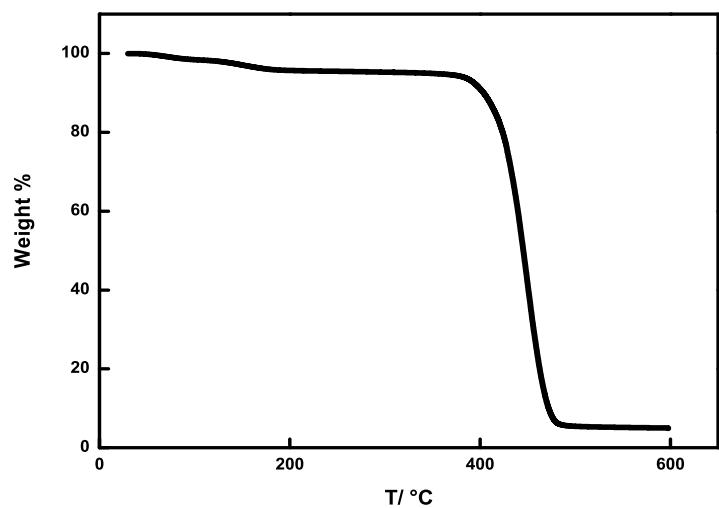


Abb. B.1.: TGA von PVI.

C. Lösung der Differentialgleichung

Es soll gezeigt werden, dass die Differentialgleichung

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{ads}(1 - \Theta)c - k_{des}\Theta \quad (\text{C.1})$$

durch folgenden Ausdruck tatsächlich gelöst werden kann:

$$\Theta(t) = \frac{c}{c + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} [1 - \exp(-(k_{ads}c + k_{des})t)] \quad (\text{C.2})$$

Bzw. durch nachstehenden Ausdruck mit den Parametern K_1 und k_{obs} .

$$\Theta(t) = K_1[1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad (\text{C.3})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\Theta}{dt} &= K_1 k_{obs} \exp(-k_{obs} t) \\
&= K_1 k_{obs} \exp(-k_{obs} t) - K_1 k_{obs} + K_1 k_{obs} \\
&= -k_{obs} [-K_1 \exp(-k_{obs} t) + K_1 - K_1] \\
&= -k_{obs} [\Theta - K_1] \\
&= -k_{obs} \Theta + K_1 k_{obs} \\
&= -k_{obs} \Theta + \frac{c}{c + \frac{k_{des}}{k_{ads}}} (k_{ads} c + k_{des}) \\
&= -k_{obs} \Theta + \frac{c^2 k_{ads}}{\frac{ck_{ads} + k_{des}}{k_{ads}}} + \frac{c k_{des}}{\frac{ck_{ads} + k_{des}}{k_{ads}}} \\
&= -k_{obs} \Theta + \frac{c^2 k_{ads}^2 + c k_{ads} k_{des}}{c k_{ads} + k_{des}} \\
&= -k_{obs} \Theta + \frac{c k_{ads} [c k_{ads} + k_{des}]}{c k_{ads} + k_{des}} \\
&= -k_{obs} \Theta + c k_{ads} \\
&= -c k_{ads} \Theta - k_{des} \Theta + c k_{ads} \\
&= k_{ads} (1 - \Theta) c - k_{des} \Theta
\end{aligned} \tag{C.4}$$

D. Oberflächen der Quarzsubstrate

D.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Untersuchung der Goldquarzoberfläche mit dem AFM wurde eine mittlere Rautiefe von 879 nm (siehe Abb. D.1).

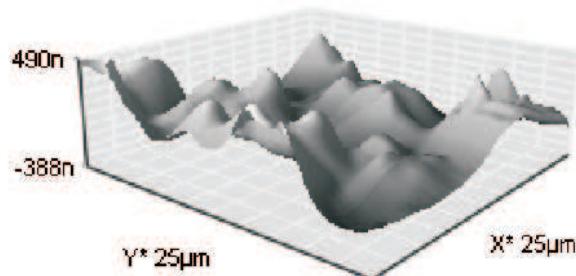


Abb. D.1.: Aufnahme der Oberfläche eines Goldquarzes mithilfe des Rasterkraftmikroskops.

D.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In Abb. D.2 ist die Aufnahme einer Goldquarzoberfläche mit dem REM zu sehen. Aus der AFM Messung wurde ersichtlich, dass es sich hierbei um eine mittlere Rautiefe von 879 nm handelt.

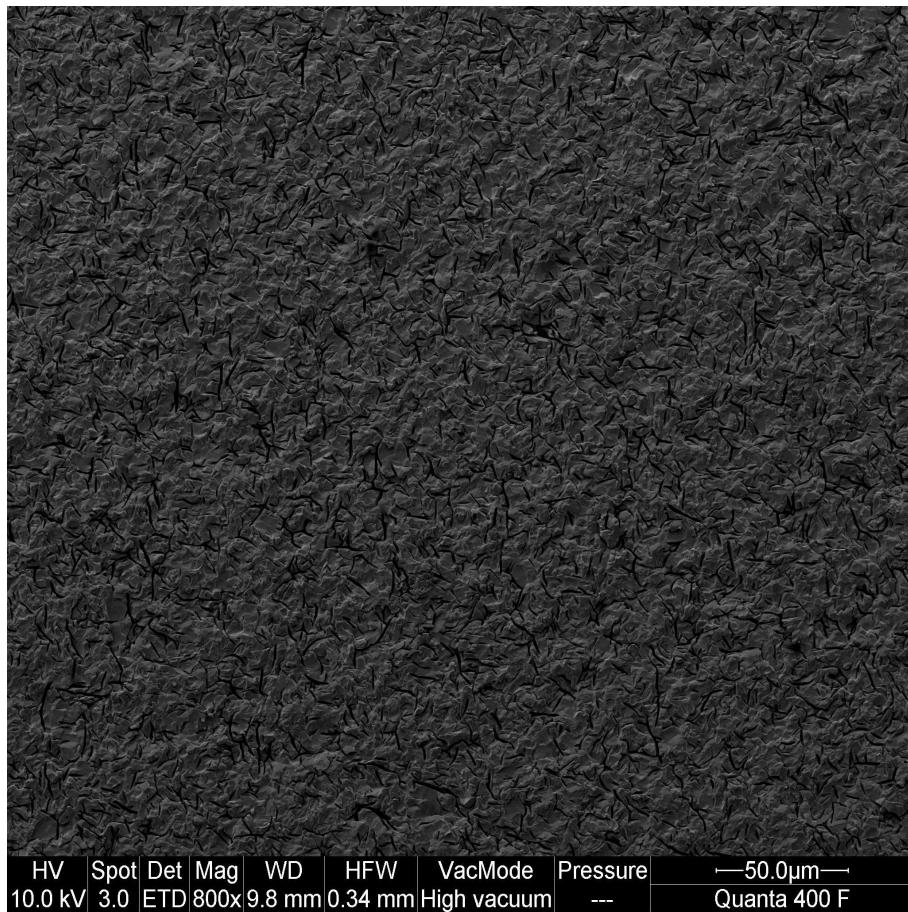


Abb. D.2.: Aufnahme der Oberfläche eines Goldquarzes mithilfe des Rasterelektronenmikroskops.

In Abb. D.3 ist die Aufnahme einer mit Kupfer beschichteten, Goldquarzoberfläche mit dem REM zu sehen. Die Aufnahme zeigt im Vergleich zu der Aufnahme des unbeschichteten Goldquarz nahezu keinen Unterschied. Es ist davon auszugehen, dass die Rautiefe durch die Abscheidung nicht vergrößert wurde.

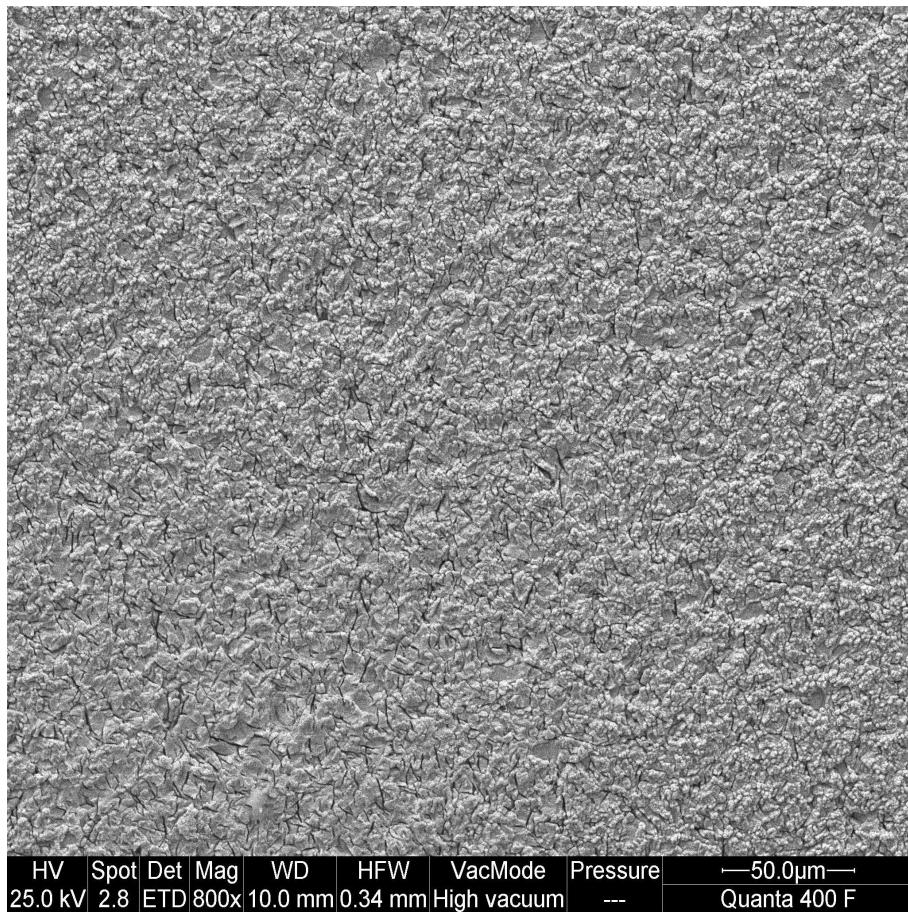


Abb. D.3.: Aufnahme der Oberfläche eines kupferbeschichteten Goldquarzes mithilfe des Rasterelektronenmikroskops.

E. Fehlerrechnung

Fehler s_K für K aus den Polarisationskurven:

$$K = \frac{1}{\bar{K}} \quad (\text{E.1})$$

$$s_K = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial \bar{K}}\right)^2 s_{\bar{K}}^2} = \frac{s_{\bar{K}}}{\bar{K}^2} \quad (\text{E.2})$$

Mit $s_{\bar{K}}$ als Fehler von \bar{K} .

Fehler s_K für K aus den QCM Messungen:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (\text{E.3})$$

$$s_K = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial k_{ads}}\right)^2 s_{k_{ads}}^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial k_{des}}\right)^2 s_{k_{des}}^2} = \sqrt{\frac{s_{k_{ads}}^2}{k_{des}^2} + \frac{s_{k_{des}}^2 k_{ads}^2}{k_{des}^4}} \quad (\text{E.4})$$

Mit $s_{k_{ads}}$ und $s_{k_{des}}$ als Fehler für k_{ads} und k_{des} .

Fehler $s_{\Delta G_{ads}}$ für ΔG_{ads} mit dem jeweiligen Fehler s_K für K , entweder aus Polarisationskurven, oder den QCM Messungen, und dem Fehler s_T für T :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K) \quad (\text{E.5})$$

$$s_{\Delta G_{ads}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta G_{ads}}{\partial K}\right)^2 s_K^2 + \left(\frac{\partial \Delta G_{ads}}{\partial T}\right)^2 s_T^2} = \sqrt{\frac{R^2 T^2}{K^2} s_K^2 + R^2 s_T^2 (\ln(K))^2} \quad (\text{E.6})$$

Abbildungsverzeichnis

2.1.	1H-Benzotriazol.	21
2.2.	Poly-(N-vinylimidazol).	22
3.1.	Verlauf einer chemischen Reaktion.	32
3.2.	Schematische Darstellung einer Redoxreaktion.	33
3.3.	Graphische Darstellung der Butler-Volmer Gleichung.	35
3.4.	Graphische Darstellung einer Auswertung nach Tafel; $j_0 = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $z = 1$ und $\alpha = 0.5$.	38
3.5.	Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses.	40
3.6.	Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Langmuir für $K = 2$.	46
3.7.	Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat.	46
3.8.	Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Freundlich; $\alpha = 0.2$ und $\beta = 2$.	48
3.9.	Allgemeiner Verlauf einer Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Em- mett und Teller (BET) mit $K_{\text{BET}} = 50$.	49
3.10.	Vinyltriethoxysilan.	50
3.11.	Fuchsin.	51
3.12.	Cetylpyridiniumchlorid.	52
3.13.	Pourbaix Diagramm von Wasser.	61
3.14.	Pourbaix Diagramm von Kupfer im wässrigen Medium.	65
3.15.	Pourbaix Diagramm von Kupfer im wässrig-alkalischen Medium.	67
3.16.	Azol.	70

3.17. Tetrazol	71
3.18. 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol.	71
3.19. Natriumsalz von 5-Mercapto-1-methyl-tetrazol.	71
3.20. Natriumsalz von 5-Mercapto-1-acetato-tetrazol.	71
3.21. 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol.	71
3.22. 5-Phenyl-tetrazol.	72
3.23. 5-Amino-tetrazol.	72
3.24. 1-Phenyl-tetrazol.	72
3.25. 2-Amino-5-ethylthio-thiadiazol.	73
3.26. 2-Amino-5-ethyl-thiadiazole.	73
3.27. 5-Phenyl-triazole-3-thiol.	73
3.28. Koordination von BTA an Kupfer.	74
3.29. Imidazol.	75
3.30. Benzimidazol.	75
3.31. Mercaptobenzimidazol.	75
3.32. Mercaptobenzothiazol.	75
3.33. Amin.	76
3.34. N-Phenyl-1,4-phenylenediamin.	76
3.35. Cystein.	77
3.36. Tryptophan.	77
3.37. Thiol.	77
3.38. 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (Bismuthiol).	78
3.39. Thiophenol.	78
3.40. 2-Aminothiophenol.	79
3.41. 3-Aminothiophenol.	79
3.42. 4-Aminothiophenol.	79
3.43. 4-Acetamidothiophenol.	79
3.44. 4-Fluorothiophenol.	80
3.45. 4-Methylthiophenol.	80
3.46. 4-Isopropylthiophenol.	80

3.47. Tetrahydrocannabinol (THC).	81
3.48. 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid.	82
3.49. 1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid.	82
3.50. Polyanilin.	83
3.51. Poly(ortho-methoxyanilin).	83
3.52. Polybenzimidazol.	84
4.1. Potentialverlauf bei der Polarisationsmessung	86
4.2. Schnitte durch einen Quarz (mit Erlaubnis entnommen aus [122]).	89
4.3. Dickenscherschwingung eines α - Quarzes im AT-Schnitt	90
4.4. Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes nach Butterworth und van Dyke. .	93
5.1. Schematische Darstellung der Polarisationsmesszelle.	100
5.2. Spannungsfenster des Boratpuffers.	101
5.3. Polarisationsmessungen für verschiedene Konzentrationen an BTA.	102
5.4. Auswertung der Polarisationskurven von BTA.	103
5.5. Ausgleichsgerade der Auftragung $\frac{c}{\Theta}$ gegen c.	104
5.6. Polarisationsmessungen für verschiedene Massenanteile an PVI.	105
5.7. Auswertung der Polarisationskurven von PVI.	106
5.8. Ausgleichsgerade der Auftragung $\frac{w}{\Theta}$ gegen w.	107
5.9. QCM-Messzelle	109
5.10. Kalibrierung des verwendeten Goldquarzes.	110
5.11. QCM Messungen mit $c_{BTA} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	111
5.12. QCM Messungen mit verschiedenen Konzentrationen an BTA.	112
5.13. Ausgleichsgerade für die Auftragung von k_{obs} gegen c.	113
5.14. QCM Messung mit PVI.	114
5.15. QCM Messungen mit verschiedenen Konzentrationen an PVI.	115
5.16. Ausgleichsgerade für die Auftragung von k_{obs} gegen w.	116
5.17. Frequenzverlauf ν_s und Verlauf der Stromstärke I (durchgezogene Linie) gegen die Zeit t.	118

5.18. Frequenzänderungen $\Delta\nu_s$ gegen die Zeit t für verschiedene Konzentrationen c an BTA.	119
A.1. ^1H -NMR Spektrum von BTA.	125
A.2. TGA von BTA.	126
B.1. TGA von PVI.	127
D.1. Aufnahme der Oberfläche eines Goldquarzes mithilfe des Rasterkraftmikroskops.	130
D.2. Aufnahme der Oberfläche eines Goldquarzes mithilfe des Rasterelektronenmikroskops.	131
D.3. Aufnahme der Oberfläche eines kupferbeschichteten Goldquarzes mithilfe des Rasterelektronenmikroskops.	132

Tabellenverzeichnis

1.1. Physikalische Eigenschaften von Kupfer.	19
3.1. Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode.	30
3.2. Thermodynamische Daten für Wasserstoff H ₂ , Sauerstoff O ₂ und Wasser H ₂ O [19].	61
3.3. Thermodynamische Daten für verschiedene Kupfer Spezies zur Erstellung eines Pourbaix Diagramms.	62
3.4. Thermodynamische Daten für verschiedene alkalische Kupfer Spezies zur Erstellung eines Pourbaix Diagramms.	66
5.1. Oberflächenbedeckungsgrade Θ und Stromdichten j mit zugehörigem Potential U (OCP) für verschiedene Konzentrationen c an BTA. . . .	103
5.2. Oberflächenbedeckungsgrade Θ und Stromdichten j mit zugehörigem Potential U (OCP) für verschiedene Massenanteile w an PVI. . . .	106
5.3. Ergebnisse des Fits nach Langmuir für k_{obs} für verschiedene Konzentrationen c an BTA.	113
5.4. Ergebnisse der QCM Messungen von BTA.	113
5.5. Ergebnisse des Fits nach Langmuir für k_{obs} für verschiedene Massenanteile w an PVI.	116
5.6. Ergebnisse der QCM Messungen von PVI.	116
5.7. Einfluss der BTA Konzentration c_{BTA} auf die zeitliche Frequenzänderung (Massenänderung) $\Delta\nu_s/\Delta t$ ($\Delta m/\Delta t$) im EQCM Experiment.	120

Literaturverzeichnis

- [1] H. M. Ho, W. Lam, S. Stoukatch, P. Ratchev, C. J. Vath III, and E. Beyne, *Microelectronics Reliability*, **43**, 913 (2003).
- [2] C. M. Whelan, M. Kinsella, H. M. Ho, and K. Maex, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, B33 (2004).
- [3] D. Romm, B. Lange, and D. Abbott, *Texas Instrument Application Report SZZA026* (2001).
- [4] N. Wiberg, E. Wiberg, and A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin (2007).
- [5] E. Riedl and C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyten (2007).
- [6] F. P. Eng and H. Ishida, *Journal of Materials Science*, **21**, 1561 (1986).
- [7] F. Wudy, M. Multerer, C. Stock, G. Schmeer, and H. J. Gores, *Electrochimica Acta*, **53**, 6568 (2008).
- [8] F. Wudy, Ph.D. thesis, Universität Regensburg (2009).
- [9] F. Wudy, C. Stock, and H. J. Gores, in J. Garche, C. K. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, and B. Scrosati (editors), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 660–672, Elsevier (2009).
- [10] F. Wudy, T. Schedlbauer, C. Stock, and H. J. Gores, *Acta Chimica Slovenica*, **56**, 65 (2009).
- [11] D. J. Moosbauer, Ph.D. thesis (2011).

- [12] S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, C. Schreiner, F. Wudy, R. Schmitz, R. Schmitz, P. Isken, C. Dippel, R. Müller, et al., *Journal of Power Sources*, **196**, 1417 (2011).
- [13] A. Bund, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, 182 (2004).
- [14] A. Bund and E. Zschippang, *ECS Transactions*, **3**, 253 (2007).
- [15] A. Richter, A. Bund, M. Keller, and K.-F. Arndt, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**, 579 (2004).
- [16] C. Stock, D. Moosbauer, S. Zugmann, T. Simbeck, M. Amereller, and H. J. Gores, *Chemical Communications*, **47**, 6984 (2011).
- [17] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim (5. Edition, 2004).
- [18] P. W. Atkins and J. De Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim (4. Edition, 2006).
- [19] W. Vielstich and C. Hamann, *Elektrochemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA (4. Edition, 2005).
- [20] D. Talbot and J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press LLC (1998).
- [21] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2004).
- [22] H. J. Gores, *Praktikum Physikalische Chemie Universität Regensburg* (2004).
- [23] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim (Volume 1, 1998).
- [24] J. Tafel, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **50**, 641 (1905).
- [25] J. Tafel and K. Naumann, *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, **50**, 713 (1905).

- [26] W. Kunz, *Vertiefungspraktikum Physikalische Chemie Universität Regensburg* (2007).
- [27] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- and Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1. Edition, 1994).
- [28] C. R. T. Tarley, F. N. Andrade, H. de Santana, D. A. M. Zaia, L. A. Beijo, and M. G. Segatelli, *Reactive and Functional Polymers*, **72**, 83 (2012).
- [29] R. Zhang and P. Somasundaran, *Advances in colloid and interface science*, **123**, 213 (2006).
- [30] R. Zhang, C. Liu, and P. Somasundaran, *Journal of colloid and interface science*, **310**, 377 (2007).
- [31] D. Voet, J. G. Voet, and C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- [32] J. M. Berg, L. Stryer, and J. L. Tymoczko, *Stryer Biochemie*, Springer Spektrum (2013).
- [33] H. Bubert and H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2002).
- [34] G. Xue, Q. Dai, and S. Jiang, *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 2393 (1988).
- [35] P. Kambhampati, C. M. Child, M. C. Foster, and A. Campiona, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5013 (1998).
- [36] M. Moskovits, *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**, 485 (2005).
- [37] C. J. Hicks, *Spring 2001 MSU CEM 924* (2001).
- [38] M. Moskovits, *Reviews of Modern Physics*, **57**, 783 (1985).
- [39] M. L. Lewis, L. Ledung, and K. T. Carron, *Langmuir*, **9**, 186 (1993).

- [40] G. Xue, J. Dong, and W. Peiyi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **30**, 1097 (2003).
- [41] M. Oertel, P. Kluesener, M. Kempken, and A. Benninghoven, *Applied Surface Science*, **37**, 135 (1989).
- [42] M. Levin, P. Wiklund, and H. Arwin, *Applied Surface Science*, **254**, 1528 (2007).
- [43] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **38**, 2221 (1916).
- [44] I. Langmuir, *Physical Review*, **8**, 149 (1916).
- [45] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society*, **39**, 1848 (1917).
- [46] M. M. Antonijevic, S. M. Milic, and M. B. Petrovic, *Corrosion Science*, **51**, 1228 (2009).
- [47] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, and M. G. Hosseini, *Applied Surface Science*, **252**, 2949 (2006).
- [48] D. S. Karpovich and G. J. Blanchard, *Langmuir*, **10**, 3315 (1994).
- [49] Q.-Q. Liao, Z.-W. Yue, D. Yang, Z.-H. Wang, Z.-H. Li, H.-H. Ge, and Y.-J. Li, *Thin Solid Films*, **519**, 6492 (2011).
- [50] H. Freundlich and H. S. Hatfield, *Colloid and capillary chemistry*, Methuen And Co. Ltd; London (1926).
- [51] H. Freundlich and W. Heller, *Journal of the American Chemical Society*, **61**, 2228 (1939).
- [52] H. Otmačić and E. Stupnišek-Lisac, *Electrochimica Acta*, **48**, 985 (2003).
- [53] R. Gašparac, C. Martin, and E. Stupnišek-Lisac, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 548 (2000).

- [54] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309 (1938).
- [55] M. A. Petrunin, L. B. Maksaeva, T. A. Yurasova, E. V. Terekhova, V. A. Kotenev, E. N. Kablov, and A. Y. Tsivadze, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **48**, 656 (2012).
- [56] A. Frumkin, *Philosophical Magazine Series 6*, **40**, 363 (1920).
- [57] A. Frumkin, *Philosophical Magazine Series 6*, **40**, 375 (1920).
- [58] L. Valek and S. Martinez, *Materials Letters*, **61**, 148 (2007).
- [59] J. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. Polo, and S. Miguel, *Corrosion Science*, **45**, 427 (2003).
- [60] M. Temkin and V. Pyzhev, *Acta physiochim. URSS*, **12**, 217 (1940).
- [61] A. Khamis, M. Saleh, and M. Awad, *Corrosion Science*, **66**, 343 (2013).
- [62] H. A. Rahman, A. Moustafa, and M. Awad, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 1266 (2012).
- [63] L. L. Shreir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, *Corrosion Volume 1 Metal/Environment Reactions*, Butterworth-Heinemann (3. Edition, 1994).
- [64] L. L. Shreir, R. A. Jarman, and G. T. Burstein, *Corrosion Volume 2 Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann (3. Edition, 1994).
- [65] M. J. N. Pourbaix, *Thermodynamics of dilute aqueous solutions.*, Edward Arnold and Co., London (1949).
- [66] A. J. Bard and M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry: Corrosion and Oxide Films*, Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA (Volume 4, 2003).
- [67] B. Beverskog and I. Puigdomenech, *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, 3476 (1997).

- [68] B. Wessling and S. Schroeder, *Elektronika*, **42**, 46 (2001).
- [69] D. E. Walsh, G. Milad, and D. Gudeczauskas, *Metal finishing*, **101**, 25 (2003).
- [70] O. Kurtz, J. Barthelmes, M. Danker, and R. Ruether, *Galvanotechnik*, **11**, 2694 (2008).
- [71] H. Witteler, *Galvanotechnik*, **98(8)**, 1847 (2007).
- [72] M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, *International Journal of Electrochemical Science*, **3**, 1 (2008).
- [73] A. I. Muñoz, J. G. Antón, J. L. Guiñón, and V. P. Herranz, *Electrochimica Acta*, **50**, 957 (2004).
- [74] F. Zucchi, G. Trabanielli, and M. Fonsati, *Corrosion Science*, **38**, 2019 (1996).
- [75] G. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, and E. Kálmán, *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 1861 (2001).
- [76] E. M. Sherif and S.-M. Park, *Electrochimica Acta*, **51**, 6556 (2006).
- [77] E. Sherif and S.-M. Park, *Corrosion Science*, **48**, 4065 (2006).
- [78] E. M. Sherif, *Applied Surface Science*, **252**, 8615 (2006).
- [79] E. M. Sherif, A. M. Shamy, M. Ramla, and A. Nazhawy, *Materials Chemistry and Physics*, **102**, 231 (2007).
- [80] G.-D. Zhou, H. Shao, and B. H. Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **421**, 129 (1997).
- [81] Y.-Z. Hao, M.-Z. Yang, C. Yu, S.-M. Cai, and G.-D. Zhou, *Thin Solid Films*, **347**, 289 (1999).
- [82] E. Guilminot, J.-J. Rameau, F. Dalard, C. Degryny, and X. Hiron, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 21 (2000).
- [83] R. Subramanian and V. Lakshminaravanan, *Corrosion Science*, **44**, 535 (2002).

- [84] R. F. V. Vilamil, G. G. O. Cordeiro, J. Matos, E. Elia, and S. M. L. Agostinho, *Materials chemistry and physics*, **78**, 448 (2002).
- [85] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, and G.-D. Zhou, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 361 (2003).
- [86] J. Bartley, N. Huynh, S. E. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, and D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, **45**, 81 (2003).
- [87] P. Yu, D.-M. Liao, Y.-B. Luo, and Z.-G. Chen, *Corrosion*, **59**, 314 (2003).
- [88] D. Zhang, L. Gao, and G. Zhou, *Corrosion Science*, **46**, 3031 (2004).
- [89] S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, and A. Koc, *Materials chemistry and physics*, **93**, 41 (2005).
- [90] A. M. Abdullah, F. M. Al-Kharafi, and B. G. Ateya, *Scripta Materialia*, **54**, 1673 (2006).
- [91] H. Ishida and R. Johnson, *Corrosion Science*, **26**, 657 (1986).
- [92] M. Mihit, R. Salghi, S. El Issami, L. Bazzi, B. Hammouti, E. A. Addi, and S. Kertit, *Pigment & Resin Technology*, **35**, 151 (2006).
- [93] M. Finsgar and I. Milosev, *Corrosion Science*, **52**, 2737 (2010).
- [94] E. Stupnisek-Lisac, A. Brnada, and A. D. Mance, *Corrosion Science*, **42**, 243 (2000).
- [95] E. Sherif and S.-M. Park, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, B428 (2005).
- [96] E. M. Sherif and S.-M. Park, *Electrochimica Acta*, **51**, 4665 (2006).
- [97] J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, and E. Elia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **570**, 91 (2004).
- [98] G. Moretti and F. Guidi, *Corrosion Science*, **44**, 1995 (2002).

- [99] M. Schwind, S. Hosseinpour, C. M. Johnson, C. Langhammer, I. Zoric, C. Leygraf, and B. Kasemo, *Langmuir*, **29**, 7151 (2013).
- [100] G. K. Jennings, J. C. Munro, T.-H. Yong, and P. E. Laibinis, *Langmuir*, **14**, 6130 (1998).
- [101] J. B. Schlenoff, M. Li, and H. Ly, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 12528 (1995).
- [102] H. Baeza, M. Guzman, P. Ortega, and L. Vera, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **48**, 23 (2003).
- [103] Y. S. Tan, M. P. Srinivasan, S. O. Pehkonen, and S. Y. M. Chooi, *Corrosion Science*, **48**, 840 (2006).
- [104] F. Sinapi, I. Lejeune, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta*, **52**, 5182 (2007).
- [105] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, Z. Petrovic, and D. Posavec, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, C138 (2007).
- [106] M. B. P. Mihajlović and M. M. Antonijević, *International Journal of Electrochemical Science*, **10**, 1027 (2015).
- [107] B. Abd-El-Nabey, A. Abdel-Gaber, M. E. S. Ali, E. Khamis, and S. El-Housseiny, *International Journal of Electrochemical Science*, **8**, 5851 (2013).
- [108] M. Scendo and J. Uznanska, *International Journal of Corrosion*, **2011** (2011).
- [109] M. Scendo and J. Uznanska, *International Journal of Corrosion*, **2011** (2011).
- [110] S. Umoren, *The Open Corrosion Journal*, **2**, 175 (2009).
- [111] S. de Souza, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 7574 (2007).
- [112] K. Carron, M. Lewis, J. Dong, J. Ding, G. Xue, and Y. Chen, *Journal of Materials Science*, **28**, 4099 (1993).

- [113] S. Guo, G. Xue, and Y. Qian, *Applied Surface Science*, **84**, 351 (1995).
- [114] R. Vera, R. Schrebler, P. Cury, R. Del Rio, and H. Romero, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, 519 (2007).
- [115] G. Xue, Y. Lu, and G. Shi, *Applied Surface Science*, **74**, 37 (1994).
- [116] S. M. Milic, M. M. Antonijevic, S. M. Serbula, and G. D. Bogdanovic, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **43**, 30 (2008).
- [117] A. Lalitha, S. Ramesh, and S. Rajeswari, *Electrochimica Acta*, **51**, 47 (2005).
- [118] Y. Hong, D. Roy, and S. V. Babu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, G297 (2005).
- [119] P. Liu, X. Fang, Y. Tang, C. Sun, and C. Yao, *Materials Sciences and Applications*, **2**, 1268 (2011).
- [120] J. Curie and P. Curie, *Comptes Rendus*, **91**, 294 (1880).
- [121] K. Doblhofer and K. G. Weil, *Bunsen Magazin*, **9**, 162 (2007).
- [122] C. Stock, Ph.D. thesis (2012).
- [123] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik*, **155**, 206 (1959).
- [124] P. A. Tipler, G. Mosca, and D. Pelte, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, Elsevier, Spektrum, Akad. Verlag (2004).
- [125] C. Gerthsen and D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer DE (2010).
- [126] G. V. Samsonov, *The oxide handbook*, Plenum (1982).
- [127] K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Analytica Chimica Acta*, **175**, 99 (1985).
- [128] S. Butterworth, *Proceedings of the Physical Society of London*, **27**, 410 (1914).
- [129] K. Van Dyke, *Radio Engineers, Proceedings of the Institute of*, **16**, 742 (1928).

- [130] F. Eichelbaum, R. Borngräber, J. Schröder, R. Lucklum, and P. Hauptmann, *Review of scientific instruments*, **70**, 2537 (1999).
- [131] W. Hill and P. Horowitz, *Die hohe Schule der Elektronik, Tl. 1, Analogtechnik*, Elektor-Verlag (2002).
- [132] P. Horowitz and W. Hill, *Die Hohe Schule der Elektronik, Analogtechnik*, Elektor Verlag (2006).
- [133] S. J. Martin, V. E. Granstaff, and G. C. Frye, *Analytical Chemistry*, **63**, 2272 (1991).
- [134] I. E. Salama, B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, and D. I. Horsup, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **447**, 155 (2014).
- [135] G. T. Hefter and R. P. T. Tomkins, *The experimental determination of solubilities*, Wiley Ser. Solution Chem.Wiley, Chichester (2003).
- [136] C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, and P. J. Feeney, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **23**, 3 (1997).
- [137] K. Wagner, T. Friese, S. Schulz, and P. Ulbig, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **43**, 871 (1998).
- [138] K. Tasaki and S. J. Harris, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 8076 (2010).
- [139] N. R. N. Masdek and A. M. Alfantazi, *Journal Solid State Electrochemistry*, **18**, 1701 (2014).
- [140] J. Telegdi, A. Shaban, and E. Kalman, *Electrochimica Acta*, **45**, 3639 (2000).
- [141] A. R. Hillman, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 1647 (2011).
- [142] K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, and K. G. Weil, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, C657 (2003).
- [143] M. Finšgar, *Corrosion Science*, **77**, 350 (2013).

- [144] Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, and X. Guo, *Corrosion Science*, **65**, 214 (2012).
- [145] W. Qafsaoui, M. W. Kendig, H. Perrot, and H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, **87**, 348 (2013).
- [146] S. M. Milic and M. M. Antonijevic, *Corrosion Science*, **51**, 28 (2009).
- [147] R. Babic, M. Metikos-Hukovic, and M. Loncar, *Electrochimica Acta*, **44**, 2413 (1999).
- [148] E. M. Macchi, R. C. V. Piatti, and J. J. Podesta, *Revista tecnica de la Facultad de Ingenieria*, **16**, 101 (1993).
- [149] T. Simbeck, M. M. Hammer, S. Thomaier, C. Stock, E. Riedl, and H. J. Gores, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16**, 3467 (2012).
- [150] A. Öncül, K. Coban, E. Sezer, and B. F. Senkal, *Progress in Organic Coatings*, **71**, 167 (2011).
- [151] M. Fonsati, F. Zucchi, and G. Trabanelli, *Electrochimica Acta*, **44**, 311 (1998).
- [152] D. Jope, J. Sell, H. W. Pickering, and K. G. Weil, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 2170 (1995).
- [153] F. Al Kharafi, A. Abdullah, and B. Ateya, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, 1177 (2007).
- [154] T. Simbeck, S. Thomaier, C. Stock, E. Riedl, and H. J. Gores, *Electrochemistry Communications*, **13**, 803 (2011).

Publikationen, Poster, Vorträge, Forschungsaufenthalt

Publikationen

- T. Simbeck, M. M. Hammer, S. Thomaier, C. Stock, E. Riedl, H. J. Gores.
Kinetics of adsorption of poly (vinylimidazole)(PVI) onto copper surfaces investigated by quartz crystal microbalance studies.
Journal of Solid State Electrochemistry, 16(11), 3467-3472, 2012.
- T. Simbeck, S. Thomaier, C. Stock, E. Riedl, H. J. Gores.
Measurement of adsorption kinetics of benzotriazole on copper surfaces via impedance scanning quartz crystal microbalance studies.
Electrochemistry Communications, 13(8), 803-805, 2011.
- C. Stock, D. Moosbauer, S. Zugmann, T. Simbeck, M. Amereller, H. J. Gores.
A novel method for in situ measurement of solubility via impedance scanning quartz crystal microbalance studies.
Chemical Communications, 47(24), 6984-6986, 2011.
- H. G. Schweiger, P. Wachter, T. Simbeck, F. Wudy, S. Zugmann, H. J. Gores.
Multichannel Conductivity Measurement Equipment for Efficient Thermal and Conductive Characterization of Nonaqueous Electrolytes and Ionic Liquids for Lithium Ion Batteries.
Journal of Chemical and Engineering Data, 55(5), 1789-1793, 2010.

Poster

C. Stock, T. Simbeck, M. Petrovic, M. Antonijevic, S. Zugmann, H. J. Gores
Impedance scanning quartz crystal micro-balance studies. Study of adsorption kinetics at copper surfaces and solubility measurements of salts in ILs and solvents
Electrochemistry 2010: From microscopic understanding to global impact
13. - 15. September 2010 Ruhr-Universität Bochum (GDCH)

Vorträge

T. Simbeck, H. J. Gores
Measurement of adsorption kinetics of benzotriazole on copper surfaces via quartz crystal microbalance studies
Nanocoatings 2010, Dresden

T. Simbeck
Korrosionsschutz von Kupfer durch Adsorption von organischen Stoffen.
Arbeitsgruppenseminar, Universität Regensburg, 2010

T. Simbeck
Adsorption organischer Moleküle auf Kupferoberflächen.
Arbeitsgruppenseminar, Universität Regensburg, 2009

Forschungsaufenthalt

Bei:

Prof. Dr. Milan Antonijevic

Universität Belgrad

Technische Fakultät Bor

13. - 27. November 2010