

**Oberflächenanalytische Untersuchungen  
der elektronischen und chemischen Eigenschaften  
Ionischer Flüssigkeiten sowie  
deren Wechselwirkung mit Kupferspezies**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doctor rerum naturalium*

*(Dr. rer. nat.)*

vorgelegt dem Rat der  
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Ilmenau

von

**Dipl.-Ing. Angela Ulbrich**

geb. Keppler

Tag der Einreichung: 23.08.2013

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.06.2014

---

**Gutachter:**

- Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Krischok  
(Technische Universität Ilmenau)
- Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres  
(Technische Universität Clausthal)
- Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund  
(Technische Universität Ilmenau)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Einführung in die experimentellen Methoden</b>	<b>3</b>
2.1. Ionische Flüssigkeiten . . . . .	3
2.2. Physikalische Grundlagen und Einführung in die Messmethoden . . . .	10
2.2.1. Theorie der Photoemission . . . . .	10
2.2.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	14
2.2.3. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) . . . . .	17
2.2.4. Elektronenemission durch Wechselwirkung mit metastabilen Atomen . . . . .	17
2.2.5. Spektroskopie mit metastabilen Atomen (MIES) . . . . .	20
<b>3. Experimenteller Aufbau</b>	<b>23</b>
3.1. Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul . . . . .	23
3.2. MIES-Apparatur . . . . .	25
3.3. Anregungsquellen und Elektronendetektion . . . . .	26
3.3.1. Röntgenquellen . . . . .	26
3.3.2. UV-Quelle . . . . .	28
3.3.3. MIES-Quelle . . . . .	28
3.3.4. Hemispherische Elektronenenergieanalysatoren . . . . .	30
3.4. Quadrupolmassenspektrometer . . . . .	32
3.5. Proben und Probenpräparation . . . . .	33
<b>4. Elektronische Struktur von Ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>35</b>
4.1. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und einfachem Anion: [XMI <sub>m</sub> ]Cl . .	35
4.2. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und komplexem Anion: [XMI <sub>m</sub> ]Tf <sub>2</sub> N	49
4.3. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und variierendem Anion: [XMI <sub>m</sub> ]A .	60
4.4. Ionische Flüssigkeiten mit [Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup> Anion und variierendem Kation . . .	72

<b>5. Wechselwirkung von Kupferspezies mit Ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>79</b>
5.1. Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	80
5.2. Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	88
5.3. Kupfer aufgedampft auf [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	94
5.4. Kupfersalze gelöst in [BMIm]DCA . . . . .	98
<b>6. Einfluss von Röntgenstrahlung und Plasma auf Ionische Flüssigkeiten</b>	<b>103</b>
6.1. Einfluss von Röntgenstrahlung auf ILs am Beispiel von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . .	105
6.2. Röntgenstrahl-induzierte Degradation Ionischer Flüssigkeiten . . . . .	118
6.3. Einfluss von Plasmabehandlung auf Ionische Flüssigkeiten . . . . .	128
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>A. Abkürzungen von Ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>139</b>
<b>B. Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie durch quantitative XPS Analyse</b>	<b>142</b>
<b>C. Herkunft der Ionischen Flüssigkeiten</b>	<b>144</b>
<b>D. Abkürzungen und Symbole</b>	<b>146</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>171</b>
<b>Danksagung</b>	<b>177</b>
<b>Erklärung</b>	<b>179</b>



# 1. Einleitung und Motivation

Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, ILs) bilden eine neue Substanzklasse, die in den vergangenen Jahren in vielen Wissenschaftsgebieten enormes Interesse geweckt hat. Die teilweise ungewöhnliche Kombination von Eigenschaften, wie beispielsweise geringer Dampfdruck [1–3], chemische Stabilität [4], hohe Ionenleitfähigkeit [5], flüssiger Aggregatzustand über einen großen Temperaturbereich [6] und hohe Wärmekapazität [7], eröffnen in zahlreichen Forschungsfeldern die Erprobung neuer Ansatzmöglichkeiten und Strategiekonzepte. Die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen und Halbleitern [8], als Elektrolyte in Farbstoffsolarzellen [9], als „grüne“ Lösungsmittel [10], als Schmierstoffe [11] oder als neue Materialien in der Batterie- und Brennstoffzellenforschung [12, 13] zeigen einige Beispiele für die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten auf. Um das Potential der Ionischen Flüssigkeiten für die gewünschte Applikation zu erkennen, ist es notwendig, die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten zu erforschen. Hierbei ist die detaillierte Kenntnis über die geometrische und elektronische Struktur der betreffenden Flüssigkeit unumgänglich. Neben den Volumeneigenschaften sind vor allem die Grenzflächen- und Oberflächeneigenschaften von enormer Bedeutung, da hier häufig die für die Anwendung entscheidenden Prozesse ablaufen. Neben katalytischen Anwendungen sei hier auch auf die Herstellung von Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten über eine plasma-elektrochemische Abscheidung hingewiesen, wobei die genutzte Ionische Flüssigkeit und das Abscheidematerial großen Einfluss auf die Eigenschaften der resultierenden Nanopartikel haben [14]. Genaue Kenntnis muss deshalb einerseits über die Wechselwirkung von Atomen, Molekülen und Komplexen mit Ionischen Flüssigkeiten und andererseits über die Stabilität der Ionischen Flüssigkeiten gegenüber Prozessbedingungen und Umwelteinflüssen erlangt werden.

Eine Vielzahl von Analysemethoden der Oberflächenphysik bzw. -chemie, die eine Strukturaufklärung oder eine Analyse der Wechselwirkungen ermöglichen, sind nur unter Ultrahochvakuumbedingungen einsetzbar. Bisher war die Untersuchung von konventionellen Flüssigkeiten nur unter enormen technischen Anstrengungen mit UHV-

basierenden Methoden möglich. Aufgrund des geringen Dampfdrucks der Ionischen Flüssigkeiten ist jedoch erstmalig eine große Anzahl an Flüssigkeiten ohne großen apparativen Aufwand in konventionellen UHV-Systemen untersuchbar. Kuwabata et al. beschreibt dies als „revolutionary incident in science history because people never would have imagined a wet world in vacuum“ (dt. ein revolutionärer Schritt in der Wissenschaftsgeschichte, da sich niemand feuchte Medien im Vakuum vorstellen konnte) [15]. So ist es möglich mit Hilfe der (Photo-)Elektronenspektroskopie die chemische Zusammensetzung, die Bindungskonfigurationen und die elektronische Struktur von Ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen. Daneben kann die Wechselwirkung mit Atomen, Molekülen und Komplexen unter den extrem reinen UHV-Bedingungen eingehend studiert werden, was vor allem für das Verständnis der Prozesse, die an der Oberfläche ablaufen, von immenser Bedeutung ist.

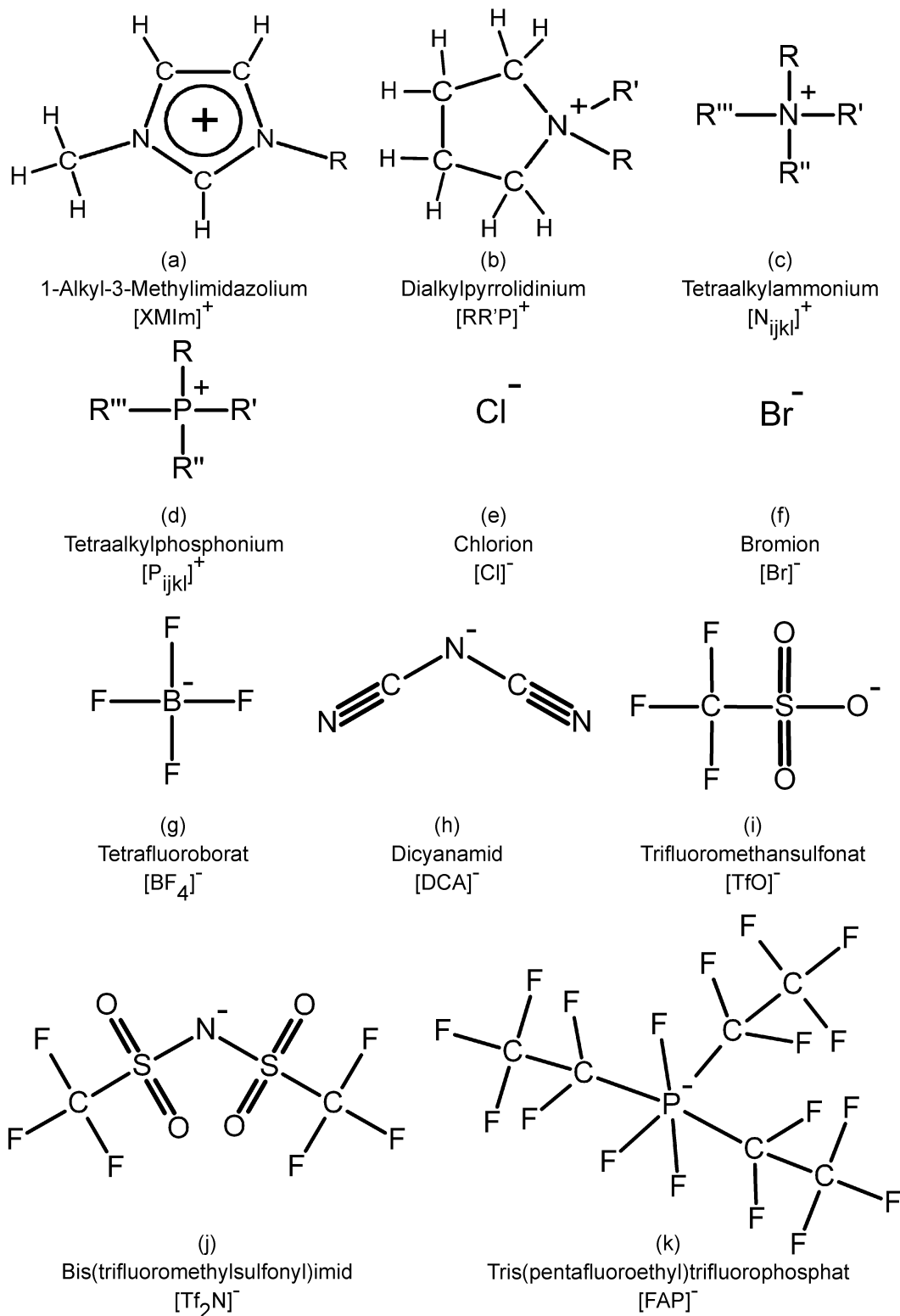
Die vorliegende Arbeit gibt nach einer kurzen Einführung in die Welt der Ionischen Flüssigkeiten einen Überblick über die physikalischen Grundlagen der Elektronenspektroskopie sowie die angewandten Messmethoden. Der experimentelle Aufbau sowie die Vorgehensweise bei der Probenpräparation werden vorgestellt. Als Grundlage für das Verständnis der unterschiedlichen Wechselwirkungen werden anschließend eine Reihe reiner Ionischer Flüssigkeiten vorgestellt und charakterisiert. Hierbei wird zunächst auf Ionische Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen eingegangen, wobei die Untersuchung mit dem Chlorion beginnt und über das komplexere  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion auf verschiedene Anionen kontinuierlich erweitert wird. Um den Einfluss des Kations auf die elektronische Struktur der Ionischen Flüssigkeiten zu studieren, wurden Ionische Flüssigkeiten mit dem  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion und unterschiedlichen Kationen analysiert. Die Wechselwirkung von Kupfer mit Ionischen Flüssigkeiten stellt einen weiteren zentralen Aspekt dieser Arbeit dar. Zunächst wird die Wechselwirkung von elektrochemisch abgeschiedenem Kupfer in  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  diskutiert. Anschließend wird die Wechselwirkung von Kupfer, das mittels Elektronenstrahlverdampfen auf  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgebracht wurde, betrachtet. Einen weiteren Schwerpunkt bildet die Untersuchung von gelöstem  $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{CuCl}_2$  Salz in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BIm}]\text{DCA}$ . Der Einfluss der verwendeten Messmethoden wird zu Beginn des folgenden Kapitels diskutiert. Hierbei wird der Fokus vor allem auf die Auswirkung von Röntgenstrahlung gelenkt. Beginnend mit der Modellflüssigkeit  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  wird die Betrachtung auf die Ionische Flüssigkeiten erweitert, die stärkeres Degradationsverhalten aufweisen. Weiterhin wird der Einfluss von Plasmabehandlungen, wie sie bei der Herstellung von Nanopartikeln angewandt wird, auf ausgewählte Ionische Flüssigkeiten beschrieben.

## 2. Grundlagen und Einführung in die experimentellen Methoden

### 2.1. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind, einfach gesagt, flüssige Salze. Im Gegensatz zu bekannten Salzen wie Natriumchlorid, dessen Schmelztemperatur bei über 800 °C liegt, sind die Salze dieser neuen Substanzklasse definitionsgemäß bei Temperaturen von unter 100 °C flüssig. Diese Temperaturabgrenzung geht auf eine Publikation von Paul Walden aus dem Jahr 1914 zurück, die aus heutiger Sicht die Geburtsstunde des Forschungsgebiets „Ionic Liquids“ markiert [16]. Neben diesem gebräuchlichen Schlagwort finden vor allem in älterer Literatur die Begriffe „Room-Temperature Molten Salt“, „Low-Temperature Molten Salt“, „Ambient-Temperature Molten Salt“, „Liquid Organic Salt“ oder „Fused Salt“ Verwendung [11, 17]. Schon die häufige Betonung des Temperaturregimes in der Namensgebung, weist auf die besondere Bedeutung dieser Substanzen für potentielle Anwendungen hin, gerade im Vergleich mit klassischen Salzschnmelzen, die als korrosiv und schwer handhabbar gelten [18]. Eine Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten ist bei Raumtemperatur flüssig und hat keinen nennenswerten Dampfdruck, was eine einfache Handhabung bzw. Prozessführung ermöglicht [4, 19]. Mit der Entwicklung von Luft- und Wasser-stabilen Ionischen Flüssigkeiten zu Beginn der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts setzte ein regelrechter „Forschungshype“ auf dem Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten ein [20, 21]. Dieser ist getrieben durch die vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten auf den Gebieten der Katalyse [19, 22], der Synthese [19, 23], der elektrochemischen Abscheidung [24], der Nutzung als Elektrolytmaterial in Batterien [25], Solarzellen [26] oder Brennstoffzellen [12, 13], als Schmiermittel [27] sowie in elektrochemischen Sensoren [28].

Meist bestehen Ionische Flüssigkeiten aus einem organischen Kation mit geringer Symmetrie und einem anorganischen oder organischen Anion [23, 29, 30]. Die Abbildung 2.1 zeigt die chemische Struktur von Kationen und Anionen, aus denen typische



**Abbildung 2.1.:** Struktur, Name und gebräuchliche Abkürzung ausgewählter Kationen und Anionen.

Ionische Flüssigkeiten aufgebaut sind und führt in die hier verwendeten Abkürzungen ein. Bisher haben sich in der Literatur weder eine einheitliche Schreibweise noch einheitliche Abkürzungen für Ionische Flüssigkeiten etabliert. In dieser Arbeit werden bei Betrachtung der einzelnen Ionen eckige Klammer mit hochgestelltem Ladungssymbol ( $[\text{Kation}]^+$  bzw.  $[\text{Anion}]^-$ ) verwendet und zur Benennung der vollständigen IL werden die Kationen in eckigen Klammern gefolgt vom Anion ohne Klammern ( $[\text{Kation}]\text{Anion}$ ) geführt. Eine Liste aller genutzten Abkürzungen ist im Anhang A zu finden.

Besonders umfangreich untersucht wurden Flüssigkeiten mit 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Kationen ( $[\text{XMI}m]^+$ , siehe Abb. 2.1 (a)), die auch in dieser Arbeit einen großen Stellenwert einnehmen. Weitere prominente Kationen sind beispielsweise Pyrrolidinium- ( $[\text{RR}'\text{P}]^+$ , Abb. 2.1 (b)), Pyridinium-, Tetraalkylammonium- ( $[\text{N}_{ijkl}]^+$ , Abb. 2.1 (c)) oder Tetraalkylphosphonium- ( $[\text{P}_{ijkl}]^+$ , Abb. 2.1 (d)) Ionen [31]. Die mit R, R', R'' oder R''' gekennzeichneten Seitenketten können durch Alkylgruppen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) aber auch durch funktionalisierte Ketten, wie zum Beispiel Glycolketten, besetzt werden [11, 32]. Als Anionen fungieren beispielsweise einfache Halogenionen (z.B.  $[\text{Cl}]^-$  und  $[\text{Br}]^-$ , Abb. 2.1 (e,f)), Tetrafluoroborat ( $[\text{BF}_4]^-$ , Abb. 2.1 (g)), Dicyanamid ( $[\text{DCA}]^-$ , Abb. 2.1 (h)), Trifluoromethansulfonat ( $[\text{TfO}]^-$ , Abb. 2.1 (i)) oder aber auch komplexere Ionen wie Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ , Abb. 2.1 (j)) und Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ( $[\text{FAP}]^-$ , Abb. 2.1 (k)) [31].

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch außergewöhnliche und vielseitige Eigenschaften aus, die durch Variation der Anionen und Kationen, Veränderung von Seitenketten oder Einfügen von funktionellen Gruppen in großen Bereichen eingestellt werden können. Abschätzungen zufolge können durch die Kombination aller möglichen Anionen und Kationen  $10^6$  verschiedene Ionische Flüssigkeiten synthetisiert werden. Berücksichtigt man noch binäre und tertiäre Systeme, Mischungen von zwei oder drei ILs, kann man bis zu  $10^{18}$  verschiedene Ionische Flüssigkeiten bilden [21, 33, 34]. Heutzutage sind ungefähr 300 verschiedene Ionische Flüssigkeiten kommerziell erhältlich [21]. Aufgrund dieser Vielzahl an potentiellen Ionischen Flüssigkeiten ist es unabdingbar, durch Vorhersage die Eigenschaften der IL möglichst genau zu beschreiben, was eine genaue Kenntnis über den Zusammenhang von Strukturmerkmalen, den grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen und den resultierenden Eigenschaften bedingt. Als typische Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten gelten geringer Dampfdruck [35], thermische und chemische Stabilität [4], die Fähigkeit flüssig über einen großen Temperaturbereich zu sein [6], Ionenleitfähigkeit, ein großes elektrochemisches Fenster [36], schwere Entflammbarkeit [37] und gute Lösungseigenschaften für viele Substanzen

[4]. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Eigenschaften sicher auf viele ILs zutreffen, aber schon in Hinblick auf die enorme Vielzahl der ILs nicht allgemeingültig sind. Eindrucksvoll wird beispielsweise die Brennbarkeit von verschiedenen ILs in einen Artikel von Smiglak et al. demonstriert [38]. Der Zusammenhang zwischen einigen Strukturmerkmalen, wie der Alkylkettenlänge oder der Ionengröße, und ausgewählten Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten ist unter anderem in den Literaturzitate [23] und [24] dargestellt. Bei gleicher Ladung bewirkt beispielsweise eine Vergrößerung des Anions bei Flüssigkeiten mit  $[\text{EMIm}]^+$  Kation eine Schmelzpunktniedrigung [6].

Eine für die hier verwendeten Methoden der Oberflächenspektroskopie wichtige Eigenschaft ist der extrem niedrige Dampfdruck der Ionischen Flüssigkeit. Kabo et al. zufolge beträgt der Dampfdruck von  $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$  bei einer Temperatur von 298 K nur  $10^{-10}$  Pa [39]. Experimentell bestimmten Zaitsau et al. den Dampfdruck von  $[\text{XMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  ILs bei Temperaturen um 440 K im Bereich von  $10^{-5}$  mbar [3]. Unter Vakuumbedingungen und bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C zeigten Earle et al. die Verdampfbarkeit und anschließende Destillation von Ionischen Flüssigkeiten, wobei bei einigen Substanzen (z.B.  $[\text{XMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ) keine Degradation beobachtet wurde [1, 2]. Armstrong et al. wiesen mittels Massenspektroskopie nach, dass einige Ionische Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen als neutrale Ionenpaare verdampfen [40]. Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) von  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  wurde von Cremer et al. demonstriert [41]. Auch unter den für die Oberflächenspektroskopie benötigten Ultrahochvakuumbedingungen sind Ionische Flüssigkeiten stabil und kontaminieren im Allgemeinen nicht die UHV Apparaturen [42]. In eigenen Versuchen wurde jedoch bei ILs mit  $[\text{FAP}]^-$  Anion eine deutliche Erhöhung des Basisdrucks beobachtet und im Massenspektrometer konnte eine Vielzahl von Fragmenten detektiert werden (siehe Kapitel 6).

Viele Ionische Flüssigkeiten neigen dazu, unterkühlte Schmelzen zu bilden und besitzen niedrige Glasübergangstemperaturen [43]. Fredlake et al. berichten bei Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen von Glasübergangstemperaturen zwischen  $-50$  °C und  $-90$  °C [7]. Im Falle von  $[\text{PMIm}]\text{Cl}$  ( $\text{P} = \text{Propyl}$ ) wurde der Schmelzpunkt mit  $60$  °C bestimmt und das Erstarren der Flüssigkeit bei  $-140$  °C beobachtet, was bedeutet, dass die Flüssigkeit um bis zu  $200$  °C unterkühlen kann [17, 44]. Der weite Temperaturbereich, in dem ILs flüssig sind, wird nach oben hin nicht durch die Siedetemperatur, die Abschätzungen zufolge im Bereich von  $850 - 930$  K liegt [3], sondern vielmehr durch die thermische Zersetzung festgesetzt. Beispielsweise liegen die thermischen Zersetzungstemperaturen für  $[\text{XMIm}]\text{Cl}$  im Bereich von  $250$  °C und von

[XMIIm]Tf<sub>2</sub>N bei ca. 450 °C [45]. Im Vergleich zu üblichen molekularen Lösungsmitteln besitzen die Ionischen Flüssigkeiten somit einen extrem weiten Temperaturbereich, in dem sie flüssig sind.

Zur Klärung der Frage, wodurch die ungewöhnlichen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten verursacht werden, muss man den Aufbau und die Wechselwirkungspotentiale der flüssigen Salze genauer betrachten. Im Gegensatz zu klassischen Salzen bestehen Ionische Flüssigkeiten meist aus großen, zum Teil auch asymmetrischen Ionen mit delokalisierte Ladungsverteilung, was eine geringe Packungsdichte bedingt und zu geringeren Coulombkräften führt [31, 46]. Diese Faktoren reduzieren die Gitterenergie und behindern so die Ausbildung eines Kristallgitters bei moderaten Temperaturen und werden im Allgemeinen für die niedrigen Schmelztemperaturen der Ionischen Flüssigkeiten verantwortlich gemacht [24]. Jedoch spielt der Einfluss von weiteren intermolekularen Kräften in Ionischen Flüssigkeiten ebenfalls eine wichtige Rolle. Zahn et al. zeigen anhand von Berechnungen, dass Dispersions- und Induktionskräfte wesentlich zum Wechselwirkungspotential von verschiedenen ILs beitragen [47]. Im Gegensatz zum klassischen Salz NaCl tritt für die betrachteten ILs ([MMIm]Cl, [N<sub>2111</sub>]Cl, [C<sub>1</sub>Py]Cl) ein Abflachen der Potentialkurve auf, sodass die Systeme hochflexibel und flüssigkeitsähnlich sind [47, 48]. Die Ionenform und Ionengröße, die Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden sowie die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkungen von Ionischen Flüssigkeiten haben zudem einen großen Einfluss auf die Viskosität [5, 6, 49]. So variiert die Viskosität von Ionischen Flüssigkeiten zwischen 10 mPas und bis weit über 500 mPas [17, 23]. Außerdem variiert die Viskosität von ILs sehr stark bei Temperaturänderungen und Verunreinigungen [6].

Verunreinigungen spielen auch für die Oberflächeneigenschaften von ILs eine wichtige Rolle. Schon in ersten XPS Untersuchungen an ECOENG™212 wurden Siliziumverunreinigungen nachgewiesen, die auf eine Silikondichtung zurückgeführt werden konnten [50]. So führen schon geringe Volumenverunreinigungen bei Anreicherung an der Oberfläche zu starken Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung und können die Oberflächeneigenschaften enorm beeinflussen. Andererseits kann der Einfluss von Adsorbaten, die von der Umgebung her auf die Oberfläche einwirken, die Oberflächenstöchiometrie verändern und so zu Veränderungen der Oberflächeneigenschaften führen. Aufgrund ihres geringen Dampfdrucks sind Ionische Flüssigkeiten schwer von Verunreinigungen zu reinigen [51]. Grenzflächenaktive Verunreinigungen werden im UHV mittels Sputtertechniken bekämpft [32, 52]. Da die Grenzfläche von Ionischen Flüssigkeiten mit Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen für viele Anwendun-

gen von großer Bedeutung ist, spielt das Verständnis über die molekularen Wechselwirkungsmechanismen an der Oberfläche/Grenzfläche von Ionischen Flüssigkeiten eine Schlüsselrolle und die Kenntnis der exakten Oberflächenzusammensetzung ist wichtig [53]. Um die Zusammensetzung und Anordnung der Ionen an der Oberfläche zu charakterisieren, wurden in den letzten Jahren verschiedene UHV-basierende Methoden, wie beispielsweise Photoelektronenspektroskopie (UPS und XPS) [32, 41, 50, 52–63], Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES) [55, 60, 64–66], hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) [60], niederenergetische Ionenstreuungsspektroskopie (LEIS) [61], und Direct Recoil Spectroscopy (DRS) [67, 68] sowie oberflächensensitive Methoden, die keine UHV-Bedingungen benötigen, wie beispielsweise Summenfrequenzspektroskopie (SFG) [46, 69–73], Röntgenstrahl- und Neutronenreflektometrie [72, 74, 75], Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (NICISS) [76] und Röntgendiffraktometrie [77] eingesetzt.

In den letzten Jahren ist das Interesse an Ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten explosionsartig gestiegen. Galten die ILs Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts laut K. Seddon noch als „subject that, until recently, had been generally considered as rather esoteric“ (dt. ein Fachgebiet, das bis kürzlich üblicherweise als eher esoterisch angesehen wurde) [4], so erreichte die Anzahl der Publikationen, die im Jahr 2012 mit dem Schlagwort „Ionic Liquid“ ausgestattet wurden, einen Wert von über 5000<sup>1</sup>. Neben dem enormen Interesse der Wissenschaft steigt auch die Zahl der Patente kontinuierlich an und erste Anwendungen in der Industrie weisen große Erfolge auf. Der erste großtechnische Prozess, in dem Ionische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen, ist der 2002 eingeführte BASIL<sup>TM</sup> (engl. Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) Prozess von BASF. Hierbei werden Säuren, die sich als Nebenprodukt der organischen Reaktion bilden, abgefangen und es bildet sich eine Ionische Flüssigkeit (1-Methylimidazoliumchlorid) aus, die sich leicht von dem gewünschten Produkt trennen lässt [21]. Ionische Flüssigkeiten kommen außerdem bereits in vielen Synthese- und Katalyseprozessen zum Einsatz [19, 23, 78]. Besonders hervorzuheben ist, dass durch die Nutzung von Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel dessen Verbrauch reduziert werden kann, da diese im Gegensatz zu konventionellen Lösungsmitteln nicht verdampfen. So werden sie beispielsweise als „Designer Lösungsmittel“ gehandelt und häufig zusammen mit dem Schlagwort „Green Chemistry“ beworben. Außerdem kann der Verbrauch an Kataly-

---

<sup>1</sup>Die Daten wurden aus der Internetdatenbank „Web of Science“ gewonnen, wobei neben dem Suchbegriff „Ionic Liquids“ die Zeitspanne vom 1.1.2012 bis 31.12.2012 verwendet wurde.



satormaterial reduziert werden, da sich einerseits häufig die Option einer zweiphasigen Reaktionsführung bietet, was die Trennung des Katalysators vom Produkt erleichtert, (sodass dieser wiederverwendet werden kann) und andererseits die Produktabtrennung durch Destillation möglich ist, da die ILs schwer verdampfen [6]. Viele Materialien sind in Ionischen Flüssigkeiten löslich. So können beispielsweise mithilfe Ionischer Flüssigkeiten Zellulose, Biopolymere und andere organische Materialien gelöst werden, was neue Verfahrensstrategien und Produkte ermöglicht [11, 79]. Ebenso eignen sie sich als Schmierstoffe, um die Reibeigenschaften zu verbessern [11, 27]. Aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks können sie sogar in Vakuumsystemen oder der Weltraumtechnologie eingesetzt werden, wo konventionelle Schmiermittel an ihre Grenzen stoßen. Das große Potential, das Ionische Flüssigkeiten im Bereich der Elektrochemie besitzen, wird in den Büchern von Ohno und Endres aufgegriffen [24, 80]. Beispielsweise ist die Elektrodeposition von Metallen, Halbleitern und Legierungen (z.B. Al, Li, Na, Ge, Si und Al-Ti) mit Hilfe von ILs möglich, die unter Verwendung konventioneller wässriger oder organischer Lösungsmittel nicht/schwer abscheidbar sind [8, 11]. Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten bieten sie außerdem als Elektrolyte in Lithium-Batterien, Brennstoffzellen und Doppelschichtkondensatoren [8, 17, 81]. Auch eröffnen Ionische Flüssigkeiten viele Wege zur Nanopartikelherstellung [82]. Einerseits kann auf die Stabilisierung durch Additive verzichtet werden, andererseits stehen verschiedene Techniken wie Magnetronspütern, physikalische Gasphasenabscheidung, Elektronenstrahlabscheidung sowie Abscheidung im Plasma zur Verfügung [11, 15, 24]. Durch Wahl der Ionischen Flüssigkeit und der verwendeten Technik kann man die Größe und Form der erzeugten Partikel in weiten Bereichen variieren und die Menge unerwünschter Nebenprodukte reduzieren.

## 2.2. Physikalische Grundlagen und Einführung in die Messmethoden

Unter dem Oberbegriff Elektronenspektroskopie wird eine Reihe von Messmethoden zusammengefasst, bei denen durch die Messung der Energieverteilung der vom Material emittierten Elektronen auf Materialeigenschaften zurückgeschlossen wird. Die Elektronenemission kann durch die Wechselwirkung mit Photonen, Elektronen oder metastabilen Atomen hervorgerufen werden. Bei Bestrahlung mit Photonen, deren Energie über 100 eV beträgt, spricht man von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). Verwendet man Photonenenergien zwischen 10 eV und 100 eV heißt die Technik Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS). „Metastable Induced Electron Spectroscopy“ (MIES) wird die Messmethode genannt, wenn die Elektronenemission aufgrund der Wechselwirkung mit metastabilen Atomen erfolgt.

Im Folgenden wird zunächst die Wechselwirkung von Photonen mit Materie betrachtet und ein kurzer Überblick über die Theorie der Photoelektronenemission gegeben. Anschließend werden die auf dem Photoeffekt basierenden Messmethoden XPS und UPS kurz vorgestellt und die jeweiligen Besonderheiten diskutiert. Danach wird die Wechselwirkung von metastabilen Heliumatomen ( $\text{He}^*$ ) mit Materie betrachtet. Die möglichen Wechselwirkungsprozesse werden kurz erläutert. Abschließend wird eine kurze Einführung in Messmethode MIES gegeben.

### 2.2.1. Theorie der Photoemission

Wechselwirken Photonen mit Materie treten in Abhängigkeit der Photonenenergie unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse (z.B. elektronische Anregung, Photoeffekt und Comptoneffekt) auf. Bei den hier verwendeten Photonenenergien (20 eV bis 1500 eV) dominiert der Photoeffekt, worauf die Photoemission und somit auch die Photoelektronenspektroskopie beruht. Entspricht die Photonenenergie mindestens der Energiedifferenz zwischen der Bindungsenergie<sup>2</sup>  $E_{Bin}$  des Elektrons und der Energie des Vakuumniveaus  $E_{vac}$ , kann das Photon ein Elektron aus einem besetzten Zustand herauslösen und das Elektron ins Vakuum emittieren. Der Energieübertrag wird dem Elektron in Form von kinetischer Energie  $E_{kin}$  mitgegeben. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \phi \quad (2.1)$$

---

<sup>2</sup>Die Bindungsenergie eines Zustands wird in der Elektronenspektroskopie auf das Fermi-niveau  $E_F$  bezogen.

$\phi$  bezeichnet hierbei die Austrittsarbeit. Sie muss überwunden werden, um das Elektron ins Vakuum zu emittieren und entspricht der Energiedifferenz zwischen Fermienergie und  $E_{vac}$ . Der Prozess der Photoemission ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Hier ist auch der Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte (DOS) des untersuchten Materials und dem resultierenden Spektrum dargestellt. Während des Photoionisationsprozesses können einerseits stärker gebundene Kernelektronen und andererseits leichter gebundene Valenzelektronen ausgelöst werden. Häufig wird die Photoemission durch ein Modell beschrieben, das den Prozess in drei Schritte unterteilt [83]. Zunächst wird das Photoelektron durch lokale Absorption eines Photons angeregt. Anschließend findet der Transfer des Photoelektrons zur Oberfläche statt, um dann im letzten Schritt aus der Oberfläche ins Vakuum überzutreten. Photoelektronen, die aus den Kernniveaus oder aus dem Valenzband des untersuchten Materials herausgelöst und ohne merklichen Energieverlust ins Vakuum emittiert werden, bilden dabei markante Strukturen im Spektrum. Diese sind überlagert von einem mit zunehmender Bindungsenergie anwachsenden Untergrund, der einerseits von inelastisch gestreuten Elektronen hervorgerufen wird und im Bereich niedriger kinetischer Energie hauptsächlich von sogenannten Sekundärelektronen gebildet wird. Dabei zeigt der Untergrund im Bereich der Kern-

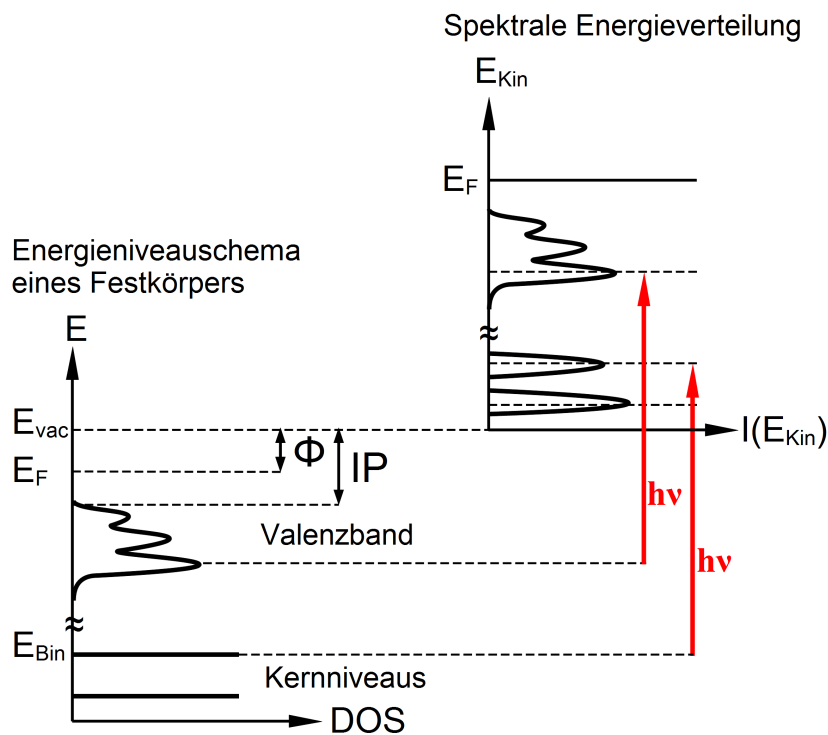


Abbildung 2.2.: Prinzip der Photoelektronenemission.

niveaustände einen asymmetrischen Verlauf, der durch Elektronen, welche Energieverluste erlitten haben, verursacht wird [84]. Neben den Kernniveauständen, Valenzbandstrukturen und Augerlinien liefern auch Verluststrukturen wie z.B. Plasmonenverluststrukturen oder Shake-up Satellitenlinien charakteristische Strukturen im Spektrum, die ebenfalls wichtige Informationen über die untersuchte Probe liefern können.

Die Intensität eines Elektronenzustands des Elements  $i$ , die am Detektor einer Spektrometereinheit registriert wird, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [85]:

$$I_i(\Theta) = J_0 \sec(\delta) \sigma_i(\hbar\omega) L_i(\gamma, \hbar\omega) T(E_i) D(E_i) \cdot \int N_i(z) \times \exp\left(-\frac{z}{\lambda(E_i) \cos(\Theta)}\right) dz \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $J_0$  der Fluss von Primärphotonen auf die Probenoberfläche und  $\delta$  der Winkel zwischen den Photonen und der Oberflächennormale.  $\sigma_i(\hbar\omega)$  ist der Photoionisationswirkungsquerschnitt des Elements  $i$  bei einer Photonenenergie  $\hbar\omega$  und gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron angeregt wird. Die Winkelabhängigkeit der Emission der Photoelektronen  $L_i(\gamma, \hbar\omega)$ , mit  $\gamma$  als Winkel zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse, kann bei bekannter Spektrometergeometrie durch

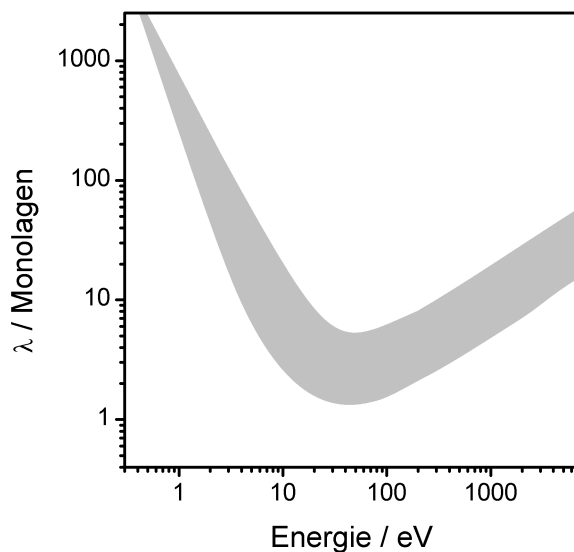
$$L_i = 1 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \quad (2.3)$$

bestimmt werden, wobei der Winkel-Asymmetrie-Parameter  $\beta$  aus der Literatur (z.B. aus Zitat [86]) entnommen werden kann.  $T(E_i)$  ist die Transmissionsfunktion des Analysators, die für jeden Analysatortyp spezifisch ist [87]. Für den heutzutage in XPS Experimenten am häufigsten verwendeten Halbkugelanalysator ist die Transmissionsfunktion  $T(E_i)$  im Modus konstanter Passenergie proportional zu  $E_{kin}^{-1}$  [88].  $D(E_i)$  ist die Detektionseffizienz des Spektrometers und  $N_i$  die Verteilung des Elements  $i$  im untersuchten Materialbereich. Mit  $\lambda(E_i)$  wird die mittlere inelastische freie Weglänge der Photoelektronen bezeichnet und  $\theta$  ist der Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysator. Auf der Gleichung 2.2 basieren Modelle zur Berechnung der Stöchiometrie und zur Abschätzung von Schichtdicken. Details zur Berechnung der Stöchiometrie, wie sie auf Basis einer homogenen Durchmischung aller detektierten Elemente in dieser Arbeit vorgenommen wurde, werden im Anhang B vorgestellt.

Die Signalintensität  $I(z)$ , die von Elektronen aus einer bestimmten Materialtiefe  $z$  hervorgerufen wird, kann über das Lambert-Beersche-Gesetz bestimmt werden:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (2.4)$$


---



**Abbildung 2.3.:** Mittlere inelastische freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie (frei nach Zitat [89]).

Hierbei wird berücksichtigt, dass mit zunehmender Probertiefe nur ein Bruchteil der generierten Photoelektronen aufgrund von Streuprozessen die Oberfläche erreichen und ins Vakuum emittiert werden. Die Tiefe, aus der die Informationen über die elektronische Struktur der untersuchten Probe mittels Photoelektronenspektroskopie erhalten werden, hängt eng mit der mittleren inelastischen freien Weglänge der emittierten Elektronen zusammen.  $\lambda$  ist definiert als die durchschnittliche Strecke, die das Elektron ohne inelastische Wechselwirkungsprozesse zurücklegt. Die mittlere freie Weglänge ist abhängig von dem untersuchten Material und der kinetischen Energie der Elektronen. Allgemein kann die Abhängigkeit von der kinetischen Energie jedoch durch eine „universelle Kurve“ (siehe Abbildung 2.3) beschrieben werden, die ihr Minimum bei Energien zwischen 30 eV und 100 eV hat. Mit Hilfe der mittleren inelastischen freien Weglänge kann man eine Probertiefe  $z_{max}$  definieren, aus der 95 % der zum Signal beitragenden Photoelektronen kommen. Diese Probertiefe ist [90]:

$$z_{max} \approx 3 \cdot \lambda \cdot \cos \theta \quad (2.5)$$

Für Adenin, ein organischer Bestandteil der DNA, ergibt sich beispielsweise mit  $\lambda = 33,1 \text{ \AA}$  (bei  $E_{kin} = 1200 \text{ eV}$ , entspricht in etwa der C 1s Emission) und bei Messung unter Normalemission ( $\theta = 0^\circ$ ) eine Probertiefe von ca. 10 nm [91].

### 2.2.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Rumpfelektronen der Materie. Aus der gemessenen Energieverteilung der emittierten Photoelektronen kann man quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung der Proben sowie qualitative Aussagen zur chemischen Umgebung der betreffenden Elemente erhalten. Diese Messmethode ist auch unter dem Namen ESCA (engl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt. Als Anregungsstrahlung wird häufig  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) oder  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) Strahlung verwendet. Im Spektrum beobachtet man neben den Photoelektronenlinien, aus denen üblicherweise die Hauptinformationen über das untersuchte Materialsystem gewonnen werden, unter anderem Augerlinien, Plasmonenstrukturen und Shake-up Strukturen. Augerlinien werden durch die Emission von Augerelektronen hervorgerufen, die beim Auffüllen der Lücken, die bei der Photoemission entstanden sind, mit Elektronen höherer Schalen emittiert werden. Die Augerlinien sind, wie die Photoelektronenlinien, charakteristisch für das jeweilige Element und den Bindungszustand. So kann beispielsweise im Falle von Kupfer durch die Analyse der Cu (LMM) Augerstruktur eine Unterscheidung zwischen  $\text{Cu}^0$  und  $\text{Cu}^{1+}$  Spezies erfolgen, die durch alleinige Analyse der Kupferkernniveaus (z.B. Cu 2p) nicht möglich wäre [92]. Die bei der Elektronenemission hervorgerufene Anregung von kollektiven Schwingungen der Leitungselektronen verringert die kinetische Energie der emittierten Elektronen um den entsprechenden Energiebetrag und führt zu den sogenannten Plasmonenstrukturen im Spektrum. Shake-up Satellitenstrukturen entstehen dadurch, dass während des Relaxationsprozesses bei der Elektronenemission nicht der Grundzustand erreicht wird, sondern ein Valenzbandelektron in einen unbesetzten Zustand angehoben wird und die dazu benötigte Energie dem Photoelektron entzogen wird. In organischen Verbindungen werden die Shake-up Strukturen von  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen verursacht und besitzen zwischen 5 – 10 % der Intensität der zugehörigen Photoelektronenlinie [84]. Ebenso treten oft intensive Shake-up Strukturen bei Übergangsmetallen mit unvollständig besetzten 3d bzw. 4f Schalen auf. Metallisches Kupfer und  $\text{Cu}_2\text{O}$  besitzen eine vollständig besetzte 3d<sup>10</sup> Schale, wohingegen CuO eine 3d<sup>9</sup> Konfiguration besitzt und deshalb im Spektrum Shake-up Strukturen aufweist.

Mit XPS erhält man Informationen über die ersten  $\sim 10 \text{ nm}$  der Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.3 und Gleichung 2.5). Winkelaufgelöste Messungen (engl. AR-XPS - Angle-Resolved XPS), bei denen die Elektronen unter unterschiedlichen Emissionswinkeln  $\theta$  detektiert werden, erlauben, die Informationstiefe zu variieren. Zur Abschätzung der Informationstiefe bei XPS an ionischen Flüssigkeiten wird eine mitt-

lere freie Weglänge von  $\sim 3 - 4$  nm, die für organische Verbindungen bei kinetischen Energien zwischen 900 eV und 1500 eV vorliegt, angenommen [91]. Es ergibt sich für die hier verwendeten Emissionswinkel  $\theta = 0^\circ$ ,  $\theta = 53^\circ$  und  $\theta = 70^\circ$  nach Gleichung 2.5 eine Informationstiefe von 9 – 12 nm, 5 – 7 nm und 3 – 4 nm. Mit wachsendem Emissionswinkel der Photoelektronen nimmt die Oberflächensensitivität von XPS deutlich zu, jedoch verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was die Auswertung dieser streifenden Messungen erschwert. ARXPS Studien wurden bereits an verschiedenen ILs mit substituierten Imidazolium-Ionen bzw. Pyrrolidinium-Ionen durchgeführt [32, 58, 93–95].

Bei elektrisch leitenden Proben wird die Rückführung der emittierten Elektronen durch eine Probenerdung realisiert, wohingegen die permanente Emission von Elektronen aus nichtleitenden Proben zu einer positiven Aufladung führt. Diese Aufladung resultiert in zu niedrigeren kinetischen Energien verschobenen, mitunter stark verbreiterten spektralen Strukturen [96]. Den Aufladungseffekten kann man durch den Beschuss mit niederenergetischen Elektronen, die in einem sogenannten Neutralisator (auch engl. „Flood Gun“) erzeugt werden, entgegenwirken. Dabei kann neben einer unvollständigen Ladungskompensation auch eine Überkompensation erreicht werden. Eine nachträgliche Energieeichung ist deshalb meist notwendig. Neben dem  $\text{Au } 4f_{7/2}$  Zustand bei 84 eV, der häufig als Bindungsenergiereferenz genutzt wird, findet in der Literatur bei organischen Proben oft der C 1s Zustand von aliphatischen Kohlenstoff bei 285 eV bzw. 284,8 eV oder im Falle von Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen der F 1s bei 689 eV als Bindungsenergiereferenz Verwendung [85, 97]. Eine derartige nachträgliche Energieskalierung wird auch bei leichten Aufladungen, die nicht kompensiert werden müssen, angewandt. Die Spektren Ionischer Flüssigkeiten sind gut aufgelöste Spektren mit ausgeprägten Strukturen und geringen Halbwertsbreiten. Problematisch ist jedoch die Reproduzierbarkeit der gemessenen Bindungsenergien der einzelnen Strukturen, da sich die Ionischen Flüssigkeiten während der Messung leicht positiv aufladen [52, 98]. Prinzipiell verschieben sich alle Strukturen im Spektrum um den gleichen Energiebeitrag, wobei Verschiebungen von bis zu 0,8 eV beobachtet wurden [98]. Gängige Praxis ist es, die aliphatische C 1s Struktur bei 285 eV als interne Bindungsenergiereferenz zu verwenden [99]. Jedoch zeigt diese Struktur in Abhängigkeit von der Alkyl-Kettenlänge und der konkreten Ionischen Flüssigkeit Verschiebungen in der Bindungsenergie [65]. Erst bei längeren Alkylketten (häufig erst ab acht Kohlenstoffatomen) bleibt die Bindungsenergie der aliphatischen C 1s Struktur auf dem konstanten Wert von 285 eV. Die Gruppe um P. Licence entwickelte für verschiedene Ionische Flüssigkeiten mit substi-

tuieren Imidazolium-Ionen bzw. Pyrrolidinium-Ionen eine Methode zur internen Korrektur der Bindungsenergie, die auch in dieser Arbeit angewandt wird [93, 98]. Hierbei dient das Signal des aliphatischen Kohlenstoffs ( $C^{alkyl}$ ), von Ionischen Flüssigkeiten mit Alkylketten von mindestens acht Kohlenstoffatomen, als interner Referenzpunkt ( $E_{Bin}(C^{alkyl}) = 285,0 \text{ eV}$ ). Darauf aufbauend wird die absolute Bindungsenergie der anderen Atome des Anions und des Stickstoffs im Kation bestimmt. Die erhaltenen Werte können auf Ionische Flüssigkeiten, die aus demselben Anion und einem strukturell ähnlichen Kation mit kürzerer Alkylkette bestehen, übertragen und als Bezugswerte für eine Ladungskorrektur genutzt werden.

Zur Analyse der XPS Messdaten wurde das Fit-Programm XPSPEAK 4.1<sup>3</sup> verwendet. Von den Kernniveauspektren wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen. Der Untergrund im Photoelektronenspektrum wird durch gestreute Elektronen hervorgerufen, die einen Teil ihrer kinetischen Energie durch Stöße verloren haben. Er ist abhängig von der Elementzusammensetzung und der Tiefenverteilung der Elemente in der Probe. Neben dem Shirley-Untergrundabzug wird von anderen Gruppen auf dem Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten auch ein linearer Untergrundabzug vorgenommen [98]. Zur weiteren Auswertung wurde in die Kernniveauspektren anhand der bekannten Strukturformel der Ionischen Flüssigkeit und entsprechend der Elemente in unterschiedlichen chemischen Umgebungen die einzelnen Komponenten (Peaks) gelegt. Hierbei ist das Ziel, eine möglichst gute Flächenanpassung zu erreichen. Die Peaks wurden mittels Gauss-Lorentz Linienprofilen an das Spektrum angepasst, wobei das Verhältnis von Gaussfunktion zu Lorentzfunktion variabel gelassen wurde. Bei mehreren Fit-Komponenten in einem Kernniveau wurde ein einheitliches Gauss-Lorentz-Verhältnis erzwungen, das meist zwischen 0,8 und 0,9 lag. Bilden mehrere Peaks ein Kernniveau, wurde auf eine ähnliche Halbwertsbreite (FWHM) der einzelnen Komponenten geachtet.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung aus den XPS Daten basiert in dieser Arbeit auf der Annahme einer homogenen Verteilung der Elemente an der Oberfläche, wobei die Streuquerschnitte und Asymmetrieparameter aus dem Literaturzitat [86] entnommen wurden und die Transmissionsfunktion des Analysators mit  $\frac{1}{E_{Kin}}$  angenommen wurde. Eine mögliche Differenz der genutzten Analysatortransmission zur realen Transmission kann direkte Auswirkungen auf die ermittelte Stöchiometrie haben [88]. Eine kurze Zusammenfassung zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung aus XPS Messdaten ist in Anhang B dargestellt.

---

<sup>3</sup>XPSPEAK 4.1 ist ein kostenlos verfügbares Programm zur Analyse von XPS Daten, das von Dr. Kwok entwickelt wurde.

---



### 2.2.3. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie werden häufig He I ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ ) und He II ( $h\nu = 40,8 \text{ eV}$ ) Photonen als Anregungsstrahlung verwendet. Mit dieser Messmethode ist hauptsächlich das Valenzband der untersuchten Materialien zugänglich, da die Photonenenergie meist nicht ausreicht, um Elektronen aus den tiefer liegenden Kernniveaus herauszulösen. Neben der elektronischen Struktur des Valenzbandes kann man mit UPS auch die Austrittsarbeit bestimmen. Aufgrund der überlappenden, energetisch eng beieinander liegenden Valenzbandzustände, die zum Teil auch an chemischen Bindungen beteiligt sind, ist die Interpretation der UPS Spektren häufig schwieriger als die Interpretation der XPS Kernniveauspektren und eine Unterstützung der Auswertung durch theoretische Arbeiten ist oft notwendig. Da die Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie nicht von der Eindringtiefe der einfallenden Strahlung abhängt, sondern von der mittleren inelastischen freien Weglänge der Photoelektronen, die bei UPS im Bereich des Minimums der „universellen Kurve“ liegt (siehe Abbildung 2.3), ist UPS oberflächensensitiver als XPS. UPS He II hat hierbei die größere Oberflächensensitivität. Neben der Detektion von Oberflächenzuständen ist UPS somit auch sehr sensitiv auf die Detektion von Oberflächenkontaminationen und zur Untersuchung von Wechselwirkungen der Probe mit Adsorbaten anwendbar.

### 2.2.4. Elektronenemission durch Wechselwirkung mit metastabilen Atomen

Bei der Wechselwirkung von metastabilen Atomen mit Oberflächen kann es zum Ladungstransfer zwischen dem sogenannten Projektil (der metastabilen Spezies) und der Oberfläche, zur An- oder Abregung des Projektils bzw. der Oberfläche und zur Elektronenemission kommen. In den hier betrachteten MIES Experimenten wird metastabiles Helium ( $\text{He}^*$ , hauptsächlich  $\text{He}^*(2^3\text{S}_1)$ ) als Projektil verwendet. Da die kinetische Energie des  $\text{He}^*$  nur wenige meV beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete Elektronenemission von der Abregungs- bzw. Neutralisationsenergie des  $\text{He}^*$  initiiert wird und nicht durch Übertragung von kinetischer Energie hervorgerufen wird. Um die Spektroskopie mit metastabilem Helium zu verstehen, ist es wichtig, die Wechselwirkungsprozesse zwischen Projektil und Oberfläche zu kennen. Wesentliche Arbeiten, die sich mit diesem Themengebiet befassen, sind von Hangstrum, Harada, Doyen und Onellion verfasst worden [100–103]. Im Folgenden werden kurz die möglichen elektronischen Prozesse beschrieben.

### Resonanter Transfer

Die Abbildung 2.4 (a) zeigt schematisch den Prozess des Resonanten Transfers, der auch unter Resonanter Ionisation bekannt ist. Voraussetzung für diesen Prozess ist, dass die Austrittsarbeit der Oberfläche vergleichbar oder größer als das Ionisierungspotential (IP) des angeregten Atoms ist. Konkret bedeutet dies, dass bei der Wechselwirkung mit Metallen das 2s-Niveau des He\* oberhalb der Fermienergie und bei Materialien mit Bandlücke oberhalb des Leitungsbandminimums (LBM) liegen muss. Hat sich das metastabile Heliumatom auf ausreichend geringen Abstand der Oberfläche genähert, kann das Elektron vom angeregten Zustand des Heliums (He\*2s) in einen resonanten, unbesetzten Zustand der Oberfläche tunneln. Zurück bleibt ein positiv geladenes Heliumion. Typischerweise beträgt die Übergangsrate für den Prozess  $1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  [102].

### Augerneutralisation

Da ein positiv geladenes Heliumion vor der Oberfläche sehr instabil ist, folgt dem Resonanten Transfer direkt ein Augerneutralisationsprozess. Hierbei wird das Heliumion von einem Elektron des Valenzbands der Oberfläche neutralisiert. Der freie 1s Zustand des Heliumions wird dabei besetzt. Die überschüssige Energie wird auf ein weiteres (Auger-)Elektron der Oberfläche übertragen. Bei genügend großem Energieübertrag wird das Elektron aus der Oberfläche emittiert. Dieser Prozess ist in Abbildung 2.4 (b) schematisch dargestellt. Da bei diesem Prozess zwei Elektronen der Oberfläche beteiligt sind, entspricht die erhaltene Elektronenverteilung  $N(E_{kin})$  im Wesentlichen einer Selbstfaltung der Oberflächenzustandsdichte. Die Energiebilanz dieses Prozesses ergibt sich zu

$$E_{kin} + \phi + \left( E_F - (E - x) \right) = (E + x) - E_{1s} \quad (2.6)$$

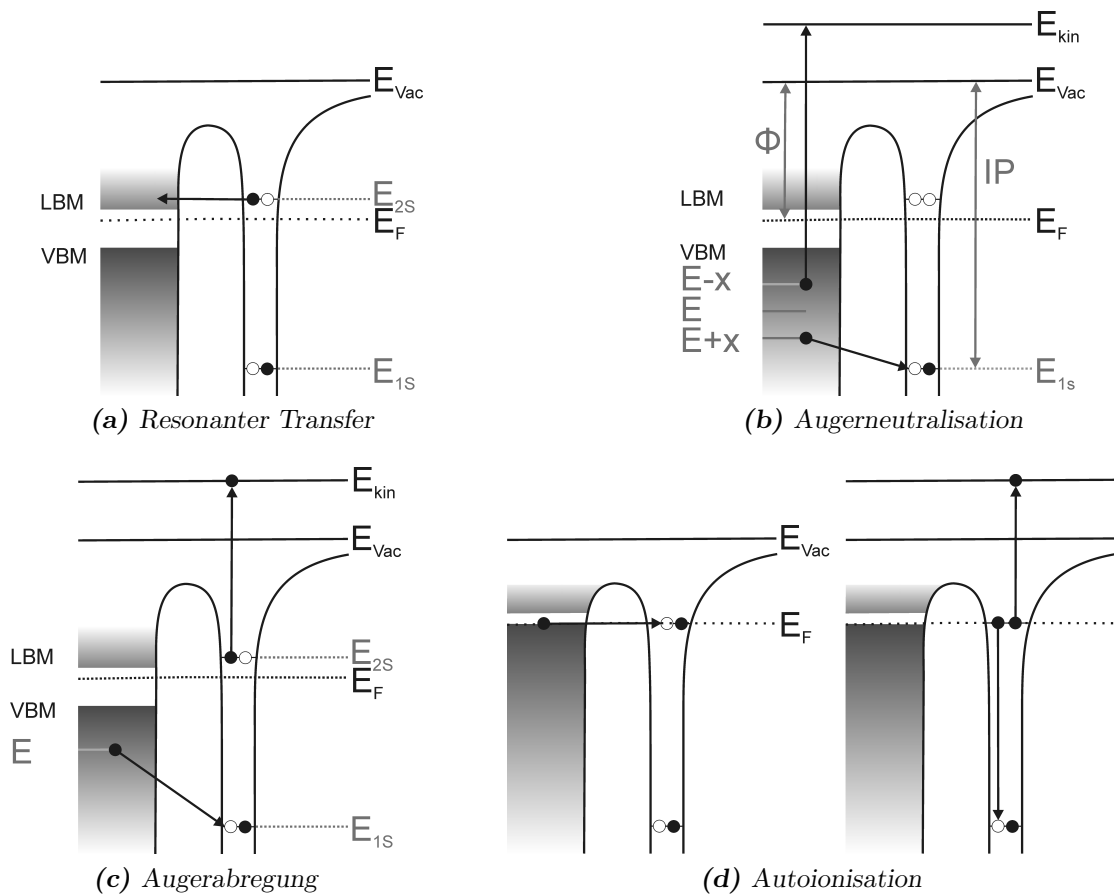
wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie des emittierten Elektrons,  $E_{1s}$  die Energie des Helium 1s Elektrons, sowie  $(E - x)$  und  $(E + x)$  die Bindungsenergien der beteiligten Elektronen vor der Wechselwirkung sind. Das Ionisierungspotential, der Energiebetrag der nötig ist um ein Elektron vom Kern zu trennen, hat den Betrag

$$IP = E_F + \phi - E_{1s} \quad (2.7)$$

Die kinetische Energie des emittierten Elektrons entspricht

$$E_{kin} = IP + 2(E - E_F - \phi) \quad (2.8)$$


---



**Abbildung 2.4.:** Wechselwirkungsprozesse zwischen metastabilem Helium und der Probenoberfläche.

mit  $E$  als mittlerer Energie der am Prozess beteiligten Elektronen vor der Wechselwirkung.

### Augerabregung

Ein weiterer Wechselwirkungsprozess ist die Augerabregung, die schematisch in Abbildung 2.4(c) dargestellt ist. Ein Elektron aus dem Valenzband besetzt den unbesetzten  $1s$ -Zustand im Helium. Die dabei frei werdende Energie wird durch einen Augerprozess auf das angeregte  $He\ 2s$  Elektron übertragen, das ins Vakuum emittiert. Bei diesem Wechselwirkungsprozess bildet die Energieverteilung der emittierten Elektronen direkt die Zustandsdichte der Oberfläche ab (unter der Voraussetzung, dass die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für alle Elektronen gleich groß ist). Dieser Wechselwirkungsprozess ist dominant für Ionische Flüssigkeiten und organische Materialien [64]. Die

Energiebilanz dieses Prozesses ergibt sich zu

$$(E - E_{1s}) = (E_F - E_{2s}) + \phi + E_{kin} \quad (2.9)$$

Die kinetische Energie des emittierten Elektrons beträgt

$$E_{kin} = (E_{2s} - E_{1s}) - \phi - (E_F - E) \quad (2.10)$$

Sie hängt somit nur von den festen Größen Fermienergie, Austrittsarbeit und der Energiedifferenz zwischen dem He 2s und He 1s Zustand ( $\Delta E = 19,8 \text{ eV}$ ) sowie der variablen Energie des Valenzbandelektrons ab.

### Autoionisation

Besitzt eine Probe eine genügend kleine Austrittsarbeit ( $\leq 2 \text{ eV}$ ), so kann aus einem besetzten Oberflächenzustand ein Elektron direkt in den freien 2s Zustand des metastabilen Heliumatoms tunneln. Es entsteht ein angeregtes, negatives Heliumion ( $\text{He}^{* / -}$ ). Diesem Resonanten Transfer können zwei konkurrierende Prozesse folgen. Einerseits kann das angeregte, negative Heliumion in einem intraatomaren Augerprozess, der Autodetachment genannt wird, zerfallen. Hierbei fällt ein 2s Elektron in den freien 1s Zustand des Heliums und das zweite 2s Elektron wird emittiert (siehe Abbildung 2.4 (d)). Im Spektrum wird dieser Prozess durch eine scharfe Struktur an der Fermikante beobachtbar. Die Halbwertsbreite dieser Struktur wird mit ca.  $0,5 \text{ eV}$  angegeben [104]. Andererseits kann das angeregte, negative Heliumion durch einen Augerabregungsprozess zerfallen. Dabei besetzt ein Elektron der Oberfläche das freie 1s Niveau des  $\text{He}^{* / -}$  und beide 2s Elektronen des Helumions werden emittiert [105]. Bei diesem Prozess wird die überschüssige Energie auf zwei Elektronen aufgeteilt, sodass im Spektrum ein verwaschener Untergrund detektiert wird.

### 2.2.5. Spektroskopie mit metastabilen Atomen (MIES)

Die Spektroskopie mit Metastabilen zeichnet sich durch extreme Oberflächensensitivität aus. Im Gegensatz zu den Photonen bei der Photoelektronenspektroskopie dringen die metastabilen Atome nicht in die Oberfläche ein, da sie nur thermische Energie im Bereich von wenigen meV besitzen. Am häufigsten wird metastabiles Helium als Anregungsstrahl verwendet. Die Wechselwirkung der metastabilen Heliumatome mit der Oberfläche erfolgt  $\sim 0,2 \text{ nm}$  vor der Oberfläche [106]. Somit ist MIES nur

sensitiv auf die molekularen Orbitale, die aus der Oberfläche herausragen. Die extreme Oberflächensensitivität ermöglicht es außerdem, die Orientierung von Adsorbaten auf der Oberfläche oder die Abhängigkeit der Orientierung mit der Bedeckung zu bestimmen. So kann aus den MIES Spektren von auf Gold adsorbierten 2- bzw. 4-Chlorbenzolmercaptan-Monolagen auf die Orientierung des Chlors, das neben bzw. gegenüber der zum Substrat bindenden Thiolgruppe sitzt, zum Substrat bzw. in Richtung Vakuum für die unterschiedlichen Isomere geschlossen werden [107]. Der Bereich der Oberfläche ist außerdem für die Wechselwirkung mit Adsorbaten von enormer Bedeutung, sodass die MIES Spektren Aufschluss über Wechselwirkungsprozesse an der Oberfläche liefern. Gerade in Kombination mit XPS und UPS Valenzbandspektren können weitere Aussagen über Grenzflächen generiert werden, da aufgrund der unterschiedlichen Informationstiefe dieser Techniken tiefenabhängige Trends im oberflächennahen Bereich ableitbar sind.

Ein wesentlicher Vorteil der Spektroskopie mit Metastabilen ist, dass es sich hier um eine zerstörungsfreie Messtechnik handelt, da die Metastabilen nur mit thermischer Energie auf die Oberfläche auftreffen und somit Zerstörungen, wie sie bei der Ionenstreuung, bei XPS oder bei AES in Form von Materialabtrag oder Strahlenschäden auftreten, ausgeschlossen werden. Weiterhin wird durch die Verwendung von Edelgasen als Projektil das Ablaufen von chemischen Reaktionen mit der Oberfläche verhindert. Jedoch kann eine Beleuchtung der untersuchten Probe mit UV-Licht, das zusammen mit den Metastabilen emittiert wird, im momentanen Aufbau der genutzten Quelle nicht verhindert werden. Prinzipiell kann das UV-Licht empfindliche Bindungen an der Oberfläche aufbrechen und so zur Desorption der beteiligten Spezies führen. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Effekt aufgrund der geringen UV-Intensität während der MIES Messungen an Ionischen Flüssigkeiten vernachlässigbar ist. Weiterhin konnte in eigenen Studien keine Veränderung der Spektren durch UV-Strahlung, wie sie während üblicher UPS Messungen emittiert wird, nachgewiesen werden. Die UPS Quelle emittiert im Vergleich zur MIES Quelle ein Vielfaches der UV-Strahlung.



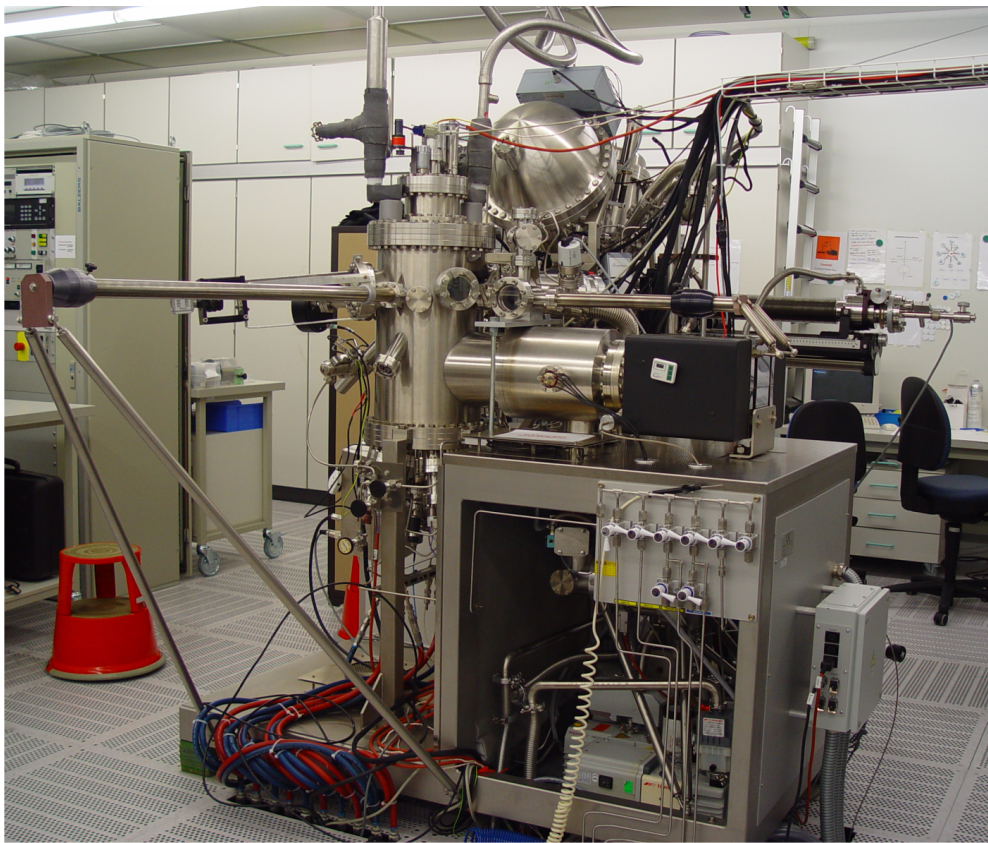
## 3. Experimenteller Aufbau

Zunächst werden in diesem Kapitel die UHV-Anlagen, an denen die Experimente im Rahmen dieser Promotion durchgeführt wurden, vorgestellt. Anschließend wird ein Überblick über die verwendeten Anregungsquellen, sowie über die Messsysteme zur Elektronendetektion gegeben. Weiterhin wird das genutzte QMS, das zur Restgasanalyse während der Photoelektronenspektroskopie genutzt wurde, vorgestellt. Abschließend wird die Probenpräparation erläutert.

### 3.1. Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul

Ein Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde am „Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul“, das im Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien (ZMN) der TU Ilmenau aufgebaut ist, durchgeführt. Die von der Firma Omicron Nanotechnology GmbH (Taunusstein) erstellte Anlage besteht aus einer Präparationskammer, der damit verbundenen Analytikammer sowie einer Schleusenkammer, die zum Einbringen der Proben ins Vakuum genutzt wird. Die Abbildung 3.1 zeigt eine Fotografie der UHV Apparatur.

Durch den kombinierten Einsatz von Drehschieberpumpen, Turbomolekularpumpen, Titansublimationspumpen und Ionengetterpumpen wird in den beiden Hauptkammern ein Basisdruck von  $p \leq 2 \cdot 10^{-10}$  mbar gewährleistet. In der Schleuse erreicht man nach kurzer Pumpzeit mit einer Turbomolekularpumpe und vorgeschalteter Drehschieberpumpe einen Druck von  $p \leq 2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Der Probentransfer von der Schleuse über die Präparationskammer in die Analytikammer kann innerhalb weniger Minuten realisiert werden. Zur Oberflächenpräparation und zur Epitaxie stehen in der Präparationskammer eine Argon-Sputterquelle, drei Elektronenstrahlverdampfer, zwei Knudsenzellen und eine Stickstoffplasmaquelle zur Verfügung. Während des Schichtwachstums kann durch die Beugung hochenergetischer Elektronen (RHEED, engl. Reflection High Energy Electron Diffraction) die Qualität der Schichten kontrolliert werden. Die Analytikammer verfügt über



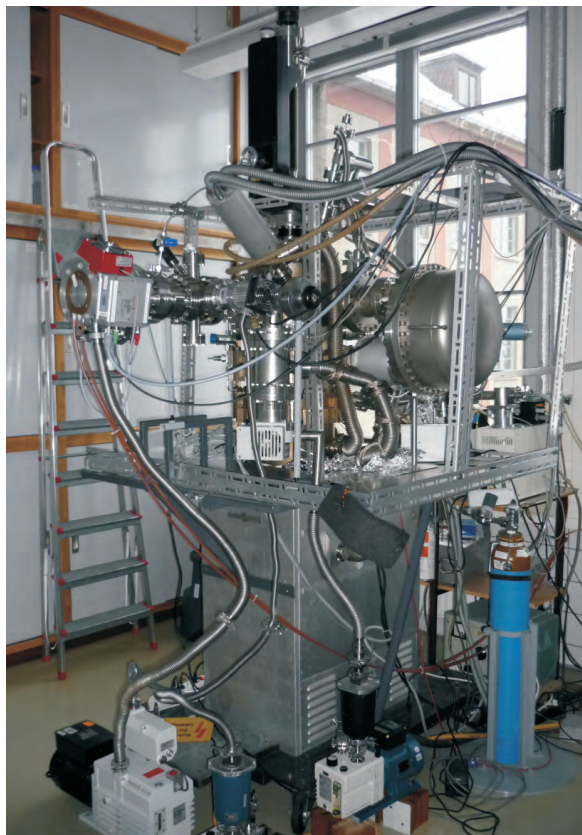
**Abbildung 3.1.:** Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul im ZMN.

die Messmethoden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES), die zur stöchiometrischen und elektronischen Charakterisierung von Oberflächen eingesetzt werden. Bei schlecht leitenden und isolierenden Proben kann durch einen Neutralisator (einer niederenergetischen Elektronenquelle) die Aufladung, die bei den spektroskopischen Methoden durch die Elektronenemission hervorgerufen wird, kompensiert werden. Zur Untersuchung der Morphologie stehen die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) zur Verfügung. Weiterhin kann die Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM) zur Probencharakterisierung verwendet werden. Um die Wechselwirkung von Molekülen und Atomen mit Oberflächen zu untersuchen, besitzt die Analytikammer ein spezielles Gaseinlasssystem, einen Alkali-Verdampfer sowie eine Wasserstoffquelle. Die Analyse von Dekompositionsprodukten während der spektroskopischen Untersuchung von Proben und des Restgases erfolgt in dieser Kammer mithilfe der Quadrupolmassenspektrometrie (QMS).



### 3.2. MIES-Apparatur

Die MIES-Apparatur, eine UHV Apparatur der Firma Leybold-Heraeus (heute Oerlikon Leybold Vacuum), war zum Zeitpunkt der durchgeführten Messungen im Faraday-Bau am Institut für Physik aufgebaut. Eine Fotografie der MIES-Apparatur ist in der Abbildung 3.2 gezeigt. Sie besteht aus der Hauptkammer, der Schleuse sowie der MIES-Quelle. Diese drei Bestandteile sind jeweils mit einem separaten Pumpsystem ausgestattet, wobei die MIES-Quelle und die Schleuse mit der Hauptkammer durch Ventile verbunden sind. Die Hauptkammer wird über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, eine Titansublimationspumpe sowie eine Ionengetterpumpe evakuiert und erreicht derzeit einen Basisdruck von  $\sim 10^{-9}$  mbar. Die Schleusenkammer, die zum Einbringen der Proben ins UHV genutzt wird, kann über einen Pumpstand der Firma Saskia Hochvakuum- und Labortechnik (heute Ilmvac GmbH) in den Hochvakuumbereich ( $\sim 10^{-6}$  mbar) evakuiert und anschließend über die Turbomolekularpumpe der Hauptkammer auf Transferdruck ( $\leq 2 \cdot 10^{-7}$  mbar) gebracht werden. Die MIES-Quelle wird im Abschnitt 3.3.3 näher beschrieben.



*Abbildung 3.2.: MIES-Apparatur im Faradaybau.*

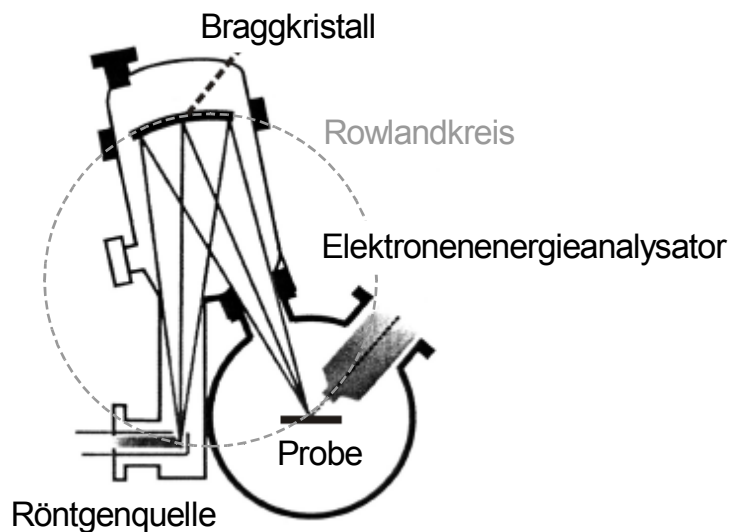
Die elektronische Struktur von Proben kann in der MIES-Apparatur mittels XPS, UPS und der Spektroskopie mit metastabilem Helium (MIES) untersucht werden. Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur kristalliner Proben steht LEED (engl. Low Energy Electron Diffraction), die Beugung langsamer Elektronen an Oberflächen, zur Verfügung. Die Analyse des Restgases erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer. Zur Oberflächenpräparation steht eine Argon-Sputterquelle zur Verfügung. Zusätzlich wurde während der Promotionszeit ein Alkaliverdampfer in der MIES-Apparatur integriert und die Probenkühlung am Manipulator realisiert. Mit einem Thermoelement (K-Typ) am Substrathalter, das in der Kontaktregion des Kupferkühlkörpers und des Probenhalters angebracht ist, konnten Temperaturen bis  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen werden.

## 3.3. Anregungsquellen und Elektronendetektion

### 3.3.1. Röntgenquellen

Der Großteil der in dieser Arbeit gezeigten XPS Spektren wurde am „Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul“ unter Verwendung von monochromatisierter  $\text{AlK}\alpha$  Strahlung aufgenommen. Diese Strahlung wird in der PHI 10-60E Röntgenquelle erzeugt und im Quarzkristall-Monochromator XM1000 monochromatisiert. Die Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau der monochromatisierten Röntgenquelle. In der Analytikammer sind die Anode und der Braggkristall auf einen Rowlandkreis von 500 mm Durchmesser positioniert, wobei die Probe an der Stelle platziert ist, an der die monochromatisierte Röntgenstrahlung refokussiert wird. Dadurch wird eine hohe Strahlungsintensität im Messfleck erreicht. Im Monochromator wird ein Teil des  $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  Dubletts, die Satellitenlinien (z.B.  $\text{AlK}\alpha_{3,4}$ ) und ein Großteil des Bremsstrahlungshintergrundes ausgeblendet. Dies führt zu einer leichten Verschiebung der Photonenenergie auf  $h\nu = 1486,7\text{ eV}$  und zu einer geringen Linienbreite von  $\text{FWHM} = 0,25\text{ eV}$  [84, 108]. Die geringe Linienbreite führt zu einer verbesserten Energieauflösung, wodurch auch kleine Verschiebungen der Bindungsenergie in den Kernniveaus detektiert werden können. Die monochromatisierte Röntgenquelle wurde bei einer Hochspannung von  $U = 14\text{ kV}$  und einem Emissionsstrom von  $I_E = 21\text{ mA}$  betrieben. Unter Verwendung des „Small Spot“ Filaments wird eine Probenfläche von ca.  $1\text{ mm}^2$  beleuchtet.

Die ZMN-Apparatur verfügt weiterhin über die Röntgenquelle DAR 400, die zwei Anoden zur Generation von  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253,6\text{ eV}$ ) und  $\text{AlK}\alpha$  ( $h\nu = 1486,6\text{ eV}$ )



**Abbildung 3.3.:** *Prinzipische Skizze einer monochromatisierten Röntgenquelle sowie die typische Positionierung der Probe und des Elektronenenergieanalysators in der XPS Messanordnung [108].*

Strahlung besitzt. Bei dieser Doppelanoden-Röntgenquelle beträgt die Linienbreite der charakteristischen  $MgK\alpha$ -Strahlung  $0,7\text{ eV}$  und der  $AlK\alpha$ -Strahlung  $0,85\text{ eV}$ . Die Quelle wird typischerweise bei einer Hochspannung von  $U = 13\text{ kV}$  und einem Emissionsstrom von  $I_E = 13\text{ mA}$  betrieben. Der Abstand zwischen dem Aluminiumfenster der Röntgenröhre und der Probenoberfläche beträgt ca.  $1 - 2\text{ cm}$ . Im Gegensatz zur monochromatisierten Quelle, bei der aufgrund des geometrischen Aufbaus nur Röntgenphotonen die Probe erreichen, gelangen bei Nutzung der nicht monochromatisierten Quelle auch Elektronen, die durch das Aluminiumfenster hindurch treten oder dort generiert werden, auf die Probe. Die Doppelanoden-Röntgenquelle kam bei den Degradationsmessungen, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, zum Einsatz.

An der MIES-Apparatur steht eine wassergekühlte Röntgenröhre RQ 20/63 der Firma Leybold-Heraeus zur Verfügung. Sie ist ausgestattet mit einer mit Magnesium und Aluminium beschichteten Doppelanode. Die Röntgenquelle wurde mit einer Hochspannung von  $U = 12\text{ kV}$  und einem Emissionsstrom von  $I_E = 20\text{ mA}$  betrieben. Die mit dieser Röntgenröhre aufgenommenen XPS Spektren dienen vor allem der Qualitätskontrolle der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten und werden in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

### 3.3.2. UV-Quelle

Die Erzeugung von UV-Licht erfolgt an der ZMN-Apparatur durch eine HIS 13 (Omicron) Gasentladungquelle. Die differentiell gepumpte Quelle ist an der Analytikammer angebracht und verfügt über eine Wasserkühlung. Der Aufbau der Quelle und die Funktionsweise sind in dem Literaturzitat [109] beschrieben. Die Quelle kann mit verschiedenen Gasen (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Wasserstoff) betrieben werden, wobei hier ausschließlich Helium verwendet wurde. Über ein Nadelventil wird das Helium in die Quelle eingelassen. Die Photonen werden in einer Kalt-Kathoden-Kapillar-Entladung erzeugt und der Entladungsstrom wird elektronisch stabilisiert. Bei der Gasentladung entsteht neben der dominierenden He I Strahlung auch He II Strahlung, deren Intensität stark von den Betriebsparametern der Quelle abhängt. Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Hauptlinien der He I und He II Serien, wobei die Photonenenergie, die relative Intensität und der Abstand zur  $\alpha$ -Linie, der sogenannte Satelliten-Shift, angegeben sind. Um eine optimale Ausbeute von He I $\alpha$  Photonen, die eine Energie von  $h\nu = 21,22$  eV besitzen, zu erzeugen, wird die Quelle bei einem Druck von  $p \sim 4 \cdot 10^{-2}$  mbar und einem Emissionsstrom von  $I = 100$  mA betrieben. Zur Generation eines hohen Anteils der He II $\alpha$  Photonen ( $h\nu = 40,81$  eV) wird ein Druck von  $p \sim 9 \cdot 10^{-3}$  mbar und ein Emissionsstrom von  $I = 250$  mA eingestellt. Die Auflösung der UPS-Spektren liegt unterhalb von 150 meV und wurde aus der Verbreiterung der Fermikante einer Silberreferenzprobe bestimmt.

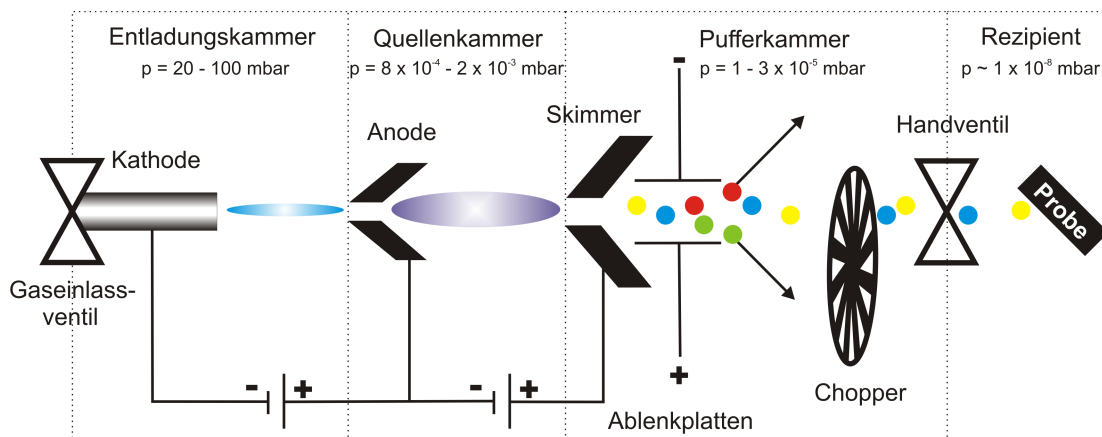
Spektrallinie	Energie in eV	relative Intensität in %	Satelliten-Shift in eV
He I $\alpha$	21,22	100	0
He I $\beta$	23,09	1,2 ... 1,8	1,87
He I $\gamma$	23,74	0,5	2,52
He II $\alpha$	40,81	100	0
He II $\beta$	48,37	$\leq 10$	7,56
He II $\gamma$	51,02	k.A.	10,2

**Tabelle 3.1.:** Photonenenergie, relative Intensität und Satelliten-Shift der He I und He II Photonen, die in der UV-Quelle HIS 13 beim Betrieb mit Helium erzeugt werden [109].

### 3.3.3. MIES-Quelle

Die Ilmenauer MIES-Quelle wurde in Anlehnung an die MIES-Quelle der TU Clausthal gefertigt. Der Anbau der MIES-Quelle an die Apparatur erfolgte bereits 2007,

### 3.3 Anregungsquellen und Elektronendetektion



**Abbildung 3.4.:** Schematischer Aufbau der MIES-Quelle frei nach [110, 111].

während die Inbetriebnahme sowie die Optimierung im Laufe dieses Promotionsvorhabens erfolgten. Die MIES-Quelle ist ausgestattet mit einer HiPace 400 Turbomolekularpumpe von Pfeiffer Vacuum sowie einer kleineren V 70 Turbomolekularpumpe von Saskia, wobei als Vorpumpen Drehschieberpumpen (Pfeiffer Vacuum Duo 20M und Labovac PK 4D) verwendet werden. In der Quelle herrscht bei Nichtbetrieb ein Druck von  $p_M \leq 2 \cdot 10^{-8}$  mbar, der mit einem Kaltkathoden-Drucksensor (Pfeiffer Vacuum, IKR 261) in der Quellenkammer bestimmt wird.

Der Aufbau der MIES-Quelle ist schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt. Sie kann in drei Regionen unterteilt werden: die Entladungskammer, die Quellenkammer und die Pufferkammer. Die Quelle wurde ausschließlich mit Helium betrieben, sodass im Folgenden nur der Betrieb mit Helium beschrieben wird. Durch eine Hohlkathode wird Helium in die Entladungskammer eingelassen. Hier stellt sich während des Betriebs ein Druck von 20 – 100 mbar ein. Zum Zünden der Entladung wird zwischen Kathode und Anode eine Gleichspannung von mehreren hundert Volt angelegt. Durch Elektronenstöße entstehen in der Entladung neben den metastabilen Heliumatomen Photonen (He I-Photonen),  $\text{He}^+$  Ionen und Rydbergatome. Die als differentielle Pumpstufe wirkende Anode grenzt die Entladungskammer von der Quellenkammer ab. Der Druck in der Quellenkammer beträgt im Entladungsbetrieb zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Durch den geringeren Druck wird die Abregung der Metastabilen durch Stöße mit anderen Teilchen reduziert. Zum Zünden einer zweiten Entladung kann zwischen Anode und Skimmer eine Spannung angelegt werden, was zu einer Erhöhung der Ausbeute an metastabilen Heliumatomen und zu einer größeren Photonenausbeute führt. In der Pufferkammer werden geladene Teilchen durch die Ablenkplatten aus dem Strahl entfernt. Hier herrscht bei Betrieb ein Druck von  $1 - 3 \cdot 10^{-5}$  mbar. Mithilfe des Chop-

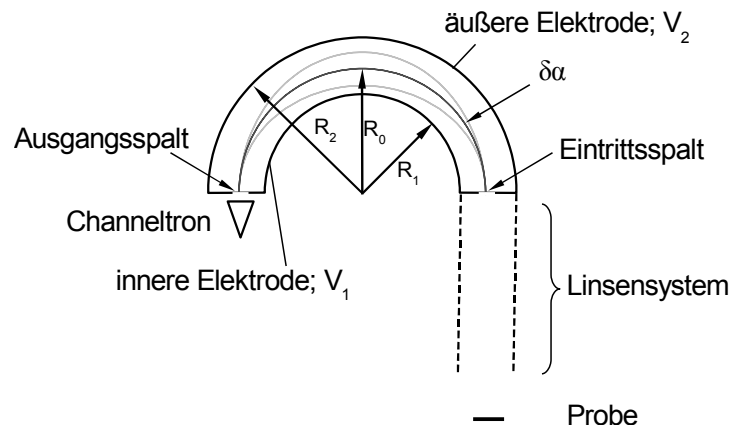
pers und aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit können die metastabilen Heliumatome und die Photonen getrennt werden. Der Metastabilen-Photonen-Strahl wird zunächst im Chopper zerhackt. Die Photonen treffen nach einer Laufzeit von wenigen Nanosekunden auf die Probenoberfläche, wohingegen die Metastabilen, die eine Geschwindigkeit von ca.  $2000 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  [110] besitzen, nach einigen hundert Mikrosekunden die Strecke zwischen Entladungszone und Probenoberfläche zurückgelegt haben. Aufgrund dieser unterschiedlichen Flugzeit von Photonen und Metastabilen ist eine Eichung, der im Zweikanalmodus aufgenommenen Spektren, in MIES-Spektrum und UPS-Spektrum möglich. Die Messung des reinen MIES-Spektrums kann in der Zeit, in der der Strahlengang durch den Chopper geschlossen ist, erfolgen. Der Chopper wird standardmäßig mit einer Frequenz von 2 kHz betrieben. Die Vorgehensweise zur Eichung der Messfenster sowie eine detaillierte Beschreibung der Quelle ist in den Literaturzitate [110] und [111] zu finden. Da der UPS-Anteil der Ilmenauer MIES-Quelle sehr gering ist, konnte weitestgehend auf die Verwendung des Choppers verzichtet werden. Die Tabelle 3.2 fasst die Betriebsparameter der MIES-Quelle zusammen.

Parameter	Größe
Strom 1. Entladung	60 mA
Spannung 1. Entladung	220 V
Strom 2. Entladung	50 mA
Spannung 2. Entladung	80 V
Druck in Entladungskammer	20 – 100 mbar
Druck in Quellenkammer	$8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ mbar
Druck in Pufferkammer	$1 - 3 \cdot 10^{-5}$ mbar
Verhältnis $\text{He}^*(2^3S_1)$ zu $\text{He}^*(2^1S_0)$	7 : 1

**Tabelle 3.2.:** Betriebsparameter der MIES-Quelle.

### 3.3.4. Hemispherische Elektronenenergieanalysatoren

Zur Analyse der Energieverteilung der emittierten Elektronen wird in beiden UHV Anlagen ein hemisphärischer Elektronenenergieanalysator (CHA: engl. Concentric Hemispherical Analyzer) genutzt. Am „Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul“ dient ein EA 125 (Omicron) Energieanalysator, an dessen Ausgangsspalt sieben Channeltron Elektronenvervielfacher angebracht sind, zur Aufnahme der spektrale Energieverteilung  $I(E_{\text{Kin}})$  der emittierten Elektronen. Ein EA 10/100 (Leybold-Heraeus) Energieanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher ist an der MIES-Apparatur angebracht. Beide



**Abbildung 3.5.:** Schematischer Aufbau eines hemisphärischen Elektronenenergieanalysators [112].

Analysatoren können in den Modi „konstante Retardierung“ und, dem hier verwendeten Modus, „konstante Passenergie“ betrieben werden.

Die Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau eines hemisphärischen Elektronenenergieanalysators. Ein elektrostatisches Linsensystem sammelt die von der Probe emittierten Elektronen, fokussiert sie auf den Eintrittspalt des CHA und bremst bzw. beschleunigt die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator auf die Passenergie  $E_P$  [113]. Durch Variation der Beschleunigungsspannung können nacheinander alle kinetischen Energien der emittierten Elektronen detektiert werden. Die Basis des CHA bilden zwei hemisphärische Elektroden der Radien  $R_1$  und  $R_2$  mit den angelegten Spannungen  $V_1$  und  $V_2$ , wodurch die Passenergie festgelegt wird. Nur Elektronen mit der Passenergie  $E_P$  können den hemisphärischen Analysator auf einer Kreisbahn durchqueren. Die folgende Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen den Radien ( $R_1$ ,  $R_2$ ) und den Spannungen ( $V_1$ ,  $V_2$ ) der hemisphärischen Elektroden und  $E_P$  an:

$$E_P = \frac{e \cdot (V_2 - V_1)}{\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}} \quad (3.1)$$

Aufgrund der Spaltabmessungen können Elektronen aus unterschiedlichen Eintrittswinkeln in den Analysator gelangen, sodass auch Elektronen, deren Energie geringfügig von der Passenergie ( $E_P \pm \Delta E$ ) abweicht, den Analysator durchqueren können. Die Energieauflösung  $\Delta E$  des CHA kann durch die Gleichung

$$\Delta E = E_P \cdot \left( \frac{d}{2R_0} + \left( \frac{\alpha}{2} \right)^2 \right) \quad (3.2)$$

Eigenschaften	EA 125	EA 10/100
mittlerer Radius ( $R_0$ )	125 mm	96 mm
Akzeptanzwinkel	8° (High Magnification Mode)	15°
Elektronendetektor	7 Channeltron Elektronenvervielfacher	Sekundärelektronenvervielfacher
Auflösung	gemessen an Silber-Eichprobe ( $Ag3d_{5/2}$ )	gemessen an Au-Eichprobe ( $Au4f_{7/2}$ )
$E_P = 50$ eV	1,18 eV	1,73 eV
$E_P = 35$ eV	0,89 eV	1,45 eV
$E_P = 20$ eV	0,65 eV	1,24 eV
$E_P = 15$ eV	0,58 eV	
$E_P = 10$ eV	0,53 eV	1,18 eV
$E_P = 5$ eV	0,52 eV	0,90 eV
Röntgenstrahlung	monochromatisierte $AlK\alpha$	nicht monochrom. $AlK\alpha/MgK\alpha$

**Tabelle 3.3.:** Eigenschaften der Energieanalytoren EA 125 (Omicron) und EA 10/100 (Leybold-Heraeus).

beschrieben werden, wobei  $d$  die Breite des Eingangs- und Ausgangsspalt,  $R_0$  den mittleren Radius des Analysators und  $\alpha$  den maximalen Akzeptanzwinkel bezeichnen. Das Elektronensignal, das den Analysator verlässt, wird abschließend durch einen Elektronenvervielfacher verstärkt. In der Tabelle 3.3 sind Details zu den hier genutzten Analysatoren zusammengestellt.

### 3.4. Quadrupolmassenspektrometer

In der Analytikammer des „Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul“ sowie in der MIES-Apparatur ist jeweils ein Balzers Quadrupolmassenspektrometer vom Typ Prisma QME 200 bzw. QMA 200 angebracht. In einem Massebereich von 1 – 200 amu können die Ionen mit einem Channeltron detektiert werden, wobei die Nachweisgrenze  $10^{-14}$  mbar beträgt [114]. Die Auflösung kann auf 0,5 – 2,5 amu eingestellt werden.

Die Massenspektrometrie basiert prinzipiell auf der Messung von Partialdrücken, wobei die chemische Zusammensetzung eines Gasvolumens analysiert werden soll. Bei der Massenspektrometrie werden zunächst die sich in der Gasphase befindlichen Substanzen ionisiert. Zur Ionenerzeugung werden in den hier verwendeten QMS zwei Heizfäden aus thoriertem Iridium eingesetzt. Anschließend werden die erzeugten Ionen in einem Massefilter, der bei einem QMS aus vier parallelen, quadratisch angeordneten Stabelektroden besteht, an denen eine Gleichspannung mit überlagertem Wechselfeld angelegt wird, nach dem Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) sortiert. Der Ionenstrom, der den Massefilter verlässt und eine Maßzahl für den Partialdruck der ionisierten Substanz darstellt, wird abschließend mit einem Faraday-Detektor oder einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessen.



Bei der kontinuierlichen Restgasanalyse mit dem QMS kann das Ausgasen der Ionischen Flüssigkeiten nach dem Eintrag in den Rezipienten kontrolliert werden sowie auf ausgasende Verunreinigungen, wie sie beispielsweise bei hygroskopischen Ionischen Flüssigkeiten durch ausgasendes Wasser verursacht werden, zurückgeschlossen werden. Bereits während des Einschleusens wurden Flüssigkeiten mit substituiertem Imidazolium-Kation und  $[\text{FAP}]^-$  Anion als besonders kritische Proben ausgemacht. Im weiteren Verlauf der Experimente bestätigte sich dieser Sachverhalt. QMS diente weiterhin als wichtiges Hilfsmittel bei der Beurteilung der Degradation von Ionischen Flüssigkeiten unter dem Einfluss von Strahlung, wobei zahlreiche, abgespaltene Fragmente im Restgas detektiert werden konnten (siehe Kapitel 6).

## 3.5. Proben und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Ionischen Flüssigkeiten wurden bei Io-Li-Tec und Merck erworben, beziehungsweise von Kollegen der TU Clausthal und der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung gestellt. Im Anhang C ist die Herkunft der Proben aufgelistet.

Als Substrat, auf denen die ILs aufgebracht wurden, diente ein ca. 200 nm dicker, polykristalliner Goldfilm, der auf einen n-Typ Siliziumwafer (Si(100)) mit einer 10 nm dicken Titanlage als Haftvermittlungsschicht aufgebracht wurde. Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wurde mit einer in Piranhasäure gereinigten Glaspipette auf das Substrat aufgetragen. Dabei wurde eine homogene Benetzung des Goldsubstrats angestrebt. Überschüssige Flüssigkeit wurde an einer Ecke des Substrats mit einem Labortuch abgesaugt. Ausgehend von einem Tropfenvolumen von  $\sim 10 \mu\text{l}$  Ionsicher Flüssigkeit, das ein typischerweise  $1 \text{ cm}^2$  großes Goldsubstrat benetzt, erhält man eine Schichtdicke von ca.  $100 \mu\text{m}$ .

Die Probe wurde unmittelbar nach der Präparation in die Schleusenkommer des jeweiligen UHV Systems eingebracht und unverzüglich evakuiert. Nach kurzer Zeit wurde ein Druck in der Schleuse von  $\leq 2 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht. Vor dem Transfer ins UHV wurde die Probe üblicherweise für mehrere Stunden in der Schleuse gelagert. Die Probenpräparation einiger Ionischer Flüssigkeiten wurde in der Glovebox im ZMN durchgeführt. Die betreffenden Ionischen Flüssigkeiten waren vor der Präparation in einer Glasampulle luftdicht eingeschlossen. Eine so präparierte Probe wurde unter Stickstoffatmosphäre in einen transportablen Hochvakuumtransferstab verstaut und anschließend zügig an das Vakuumsystem angeflanscht.



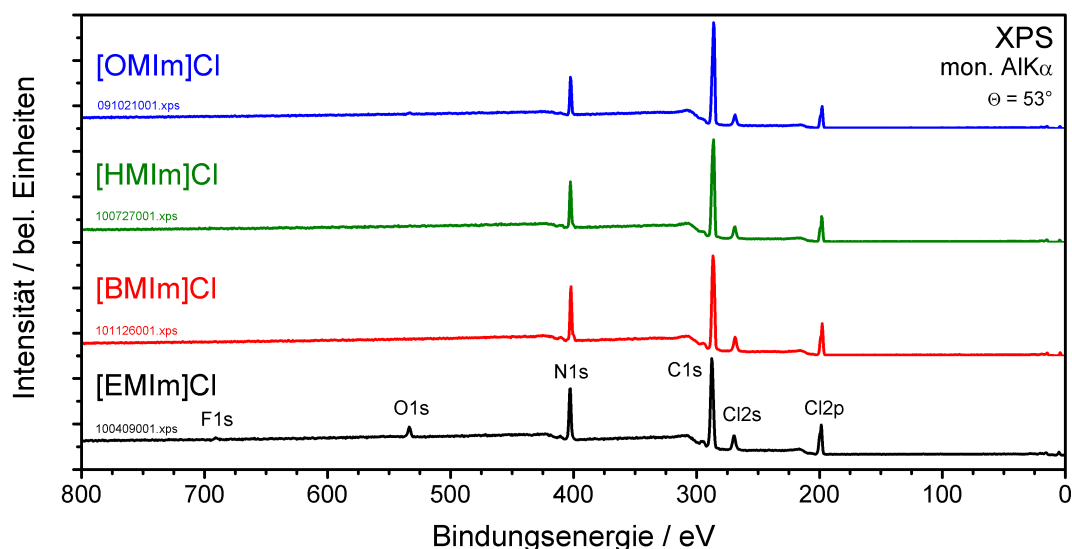
## 4. Elektronische Struktur von Ionischen Flüssigkeiten

In diesem Kapitel soll die chemische und elektronische Struktur von verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten analysiert werden. Im Vordergrund stehen zunächst Ionische Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen, die in der Fachliteratur einen großen Stellenwert einnehmen. Dabei wird zunächst das einfache Chlorion als Gegenion zum Imidazolium-Kation betrachtet und später das komplexere, häufig untersuchte Bis(trifluorosulfonyl)imide-Anion. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Anionen auf die elektronische Struktur von Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion diskutiert. Weiterhin wird der Einfluss von verschiedenen Kationen auf die elektronischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluorosulfonyl)imide-Ion dargestellt.

### 4.1. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und einfachem Anion: [XMIm]Cl

Unter Nutzung unterschiedlich oberflächensensitiver Spektroskopiemethoden (XPS, UPS und MIES) sowie mit winkelabhängigem XPS (ARXPS) wird im Folgenden die elektronische Struktur von [XMIm]Cl bestimmt und Rückschlüsse auf die Zusammensetzung bzw. Orientierungseffekte an der Oberfläche gezogen. Die Interpretation der Messdaten wird durch Berechnungen, die von Markus Reinmöller (FG Theoretische Physik I, TU Ilmenau) durchgeführt wurden, unterstützt. Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden bereits teilweise im Artikel „*Surface Electronic Structure of [XMIm]Cl Probed by Surface-Sensitive Spectroscopy*“ (siehe Zitat [115]) veröffentlicht.

Mit [XMIm]Cl werden in dieser Arbeit Ionische Flüssigkeiten des Typs 1,3-Dialkylimidazoliumchlorid bezeichnet, wobei eine Seitenkette des Imidazolrings eine Methylgruppe ist und die andere Seitenkette von einer X = Ethyl-, Butyl-, Hexyl- oder



**Abbildung 4.1.:** XPS Übersichtsspektren von [XMIIm]Cl aufgenommen mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung unter einem Emissionswinkel von  $\Theta = 53^\circ$ .

Octylkette gebildet wird. Durch die Variation der Alkylkette wird eine einfache Strukturänderung hervorgerufen. Die hier untersuchten Ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Cl und [BMIm]Cl lagen bei Raumtemperatur als weiße, kristalline Festkörper vor. Die Schmelztemperatur beträgt für [EMIm]Cl  $89^\circ\text{C}$  [44] und für [BMIm]Cl  $41^\circ\text{C}$  [45]. [HMIm]Cl und [OMIm]Cl sind bei Raumtemperatur flüssig. Vor Einbringung ins Vakuum wurden [EMIm]Cl und [BMIm]Cl auf einer Heizplatte erwärmt. Nach dem Schmelzen wurden die Proben innerhalb weniger Minuten von der Heizplatte ins Vakuum eingebracht. Mit dieser Präparationsmethode konnte [BMIm]Cl gut gehandhabt werden und erneutes Erstarren wurde nicht beobachtet. [EMIm]Cl zeigte jedoch starke Rekristallisationstendenzen im Vakuum, was sich auf die Probenhandhabung derart auswirkte, dass XPS Messungen nur bei einem Emissionswinkel von  $\Theta = 53^\circ$  durchgeführt werden konnten. In dieser Messkonfiguration liegt die Probe horizontal in der Apparatur und kann nicht vom Probenhalter in die Apparatur fallen.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden XPS Untersuchungen an den [XMIIm]Cl Flüssigkeiten mittels monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung durchgeführt. Die Abbildung 4.1 zeigt die XPS Übersichtsspektren von [EMIm]Cl, [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl. Unabhängig von der konkreten Flüssigkeit wurden die Hauptbestandteile Kohlenstoff (C 1s), Stickstoff (N 1s) und Chlor (Cl 2s und Cl 2p) nachgewiesen. Daneben wurden geringe Mengen Sauerstoff bei [EMIM]Cl, [HMIM]Cl

und [OMIm]Cl detektiert. Da diese Gruppe von Ionischen Flüssigkeiten hygroskopisch ist [116], ist der nachgewiesene Sauerstoff mit großer Wahrscheinlichkeit auf Wasser-Verunreinigungen zurückzuführen. Gold ([BMIM]Cl, [HMIm]Cl) ist ein Fremdsignal, welches auf das Substratmaterial zurückgeführt werden kann. Zu erwähnen ist, dass eine homogene Benetzung der Substratfläche bei [XMIm]Cl nur schwer realisierbar war. Außerdem wurde bei einigen [EMIm]Cl bzw. [BMIm]Cl Proben eine Reaktion mit Gold während der Heizprozedur beobachtet. Dabei löste sich das Gold vom darunter liegenden Substrat ab. Es wurden nur Proben im UHV untersucht, die ein makroskopisch intaktes Goldsubstrat aufwiesen. Das detektierte Goldsignal kann einerseits auf eine inhomogene Benetzung des Substrats mit der IL zurückgeführt werden, andererseits ist aber auch eine Wechselwirkung der IL mit dem Substrat möglich. Dafür, dass eine Kombination beider Erklärungen möglich ist, spricht, dass sich beispielsweise die  $Au 4f_{7/2}$  Struktur einer [BMIm]Cl Messung ( $\Theta = 0^\circ$ ) in zwei Komponenten bei 83,6 eV und 85,5 eV aufspaltet, wobei erstere dem Substratmaterial zugeordnet werden kann und letztere auf eine Au–Cl Verbindung hindeutet [97]. Während in-situ STM Untersuchungen an nicht getrocknetem [BMIm]PF<sub>6</sub> beobachteten Endres et al. eine Reaktion mit dem Goldsubstrat, die mit höherem Wassergehalt verstärkt abläuft [8].

Silizium wurde in äußerst geringer Konzentration bei [HMIm]Cl nachgewiesen. Geringe Mengen von Fluor wurden bei [EMIm]Cl detektiert. Außer im Fall von [EMIm]Cl sind die diskutierten Verunreinigungen in den gezeigten Übersichtsspektren aufgrund der geringen Intensität nicht sichtbar, konnten jedoch in den Detailspektren aufgelöst werden.

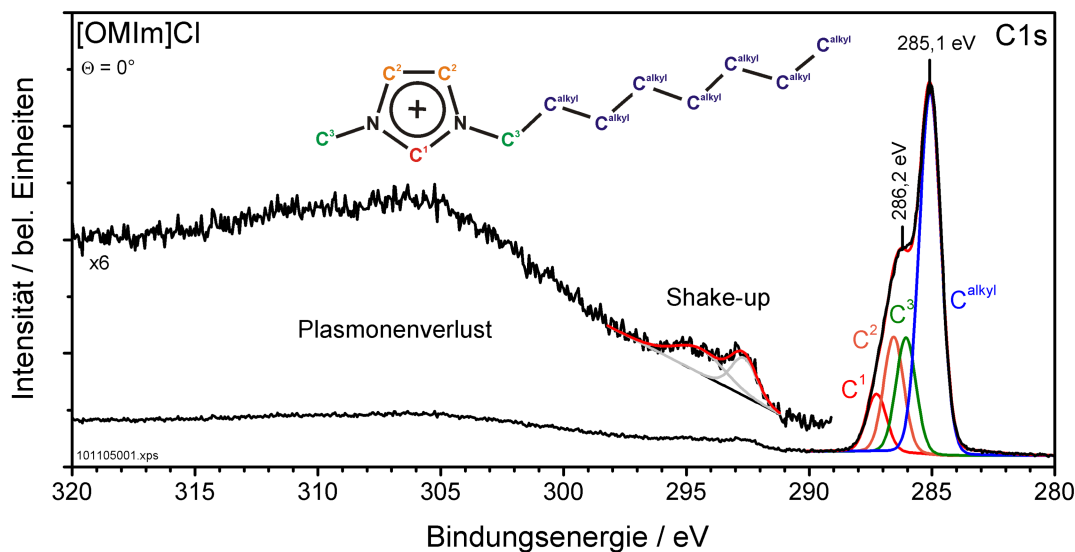
In Tabelle 4.1 ist die elementare Zusammensetzung der [XMIm]Cl Proben, die aus der Peakfläche der einzelnen Elemente (N 1s, C 1s, Cl 2s, O 1s, Au 4f, Si 2s und F 1s) berechnet wurde, zusammengestellt. Die berechnete prozentuale Verteilung wurde hierbei auf die Atome eines Ionenpaars bezogen. Die nominell erwarteten Werte für die Elementzusammensetzung sind in Klammern angegeben. Das Berechnungsverfahren zur Ermittlung der elementaren Zusammensetzung basiert auf der Annahme einer homogenen Durchmischung und kann im Anhang B eingesehen werden. [EMIm]Cl zeigt eine starke Abweichung zur nominellen Elementzusammensetzung. Neben dem höheren Anteil an Verunreinigungen ( $\leq 0,3$  Atome pro Ionenpaar) erschweren zusätzlich Aufladungseffekte, hervorgerufen durch die Rekristallisation der Flüssigkeit (siehe [EMIm]Cl Kernniveauspektren in Abbildung 4.3), die Interpretation der Messdaten, sodass diese zur globalen Auswertung der [XMIm]Cl XPS-Daten nur qualitativ einbezogen werden. Die Ionischen Flüssigkeiten [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl wurden mit unter-

Ionische Flüssigkeit	$\Theta$	Kation		Anion	Verunreinigungen			
		N 1s	C 1s	Cl 2s	O 1s	Au 4f	Si 2s	F 1s
[EMIm]Cl	53°	1,57 (2)	6,50 (6)	0,70 (1)	0,20			0,03
[BMIm]Cl	0°	1,81	8,24	0,93		0,01		
	53°	1,79 (2)	8,31 (8)	0,89 (1)		$\leq 0,01$		
	70°	1,70	8,37	0,93		$\leq 0,01$		
[HMIm]Cl	0°	1,84	10,19	0,92	0,02	0,02		
	53°	1,72 (2)	10,34 (10)	0,88 (1)	0,03	$\leq 0,01$	0,02	
[OMIm]Cl	0°	1,74	12,30	0,96	0,03			
	53°	1,76 (2)	12,29 (12)	0,95 (1)	0,03			
	70°	1,57	12,61	0,82	0,07			

**Tabelle 4.1.:** Experimentell bestimmte Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMIIm]Cl, die auf der Anzahl der Atome eines Ionenpaares bezogen ist. Die nominellen Werte sind in Klammern angegeben.

schiedlichem Emissionswinkeln zur Oberflächennormalen ( $\Theta = 0^\circ, 53^\circ, 70^\circ$ ) gemessen, was zusätzliche Auskunft zu Orientierungseffekten an der Oberfläche liefert. Die Elementzusammensetzung für [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl entspricht im Wesentlichen der erwarteten Verteilung, jedoch ist der Kohlenstoffanteil bei allen Proben leicht erhöht und Chlor und Stickstoff liegen unter dem erwarteten Wert. Mit zunehmendem Emissionswinkel und somit zunehmender Oberflächensensitivität verstärkt sich dieser Effekt. Um Aufschluss über den Ursprung der Abweichungen von einer homogenen Verteilung zu erhalten und um so bevorzugte Anordnungen an der Oberfläche aufzudecken, ist eine genaue Analyse der Kernniveaus in Abhängigkeit vom Emissionswinkel unabdingbar.

Die einzelnen Elemente können den unterschiedlichen Bestandteilen der Ionischen Flüssigkeiten zugeordnet werden. Das Chlorsignal liefert Informationen über die Lage des Anions an der Oberfläche. Das Stickstoffsignal dient der Analyse der Lage des Imidazoliumrings. Kohlenstoff befindet sich in der Alkylkette und als Bestandteil des Imidazoliumrings in unterschiedlichen chemischen Bindungskonfigurationen, was zu einer Aufspaltung der C 1s Struktur, die in Abbildung 4.2 gezeigt ist, führt. Die eingefügte [OMIm]<sup>+</sup> Struktur visualisiert die Kennzeichnung der Kohlenstoffatome und stellt diese durch farbliche Kodierung in Bezug zu den im Fitprozess erhaltenen Peaks. Die hier vorgestellte Nomenklatur wird analog für die später diskutierten Ionischen Flüssigkeiten verwendet und bei Bedarf ergänzt. Die Struktur bei 285,1 eV kann den C–C/C–H Bindungen der Alkylkette zugeordnet werden und wird im Folgenden mit C<sup>alkyl</sup> gekennzeichnet. Die Struktur bei 286,2 eV wird gebildet aus der Überlagerung der



**Abbildung 4.2.:** *C 1s* Kernniveauspektrum am Beispiel vom [OMIm]Cl aufgenommen mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung unter einem Emissionwinkel von  $\Theta = 0^\circ$ . Zusätzlich gezeigt ist die Verlustregion des *C 1s*, wobei die Plasmonenverlust-Struktur sowie die Shake-up Verluste gekennzeichnet sind. Im *C 1s* Kernniveau sind die Fit-Daten der hier angewandten Fitprozedur gezeigt, wobei farblich der Zusammenhang mit den einzelnen Kohlenstoffatomen des [OMIm]<sup>+</sup> Kations gekennzeichnet ist.

N–C–N Komponente ( $C^1$ ) bei 287,3 eV und den N–C–C–N Komponenten ( $C^2$ ) bei 286,5 eV, die beide von den Kohlenstoffatomen, die im Imidazoliumring sitzen, gebildet werden, sowie der N–C Komponente ( $C^3$ ) bei 286,2 eV, die von den Kohlenstoffatomen, die von außen an die Stickstoffatome des Imidazolrings binden, verursacht wird. Die Peakzuordnung der einzelnen *C 1s* Komponenten basiert darauf, dass der elektronegativere Stickstoff die bindenden Elektronenpaare stärker an sich zieht und die *C 1s* Elektronen der Kohlenstoffatome, die stärker dem Einfluss von Stickstoff ausgesetzt sind, dass heißt Stickstoff in nächster Nachbarschaft haben, höhere Bindungsenergie besitzen. Die Zuordnung der Kationenkomponente des *C 1s* (für andere ILs kann, wie in den nächsten Abschnitten gezeigt, der *C 1s* Zustand auch Komponenten des Anions aufweisen) wurde in dieser Art und Weise unter anderem auch von Smith [56], Caporali [61], Lockett [58] und Hammer [95] vorgenommen, jedoch findet sich in einer frühen Arbeit von Smith [50] auch eine andere Zuordnung.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.2 die C 1s Verlustregion gezeigt, die sich zu höheren Bindungsenergien an das Kernniveau anschließt. Die breite Struktur mit einem Maximum bei  $\sim 306$  eV wird durch Plasmonenverluste und die überlagerte, kleinere Struktur zwischen 297 eV und 290 eV von Shake-up Verlusten hervorgerufen. Die Shake-up Verluste besitzen eine Intensität von  $\sim 2,7\%$  der Gesamtintensität des C 1s Kernniveaus. Bezieht man die Intensität nur auf die drei aromatisch gebundenen Kohlenstoffatome des Imidazoliumrings, auf welche die Shake-up Verluste zurückzuführen sind, so entspricht der Anteil der Shake-up Verluste ca. 10% der C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> Intensität. Die Shake-up/Shake-off Verluste werden im Gegensatz zu anderen Forschergruppen in dieser Arbeit konsequent nicht in die Betrachtung des C 1s Kernniveaus einbezogen, da sie nur auf einer groben Abschätzung beruhen. In der C 1s Flächenberechnung wird ein Verhältnis der C<sup>1</sup>:C<sup>2</sup>:C<sup>3</sup> von 1:2:2 angestrebt<sup>1</sup>. Dadurch werden die Kohlenstoffanteile, die zum Imidazoliumring gehören, tendenziell in der Flächenberechnung übervorteilt und der nominelle Anteil des Kohlenstoffs der Alkylkette etwas unterrepräsentiert.

Zu Beginn der Auswertung der Kernniveauspektren muss eine Ladungskorrektur vorgenommen werden, da sich die Ionischen Flüssigkeiten während der Photoelektronenspektroskopie aufladen [117]. Bei allen XPS Messungen an [XMIm]Cl Proben wurde nach Villar-Garcia et al. die Bindungsenergie auf den N 1s Zustand bei 401,7 eV bezogen [98]. Das N 1s Niveau bildet somit einen internen Ladungsreferenzpunkt. Da die Aufladung mitunter zeitabhängig variiert, wurde der N 1s Zustand als erstes und letztes Spektrum einer Messserie aufgenommen und die Korrektur der Bindungsenergie für die C 1s und Cl 2p Struktur abgeschätzt. Die notwendige Bindungsenergiekorrektur  $\Delta E_{Bin}$  variiert für die einzelnen Messungen zwischen 0,4 eV und 1,0 eV<sup>2</sup> und fällt somit im Einzelfall höher aus als bei Villar-Garcia et al. dokumentiert [98]. In Tabelle 4.2 sind die genutzten Bindungsenergiekorrekturen  $\Delta E_{Bin}$  angegeben.

Die Abbildung 4.3 zeigt die N 1s, C 1s und Cl 2p Kernniveauspektren der [XMIm]Cl Flüssigkeiten, wobei für [OMIm]Cl und [BMIm]Cl die Spektren aufgenommen bei den Emissionswinkeln  $\Theta = 0^\circ$  und  $70^\circ$ , für [HMIm]Cl die Spektren aufgenommen bei  $\Theta = 0^\circ$  und  $53^\circ$  und für [EMIm]Cl die Spektren bei  $\Theta = 53^\circ$  gezeigt sind. Alle XPS-Daten

---

<sup>1</sup>Die Gruppe um P. Licence bezieht die Shake-up/Shake-off Verluste derart in die Auswertung der C 1s Spektren mit ein, dass die Flächeninhalte der Komponenten ins stöchiometrische Verhältnis 0,8:1,6:2,0 gesetzt werden [56, 117]. Die Shake-up/Shake-off Verluste, die bei den aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen (C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup>) auftreten, werden mit 20% von der Gesamtintensität des C 1s berücksichtigt.

<sup>2</sup>Für [EMIm]Cl war eine Bindungsenergiekorrektur von 1,8 eV erforderlich. Dieser hohe Wert wird auf die Rekristallisation der Probe zurückgeführt, wodurch eine schlechtere Leitfähigkeit bedingt ist.



#### 4.1 Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und einfachem Anion: [XMIm]Cl

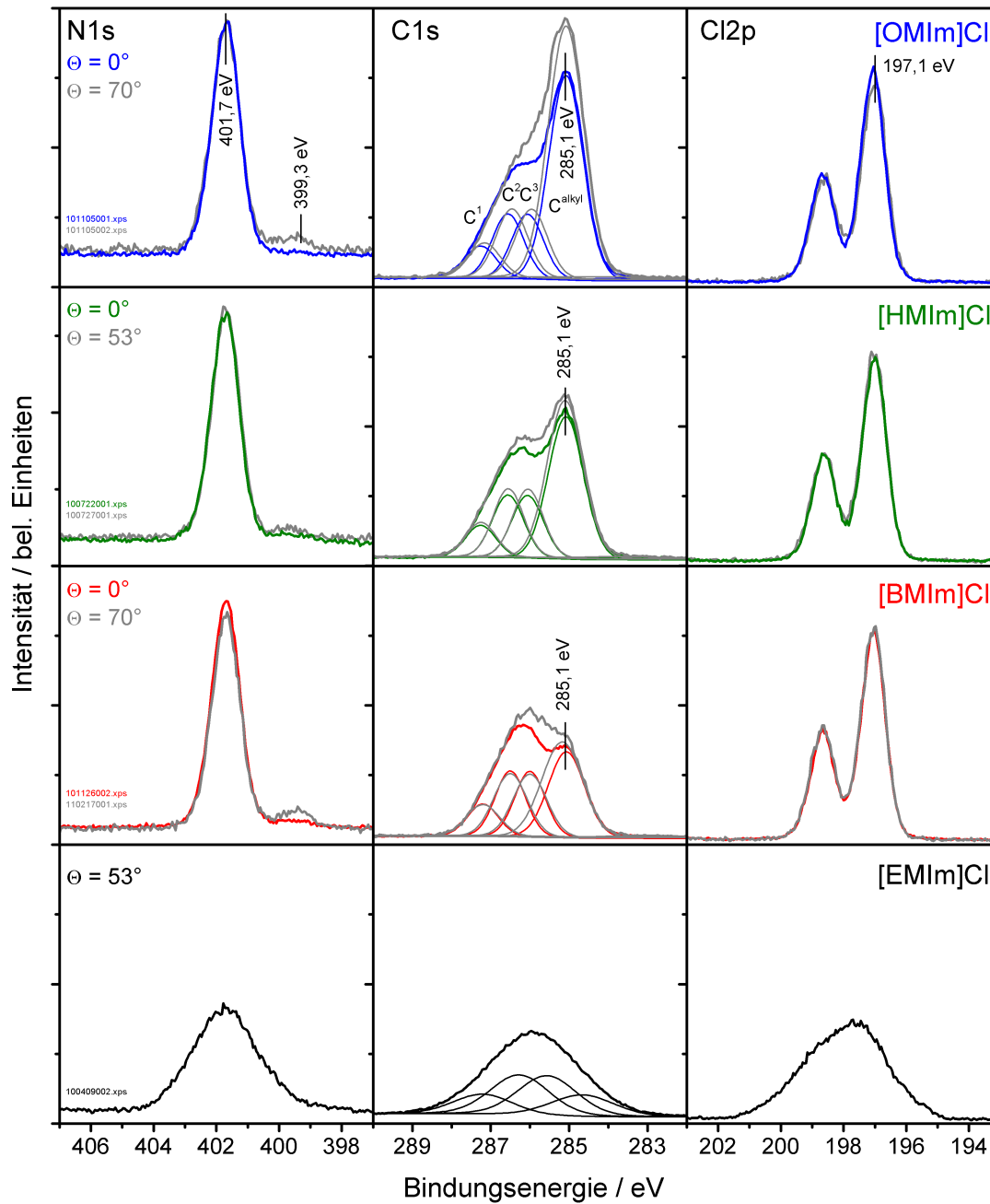
Ionische Flüssigkeit	$\Theta$	C 1s				$\Delta E_{Bin}$
		C <sup>1</sup> (1)	C <sup>2</sup> (2)	C <sup>3</sup> (2)	C <sup>alkyl</sup>	
[EMIm]Cl	53°	287,2	286,6	286,1	285,1	-1,8
		287,1 (1,05)	286,2 (2,11)	285,5 (2,11)	284,6 (1,23)	
[BMIm]Cl	0° 53° 70°	287,3	286,5	286,1	285,1	-0,6 -0,4 -0,5
		287,2 (0,99)	286,5 (1,99)	286,0 (1,99)	285,1 (3,13)	
		287,2 (0,98)	286,5 (1,96)	286,0 (1,96)	285,1 (3,21)	
		287,2 (0,95)	286,5 (1,89)	286,0 (1,89)	285,2 (3,54)	
[HMIm]Cl	0° 53°	287,3	286,6	286,2	285,0	-1,0 -0,8
		287,2 (0,99)	286,5 (1,97)	286,0 (1,97)	285,0 (5,02)	
		287,3 (0,97)	286,6 (1,93)	286,1 (1,93)	285,1 (5,31)	
[OMIm]Cl	0° 53° 70°	287,3	286,5	286,2	285,1	-0,9 -0,8 -0,9
		287,3 (1,02)	286,6 (2,04)	286,1 (2,04)	285,1 (6,98)	
		287,2 (0,97)	286,5 (1,94)	286,0 (1,94)	285,1 (7,35)	
		287,2 (0,93)	286,5 (1,86)	286,0 (1,86)	285,1 (7,73)	

**Tabelle 4.2.:** Mittels Fitprozedur bestimmte Bindungsenergien in eV der C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>alkyl</sup> Komponenten des C 1s sowie die zur Ladungskorrektur benötigte Energiedifferenz  $\Delta E_{Bin}$  (in eV) der [XMIm]Cl Flüssigkeiten. Die Zusammensetzung des C 1s aus den einzelnen Komponenten ist in Klammern angegeben. Zum Vergleich sind, grau unterlegt, die von Villar-Garcia et al. bestimmten Bindungsenergien aufgeführt [98].

wurden auf den Flächeninhalt des jeweiligen N 1s Kernniveaus normiert. Für das C 1s Kernniveau sind die erhaltenen Fitdaten gezeigt.

Die [EMIm]Cl Kernniveauspektren sind durch einen stark verbreiterten Verlauf gekennzeichnet, der, wie bereits beschrieben, auf Aufladungseffekte, bedingt durch die angesprochene Rekristallisation, zurückzuführen ist. Der Fit des C 1s Kernniveaus repräsentiert zwar das C<sup>1</sup> : C<sup>2</sup> : C<sup>3</sup> : C<sup>alkyl</sup> Verhältnis mit 1,03 : 2,14 : 2,14 : 1,19 gut, jedoch liegen die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten um bis zu 0,6 eV neben den von Villar-Garcia et al. angegebenen Werten (vergleiche hierzu Tabelle 4.2) [98]. Aufgrund der starken Aufladung und Peakverbreiterung können anhand der XPS Messung zusätzliche Kohlenstoffverunreinigungen nicht ausgeschlossen werden.

In den unter Normalemission aufgenommenen C 1s Spektren steigt die Intensität der Struktur bei 285,1 eV von [BMIm]Cl über [HMIm]Cl zu [OMIm]Cl an. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette wird bei diesen [XMIm]Cl jeweils um zwei erhöht. Ein Anstieg der Alkyl-Komponente (C<sup>alkyl</sup>) um diese 2 Atome wird auch durch die Ergebnisse der Stöchiometrieberechnung, die in Tabelle 4.2 eingesehen werden können, bestätigt. Die Kernniveauspektren von [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl variieren bei unterschiedlichen Emissionswinkeln deutlich, was auf Veränderungen der Informa-



**Abbildung 4.3.:** N1s, C1s und Cl2p Kernniveauspektren von [XMIm]Cl aufgenommen unter unterschiedlichen Emissionswinkeln  $\Theta$ . Für alle [XMIm]Cl sind die C1s Fit-Daten gezeigt. Die Intensität aller Spektren wurde auf den Flächeninhalt des jeweiligen N1s Kernniveaus normiert und die Bindungsenergie auf das N1s Maximum bei 401,7 eV skaliert.

tionstiefe zurückzuführen ist und somit Auskünfte über strukturelle Änderungen zwischen dem oberflächenfernen und oberflächennahen Bereich enthält. Die Intensität des C 1s ist bei den streifenden Messungen ( $\Theta = 53^\circ, 70^\circ$ ) deutlich höher als bei den Messungen unter Normalemission, wobei sich der Effekt mit zunehmendem Emissionswinkel verstärkt. Laut Stöchiometrieberechnung kann die zusätzliche Intensität auf einen stärkeren Beitrag der Alkylkette ( $C^{alkyl}$ ) zurückgeführt werden. Beispielsweise erhöht sich bei [OMIm]Cl der Anteil der  $C^{alkyl}$  Komponente von 7 Atomen bei  $\Theta = 0^\circ$  auf 7,7 Atome bei  $\Theta = 70^\circ$ . Die  $C^1$ ,  $C^2$  und  $C^3$  Komponenten bleiben in ihrer Intensität relativ konstant, wobei ein leichter Rückgang mit wachsendem Emissionswinkel beobachtbar ist. Dieser Effekt ist bei [OMIm]Cl, der Ionischen Flüssigkeit mit der längsten Alkylkette, am stärksten ausgeprägt und deutet darauf hin, dass die Alkylkette des Kations in Richtung Vakuum zeigt.

Das N 1s Spektrum weist zunächst keine gravierenden Veränderungen auf, da dieses Kernniveau Normierungsbasis ist. Jedoch ist in den N 1s Spektren der streifenden Messungen ( $\Theta = 53^\circ, 70^\circ$ ) eine zusätzliche Struktur bei 399,3 eV zu sehen. Diese Struktur wird auf Strahlenschäden zurückgeführt, die im Kapitel 6 näher erläutert werden. Für die Interpretation der hier gezeigten Daten spielt Degradation nur eine untergeordnete Rolle.

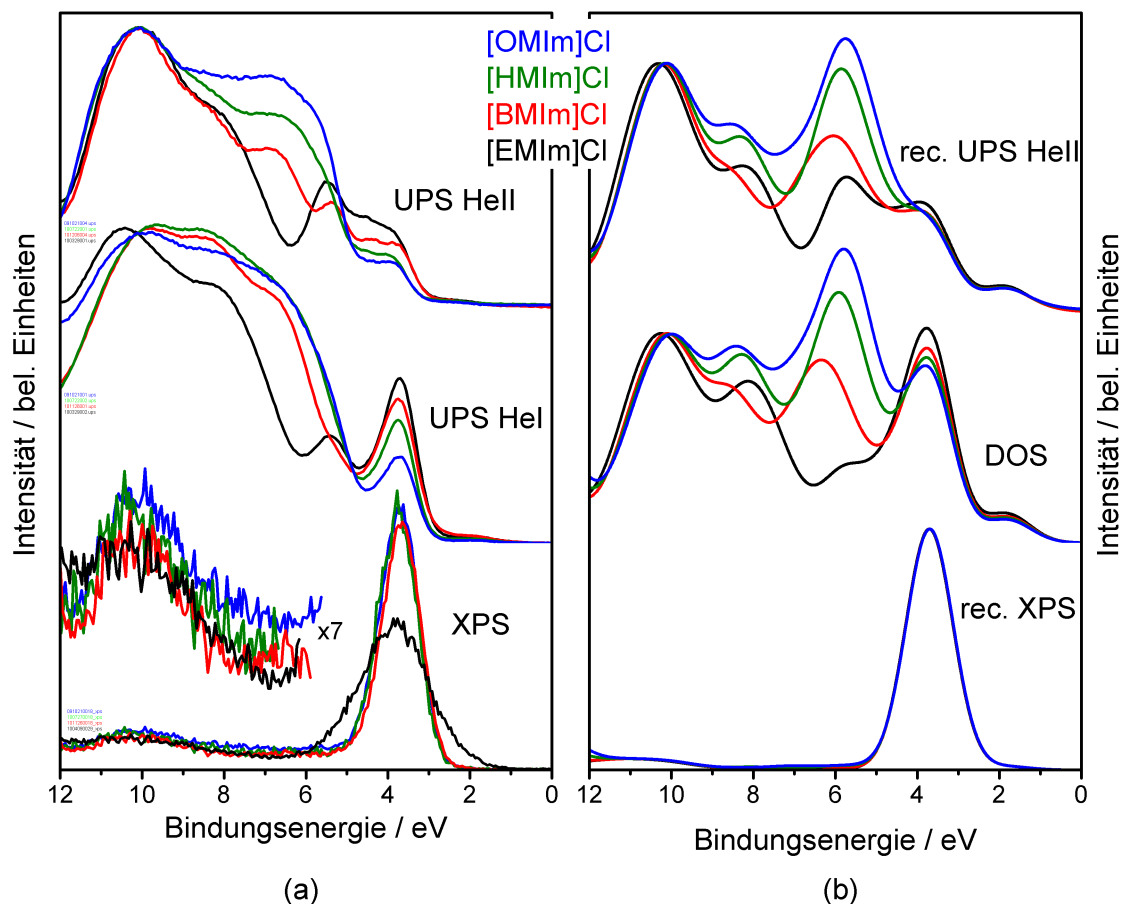
Die Aufspaltung des Cl 2p Zustands basiert auf der Spin-Bahn-Aufspaltung des p-Orbitals in Cl 2p<sub>1/2</sub> und Cl 2p<sub>3/2</sub> und beträgt 1,6 eV [97]. Unabhängig von der betrachteten Flüssigkeit sind bei unterschiedlichem Winkel  $\Theta$  keine Intensitätsveränderungen im Cl 2p Spektrum erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass sich das Chlorion in einem ähnlichen Abstand zur Oberfläche wie der Imidazoliumring befindet.

Die Abbildung 4.4 zeigt die Valenzbandspektren der [XMIm]Cl Flüssigkeiten, die mit XPS und UPS aufgenommen wurden, zusammen mit aus Berechnungen erhaltenen Valenzbanddaten. Details zu den DFT (Dichtefunktionaltheorie) Berechnungen, die von Dipl.-Ing. Markus Reinmöller (Fachgebiet Theoretische Physik I, TU Ilmenau) durchgeführt wurden, sind in den Literaturzitaten [66] und [115] zu finden. Um einen Vergleich der mit unterschiedlichen Elektronenspektroskopiemethoden erhaltenen Spektren zu ermöglichen, ist es notwendig eine Aufladungskorrektur vorzunehmen, da aufgrund von Aufladungseffekten, die beispielsweise durch unterschiedliche Elektronenemissionsströme hervorgerufen werden, ein direkter Vergleich unzulänglich ist. Die XPS Valenzbandspektren sind, wie bereits für die Kernniveaus beschrieben, auf die Bindungsenergie und Peakfläche des N 1s Zustands normiert. Zur Ladungskorrektur der UPS He I Spektren dient die Struktur bei 3,7 eV der XPS Spektren als Bezugspunkt,

die hier ebenfalls besonders ausgeprägt ist und direkt zur Energiekalibrierung genutzt wird. In den UPS He II Spektren tritt diese Struktur nicht als separater Peak hervor, sondern bildet vielmehr die auslaufende Flanke eines Plateaus. Deshalb wurde zur Bindungsenergiekorrektur die beste Übereinstimmung aller spektralen Besonderheiten mit den UPS He I Spektren angestrebt. Hierbei ist der Einfluss der Sekundärelektronen auf die He I Spektren zu beachten, der besonders die Struktur bei  $\sim 10$  eV beeinflusst und direkten Einfluss auf die Lage und Form der Peakmaxima hat. Zur Ladungskorrektur wurden die UPS Spektren um  $-0,7$  eV bis  $-1,4$  eV verschoben. Zur besseren Visualisierung ist die Intensität aller UPS Spektren auf die Struktur bei  $\sim 10$  eV normiert. Wie nachfolgend diskutiert, ist diese Normierung geeignet, da dieser Bereich hauptsächlich vom Imidazolium beeinflusst wird und somit der XPS Normierung adäquat ist.

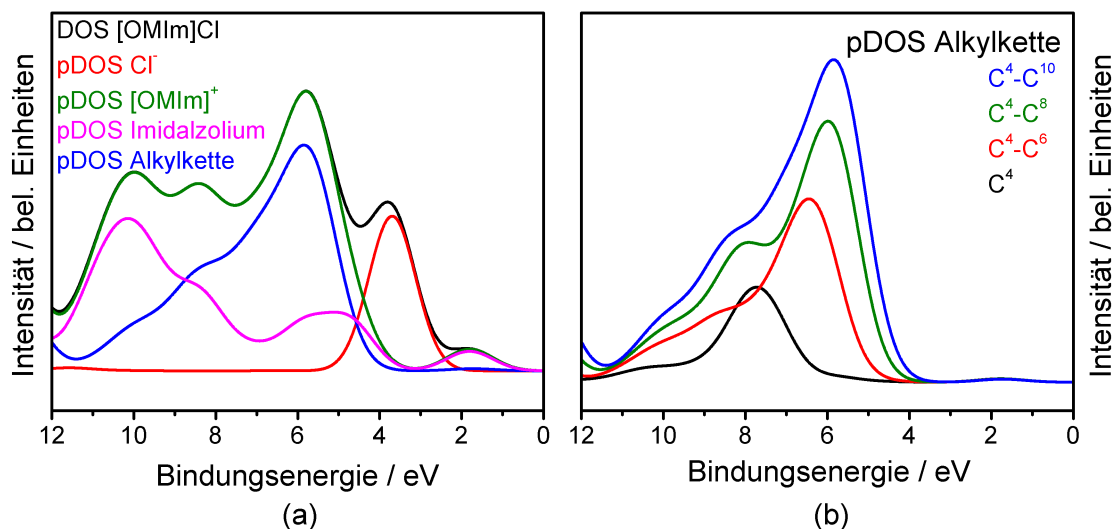
Das XPS Valenzband ist für alle betrachteten [XMIm]Cl Flüssigkeiten sehr ähnlich, wobei das [EMIm]Cl Spektrum analog zu den Kernnivauspektren aufgrund der Probenaufladung verbreitert ist. Die Spektren kennzeichnet eine dominante Struktur bei 3,7 eV und eine breite, schwach ausgeprägte Struktur zwischen 5 eV und 12 eV. Auch die rekonstruierten XPS Valenzbandspektren (Abbildung 4.4 (b)) zeigen diesen charakteristischen Verlauf. Betrachtet man die Zusammensetzung der berechneten DOS, wie in Abbildung 4.5 (a) für [OMIm]Cl gezeigt, kann die Struktur bei 3,7 eV dem Beitrag des Anions (pDOS [Cl]<sup>-</sup>) zugeordnet werden. Die Zustände zwischen 5 eV und 12 eV werden maßgeblich vom Kation hervorgerufen, wobei der Beitrag der Alkylkette (pDOS Alkylkette) hauptsächlich die Strukturen bei  $\sim 6$  eV beeinflusst und der Beitrag des Imidazoliumrings (pDOS Imidazolium) bei  $\sim 10$  eV dominiert. In den XPS Spektren wird die vorherrschende Struktur durch die großen Streuquerschnitte der Cl 3p Orbitale bei XPS Messungen mit AlK $\alpha$  Strahlung bestimmt, wohingegen die Streuquerschnitte des Kohlenstoffs und Stickstoffs um Größenordnungen geringer sind [97]. Das konkrete [XMIm]<sup>+</sup> Kation hat nur geringen Einfluss auf das XPS Valenzbandspektrum. Dies zeigt sich insbesondere darin, dass sowohl die experimentell bestimmten als auch die rekonstruierten XPS Valenzbandspektren in Abhängigkeit von der Alkylkette nur geringfügige Veränderungen aufweisen.

Vergleicht man die XPS Valenzbandspektren mit den oberflächensensitiveren UPS Valenzbandspektren, kann man deutliche Unterschiede erkennen. Als Erstes sind die Strukturen zwischen 5 eV und 12 eV stärker ausgeprägt und dominieren sogar die UPS Spektren. Auch die [EMIm]Cl UPS Valenzbandspektren zeigen markante Strukturen ohne Anzeichen von Aufladung, sodass während dieser Messungen noch keine Rekristallisation der Ionischen Flüssigkeit stattgefunden hat. Neben der veränderten Ober-



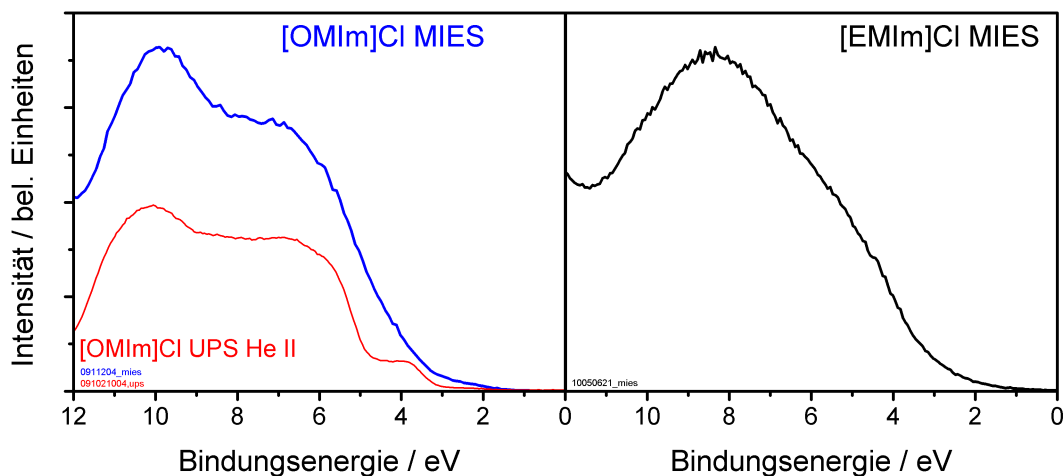
**Abbildung 4.4.:** (a) Valenzbandspektren von  $[XMI\text{m}]\text{Cl}$  aufgenommen mit XPS, UPS HeI und UPS HeII. (b) Rekonstruierte XPS und UPS Spektren sowie DOS von  $[XMI\text{m}]\text{Cl}$  auf Grundlage der Berechnung eines einzelnen Ionenpaares.

flächensensitivität tragen die von der Anregungsstrahlung abhängigen Streuquerschnitte maßgeblich zum Erscheinungsbild der UPS Valenzbandspektren bei. Im Falle von UPS HeII sind die Streuquerschnitte der N2p und C2p Orbitale deutlich größer als die Streuquerschnitte des Chlorions und für UPS HeI liegen die Streuquerschnitte der Cl3p, N2p und C2p Orbitale in derselben Größenordnung (siehe Literaturzitat [97]). Folglich ist die vom Cl3p verursachte Struktur in den UPS Spektren schwächer ausgeprägt als in den XPS Valenzbandspektren. Als Hauptunterschied zu den XPS Valenzbandspektren zeigen die UPS Spektren eine ausgeprägte Strukturierung sowie eine mit wachsender Alkylkette (von der Ethyl- zur Octylkette) einhergehende Intensitätszunahme im Bereich zwischen 5 eV und 9 eV. Weiterhin verschiebt sich das Ma-



**Abbildung 4.5.:** (a) DOS von [OMIm]Cl unterteilt in die partielle DOS vom Anion (rot), Kation (grün), Imidazolium (magenta) sowie der Alkylkette (blau).  
 (b) pDOS der Alkylkette von [EMIm]<sup>+</sup> (schwarz), [BMIm]<sup>+</sup> (rot), [HMIm]<sup>+</sup> (grün) und [OMIm]<sup>+</sup> (blau).

ximum dieser Struktur von  $\sim 6,5$  eV für [BMIm]Cl bis zu  $\sim 6,0$  eV für [OMIm]Cl. Die mit wachsender Alkylkette beobachteten spektralen Veränderungen treten auch in der DOS sowie in den rekonstruierten UPS He II Spektren auf. Die in Abbildung 4.5 (b) gezeigte pDOS der Alkylkette der [XMIIm]Cl Reihe weist eindeutig auf einen Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und der Intensitätszunahme sowie der energetischen Verschiebung der Maxima hin. In gleicher Weise kann das scheinbare Verschwinden der Struktur, die in den [EMIm]Cl Spektren bei 5,5 eV als separater Peak beobachtbar ist und mit wachsender Alkylkette nicht mehr als solcher erkennbar ist, durch eine Überlagerung dieses Peaks mit der Emission der Alkylketten gedeutet werden. Dies belegen die Berechnungen von M. Reinmöller, denen zufolge diese Struktur auf die Elektronenemission der Stickstoff- und Kohlenstoffatome (C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup>) des Imidazoliumrings zurückgeführt werden können [115]. Markant ist die Abweichung der rekonstruierten von den gemessenen UPS Spektren im von der Alkylkette dominierten Bereich. Als Ursache hierfür kann angesehen werden, dass die Berechnung auf Grundlage eines einzelnen Ionenpaares durchgeführt wurde und so ein einzelnes Konformer das Spektrum bestimmt, wohingegen an der realen Oberfläche der Ionischen Flüssigkeit eine Vielzahl von Konformeren zur Elektronenemission beitragen.



**Abbildung 4.6.:** MIES Valenzbandspektren von  $[\text{OMIm}]\text{Cl}$  (links) und  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  (rechts). Für  $[\text{OMIm}]\text{Cl}$  ist zusätzlich das UPS He II Valenzbandspektrum gezeigt.

Im Gegensatz zur Berechnung zeigen die gemessenen UPS Spektren eine mit wachsender Alkylkette abnehmende Intensität der vom  $\text{Cl}3p$  Zustand verursachten Struktur. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, dass sowohl die gemessenen UPS Spektren als auch die berechnete DOS bzw. rekonstruierten UPS Spektren auf die Struktur bei 10 eV normiert sind, die fast ausschließlich vom Imidazoliumring hervorgerufen wird. Demnach muss das Chloridion zumindest teilweise vom  $[\text{XMIIm}]^+$  Kation abgeschirmt werden, wobei die Abdeckung offensichtlich größer als die des Imidazoliumrings ist. Dies deckt sich mit ARXPS Messungen [53] und MD Simulationen [118], die auf eine Orientierung der Alkylkette in Richtung Vakuum schlussfolgern lassen, wodurch natürlich eine Abschirmung der darunterliegenden Ionenbestandteile hervorgerufen wird. Des Weiteren weist eine NICISS (Ionenstreuspektroskopie, engl. Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) Studie ebenfalls die Abschirmung des Chlorions nach, was auf die Positionierung des Chlorions unterhalb des Kations hindeutet [119].

Um weitere Informationen über die Cl-Abschirmung zu erhalten, wurden an  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  und  $[\text{OMIm}]\text{Cl}$  zusätzlich MIES Messungen durchgeführt, bei denen die Oberflächenempfindlichkeit nochmals erhöht ist. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Für  $[\text{OMIm}]\text{Cl}$  stimmen die dominierenden spektralen Besonderheiten gut mit denen der UPS He II Spektren überein, sodass eine glaubwürdige Ladungskorrektur anhand der spektralen Details durchgeführt werden konnte. Für  $[\text{EMIm}]\text{Cl}$  wurde ein strukturloses Spektrum erhalten, was eine eindeutige Ladungskorrektur deutlich

erschwert und die erhaltenen absoluten Bindungsenergien konsequenter Weise nur eine bestmögliche Näherung darstellen. Dennoch kann anhand des spektralen Verlaufs die zentrale Aussage zur Lage des Anions an der Oberfläche untermauert werden. Weder das [EMIm]Cl noch das [OMIm]Cl MIES Spektrum zeigen den, zur Cl 3p Emission gehörenden, schmalen Zustand, der in der DOS (siehe Abbildung 4.5 (a)) bei 3,7 eV auftritt. Jedoch belegen MIES Messungen an CsCl (vergleiche hierzu Zitat [120]) eine starke Wechselwirkung zwischen metastabilem Helium und dem zum Chlor gehörigen Valenzbandzustand. Diese Messungen zeigen eine starke, schmale Struktur die vom Cl 3p verursacht wird. MIES Messungen an Chlorobenzylmercaptan weisen ebenfalls den extremen Einfluss der Chlorpräsenz an der unmittelbaren Oberfläche auf das Spektrum nach [107]. Für die gemessenen [XMIm]Cl Spektren legen diese Untersuchungen nahe, dass das Chlorion nicht für das He\* erreichbar ist, da es sich nicht an der äußersten Oberfläche befindet, und somit keine Wechselwirkung, die zur Cl 3p Emission führt, stattfinden kann. Die dennoch in den [XMIm]Cl MIES Spektren sichtbare Intensität bei  $\sim 4$  eV kann bei Vergleich mit der DOS auf den Beitrag des Imidazoliums (siehe pDOS Imidazolium in Abbildung 4.5 (a)) zurückgeführt werden. Damit untermauern die MIES Messungen, vor allem das aussagekräftigere [OMIm]Cl Spektrum, dass das Chlorion total abgeschirmt wird, da die erhaltenen Spektren vorrangig vom Kation verursacht werden. Das kleine Chlorion zeigt somit ein anderes Verhalten als das komplexere  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion, das in den später diskutierten Abschnitten 4.2 und 4.4 näher beleuchtet wird und wo ein deutlicher Beitrag des Kations und des Anions in den diskutierten MIES Spektren nachweisbar ist.

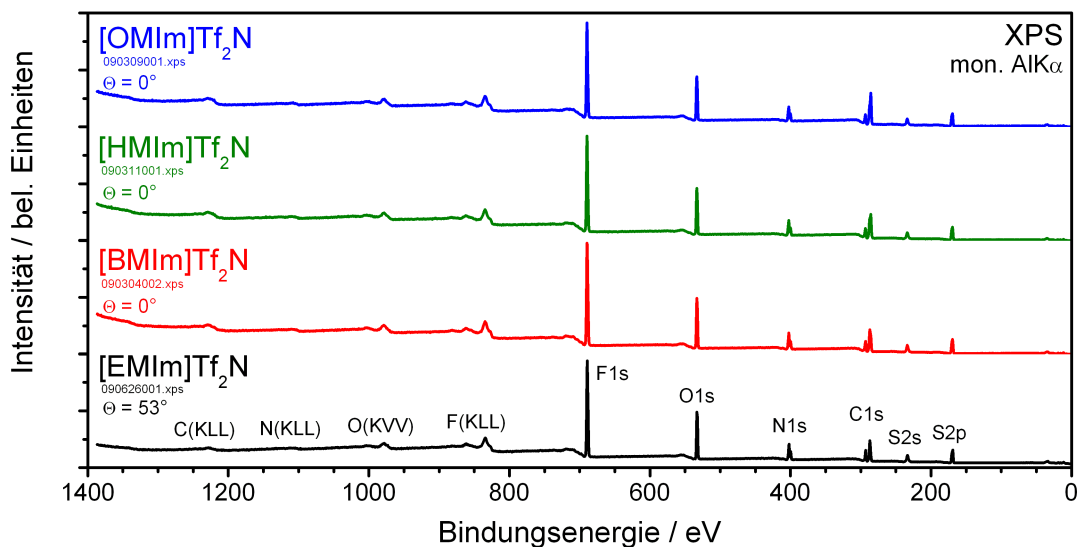
Zusammenfassend ist zu sagen, dass aus der signifikanten Abschwächung der zum Chlorion gehörenden Strukturen mit zunehmender Oberflächensensitivität der Messmethode (von XPS über UPS zu MIES) und mit ansteigender Alkylkettenlänge des Kations folgt, dass das Chlorion zumindest von Teilen des größeren Kations abgeschirmt wird. Die Abschwächung der Chlor-induzierten Strukturen kann nicht vollständig auf Streuquerschnittseffekte zurückgeführt werden, da diese Struktur vollkommen in den MIES Spektren fehlt, wobei aus der Literatur bekannt ist, dass Alkalichloride in den MIES Spektren eine starke Emission hervorrufen [107, 120]. Diese Schlussfolgerungen aus den Valenzbanddaten decken sich insbesondere mit den winkelabhängigen XPS Messungen an den Kernniveaus, sowie mit bereits publizierten Ergebnissen anderer Gruppen [53, 121, 122].



## 4.2. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und komplexem Anion: [XMIm]Tf<sub>2</sub>N

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten mit 1,3-Dialkylimidazolium-Ionen und dem komplexen Anion Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, kurz [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, untersucht. Erstmals fand das [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion im Jahr 1996 in der Literatur Erwähnung [5] und zählte in den folgenden Jahren in Verbindung mit substituierten Imidazolium-Kationen zu den meist untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. Dies ist einerseits auf die nützlichen Eigenschaften wie niedrige Viskosität, hohe thermische und elektrochemische Stabilität und geringe chemische Reaktivität zurückzuführen, andererseits wurde mit diesen ILs hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser erreicht, was den Einsatz dieser Salze in breiten Anwendungsfeldern ermöglicht [43, 123]. Im Folgenden wird die Elektronenspektroskopie an [XMIm]Tf<sub>2</sub>N (X = Ethyl, Butyl, Hexyl und Octyl) vorgestellt, wobei neben der wachsenden Alkylkette auch die Rolle des komplexen Anions auf die elektronische Struktur beleuchtet werden soll. Basierend auf den Veröffentlichungen zum [EMIm]Tf<sub>2</sub>N [55, 60, 124], die vor Beginn dieses Promotionsvorhabens im Fachgebiet entstanden sind, wurden die Untersuchungen auf die längeren Alkylketten erweitert und in den Publikationen „*Surface Electronic Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Electron Spectroscopy*“ und „*Theoretical reconstruction and elementwise analysis of photoelectron spectra for imidazolium-based ionic liquids*“ (siehe Literaturzitate [65] und [66]) veröffentlicht.

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt untersuchten [XMIm]Cl sind alle hier untersuchten [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben bei Raumtemperatur flüssig. Analog zu [XMIm]Cl wurde die chemische Zusammensetzung mittels XPS bestimmt, wobei alle erwarteten Elemente (F, O, N, C und S) detektiert wurden. Die Übersichtsspektren, die in Abbildung 4.7) gezeigt sind, weisen keine Anzeichen von Verunreinigungen auf. Die aus der F 1s, O 1s, N 1s, C 1s und S 2s Peakfläche bestimmte elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die Elemente mit höherer Bindungsenergie (F 1s und O 1s) liegen etwas unter dem nominell zu erwartenden Wert, der in der Tabelle in Klammern angegeben ist. Stickstoff und Schwefel sind bei allen Messungen in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Es befindet sich mehr Kohlenstoff an der Oberfläche, als bei einer homogenen Verteilung erwartet wird. Die Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche wird im Folgenden durch eine genaue Analyse der Kernniveauspektren untersucht.



**Abbildung 4.7.:** XPS Übersichtsspektren von [XMIm]Tf<sub>2</sub>N aufgenommen mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung.

Die Abbildung 4.8 zeigt die N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von verschiedenen [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben. Da sich die einzelnen Kohlenstoff- und Stickstoffatome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden, spalten die C 1s und N 1s Kernniveaus auf. Die einzelnen Komponenten können dem [XMIm]<sup>+</sup> Kation und dem [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion zugeordnet werden. Fluor ist nur im Anion vorhanden und besitzt jeweils eine Bindung zum Kohlenstoff, sodass der F 1s Peak eine einzelne, schmale Struktur zeigt. Die N 1s Struktur spaltet sich in allen [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben in zwei Beiträge auf, wobei der Beitrag bei 402,1 eV den beiden Stickstoffatomen des Kations zugeordnet wer-

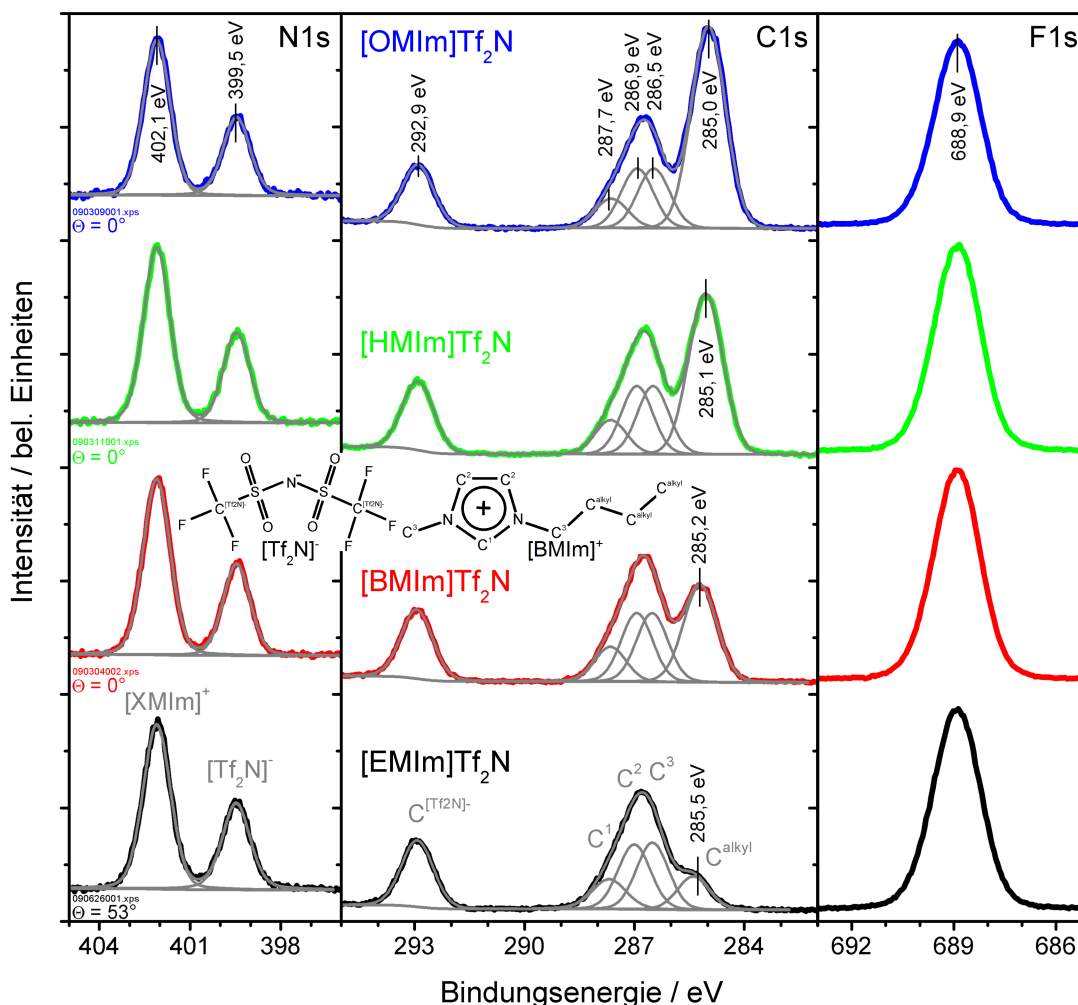
IL	Θ	N 1s (3)	C 1s	F 1s (6)	O 1s (4)	S 2s (2)
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N	53°	3,02	8,96 (8)	5,36	3,57	2,10
[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	2,94	10,97 (10)	5,35	3,58	2,16
	53°	2,89	11,05 (10)	5,27	3,60	2,20
[HMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	2,91	12,88 (12)	5,30	3,80	2,10
	53°	2,86	13,36 (12)	5,21	3,58	1,99
[OMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	2,85	15,05 (14)	5,30	3,69	2,11
	53°	2,87	15,26 (14)	5,11	3,53	2,23

**Tabelle 4.3.:** Experimentell bestimmte Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMIm]Tf<sub>2</sub>N, die auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaars bezogen ist. Die nominellen Werte sind in Klammern angegeben.

den kann und die Struktur bei 399,5 eV vom Stickstoffatom des Anions hervorgerufen wird [55, 61]. Die Kationenkomponente des N 1s Zustands wird auch hier für alle XPS Spektren als Bindungsenergiereferenzpunkt genutzt und auf 402,1 eV gesetzt [98]. Die dafür maximal nötige Energiekorrektur betrug  $-0,5$  eV. Außerdem sind alle gezeigten XPS Spektren auf die Intensität der N 1s ([XMIm]<sup>+</sup>) Struktur normiert. Das relative Flächenverhältnis beider Strukturen (N 1s ([XMIm]<sup>+</sup>) / N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>)) ist bei allen untersuchten Flüssigkeiten nahe dem erwarteten Verhältnis von 2:1, was der Tabelle 4.4 entnommen werden kann. Dies weist auf eine Gleichverteilung von Anionen und Kationen im oberflächennahen Bereich hin. Die Tabelle 4.4 enthält neben den Bindungsenergien der gefitteten C 1s und N 1s Spektren auch die zugehörigen Stöchiometriebeiträge der N 1s und C 1s Komponenten.

Die breite C 1s Struktur zwischen 289 eV und 284 eV kann analog zum vorherigen Abschnitt 4.1 dem [XMIm]<sup>+</sup> Kation zugeordnet werden, wohingegen der Peak bei 292,9 eV von den beiden Kohlenstoffatomen des Anions verursacht wird. Studien an Fluorkohlenstoffverbindungen belegen, dass CF<sub>3</sub> Gruppen aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors in diesen hohen Bindungsenergieregime auftreten [125, 126]. Wie bereits bei [XMIm]Cl beschrieben, befindet sich der Kohlenstoff in der Kationenstruktur in vier unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die Zuordnung der C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>alkyl</sup> Komponenten ist analog zu der in Abbildung 4.2 eingefügten Kationenstruktur und wird in der Literatur häufig so verwendet [55, 61, 98]. Die energetische Position der Komponenten im Spektrum ist nicht nur von der unmittelbaren Nähe zu den Stickstoffatomen abhängig, sondern auch vom zugehörigen Anion. Vergleicht man die mittels Fitprozedur erhaltenen Bindungsenergien der C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>alkyl</sup> Komponenten der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N und [XMIm]Cl Flüssigkeiten (siehe hierzu Tabelle 4.4 und 4.2), stellt man Unterschiede in der Bindungsenergie fest, die den Einfluss des Anions auf die elektronische Struktur des Kations widerspiegeln. Sind die Bindungsenergien der C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> Komponenten innerhalb der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N bzw. [XMIm]Cl Reihen nahezu identisch ( $\Delta E_{Bin} \leq 0,1$  eV), so sind diese Komponenten bei [XMIm]Tf<sub>2</sub>N generell zu höheren Bindungsenergien verschoben (z.B. C<sup>1</sup> ([XMIm]Cl) bei 287,2 eV versus C<sup>1</sup> ([XMIm]Tf<sub>2</sub>N) bei 287,7 eV). Dieses Phänomen wird in Abschnitt 4.3 auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen und verschiedenen Anionen näher beleuchtet.

Weiterhin ist eine Verschiebung der C<sup>alkyl</sup> Komponente mit wachsender Alkylkettenlänge zu geringeren Bindungsenergien von 285,4 eV bei [EMIm]Tf<sub>2</sub>N zu 285,0 eV bei [OMIm]Tf<sub>2</sub>N feststellbar. Dieser Trend sowie die Zuordnung der Kohlenstoffatome zu



**Abbildung 4.8.:** N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von [XMIm]Tf<sub>2</sub>N. Die C 1s Fit-Daten sind für alle [XMIm]Tf<sub>2</sub>N gezeigt. Die Intensität aller Spektren wurde auf den Flächeninhalt des N 1s ([XMIm]<sup>+</sup>) normiert, der bei 402,1 eV die Bindungsenergiereferenz markiert.

den gefitteten Komponenten des C 1s Spektrums (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>alkyl</sup>) werden von DFT-Rechnungen bestätigt (siehe Literaturzitat [66]). Die Verschiebung der Bindungsenergie der C<sup>alkyl</sup> Komponente mit wachsender Alkylkette wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [52, 53, 98]. Es zeigt sich, dass ab einer Alkylkettenlänge von acht Kohlenstoffatomen keine weitere Veränderung in der Bindungsenergieseparation zwischen den Kohlenstoffatomen, die an die Stickstoffatome des Imidazoliumrings gebunden sind, und der Kohlenstoffatome der Alkylkette erfolgt [52]. Somit ist ab acht Kohlenstoffatomen die Bindungsenergie der Alkylkette als unabhängig von der elek-

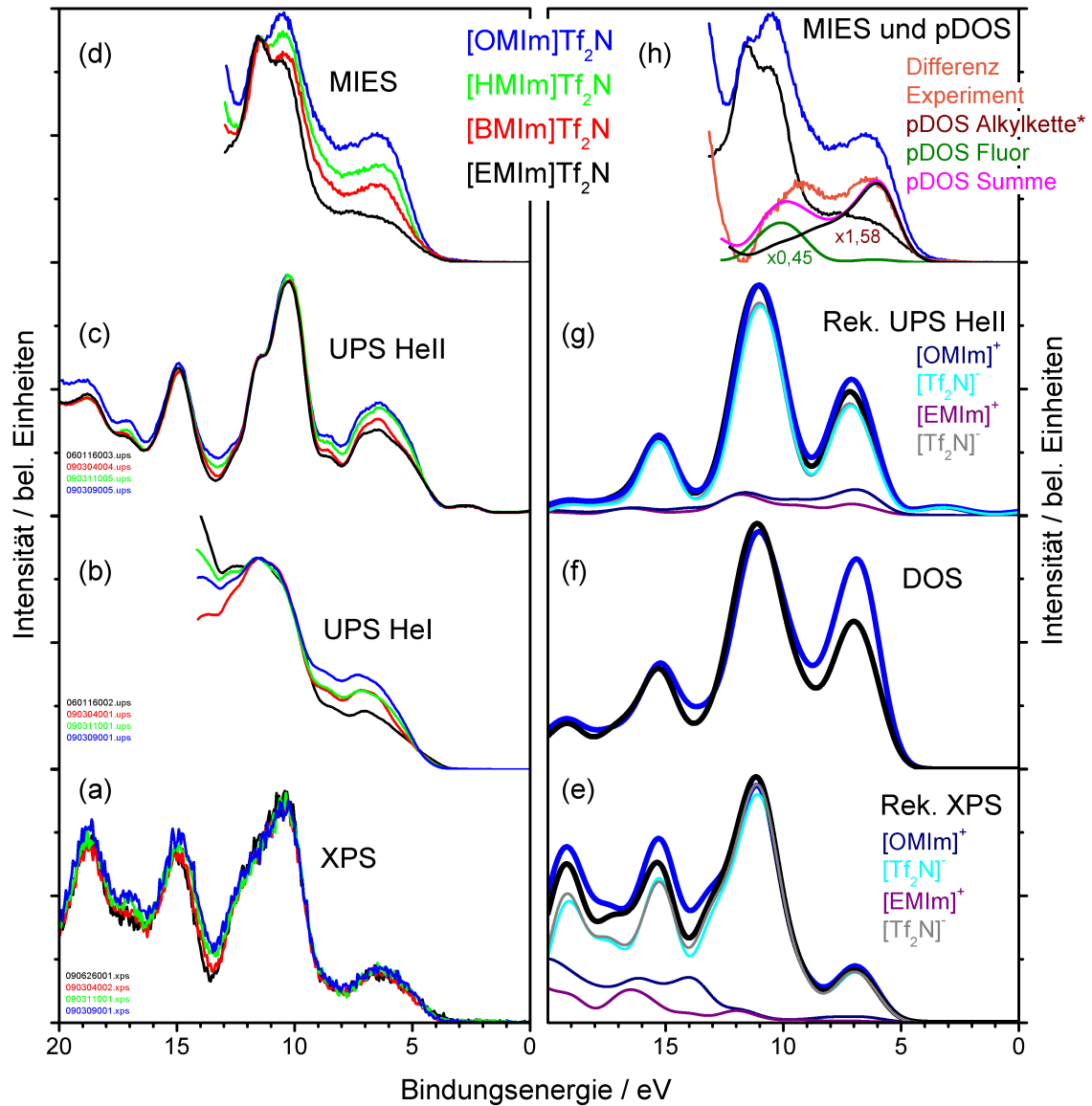
## 4.2 Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und komplexem Anion: [XMIm]Tf<sub>2</sub>N

Ionische Flüssigkeit	$\Theta$	C 1s				Anion	N 1s	
		Kation					Kation	Anion
		C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>alkyl</sup>			
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N	53°	287,7 (1,10)	287,0 (2,20)	286,6 (2,20)	285,5 (1,15)	293,0 (2,30)	402,1 (1,98)	399,5 (1,04)
[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	287,6 (1,09)	286,9 (2,18)	286,5 (2,18)	285,2 (3,27)	292,9 (2,26)	402,1 (1,94)	399,5 (1,00)
	53°	287,7 (1,10)	287,0 (2,19)	286,5 (2,19)	285,2 (3,32)	292,9 (2,24)	402,1 (1,91)	399,5 (0,98)
[HMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	287,7 (1,06)	286,9 (2,13)	286,5 (2,13)	285,1 (5,42)	292,9 (2,15)	402,1 (1,93)	399,5 (0,98)
	53°	287,6 (1,10)	286,9 (2,20)	286,5 (2,20)	285,1 (5,66)	292,9 (2,19)	402,1 (1,89)	399,5 (0,97)
[OMIm]Tf <sub>2</sub> N	0°	287,6 (1,06)	286,9 (2,12)	286,5 (2,12)	285,0 (7,60)	292,9 (2,15)	402,1 (1,86)	399,5 (1,00)
	53°	287,6 (1,09)	286,9 (2,17)	286,5 (2,17)	285,0 (7,75)	292,9 (2,07)	402,1 (1,89)	399,4 (0,98)

**Tabelle 4.4.:** Mittels Fitprozedur bestimmte Bindungsenergien (in eV) der C 1s und N 1s Komponenten von [XMIm]Tf<sub>2</sub>N. Die Zusammensetzung (bezogen auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaars) des C 1s und N 1s aus den einzelnen Komponenten ist in Klammern angegeben.

tronischen Struktur des geladenen Imidazoliumrings und der Umgebung anzusehen, wodurch die häufige Nutzung der C<sup>alkyl</sup> Komponente als Bindungsenergiereferenzpunkt gerechtfertigt ist. Die in dieser Arbeit genutzte Energienormierung mit dem N 1s Zustand als Bezugspunkt basiert letztendlich ebenfalls auf Festsetzung der C<sup>alkyl</sup> Komponente auf 285,0 eV [98].

ARXPS Messungen an [XMIm]Tf<sub>2</sub>N (X = Ethyl bis Hexadecyl), die in der Gruppe von Prof. Steinrück (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) durchgeführt wurden, weisen bei streifenden Emissionswinkeln ( $\theta = 70^\circ$  bzw.  $80^\circ$ ) und somit oberflächensensitiverer Geometrie eine inhomogene Verteilung der verschiedenen Kohlenstoffspezies an der Oberfläche nach [52]. Die Ausrichtung der Alkylkette zur Oberfläche ist gerade bei längeren Alkylketten ( $X \geq$  Butyl) stark ausgeprägt. Dieser Effekt ist äquivalent zu den bei [XMIm]Cl gemachten Beobachtungen (siehe Abschnitt 4.1) und wird auch von Lockett et al. durch Untersuchungen an [XMIm]BF<sub>4</sub> (X = Butyl, Hexyl, Octyl) bestätigt [58]. In den hier durchgeführten winkelabhängigen Messungen ( $\theta = 0^\circ$  und  $53^\circ$ ) kann dieser Effekt noch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Oberflächensensitivität von  $\cos \theta$  abhängt und so bei  $\theta = 53^\circ$  mit  $\cos \theta = 0,6$  immer noch das Volumenmaterial einen signifikanten Beitrag zum Spektrum liefert. Aber eine geringfügige Erhöhung des Alkylkettenbeitrags zum C 1s Signal ist aus den gefitteten Stöchiometriebeiträgen (siehe C<sup>alkyl</sup> in Tabelle 4.4) bereits ersichtlich. Neben der Erhöhung der Oberflächensensitivität durch Variation des Emissionswinkels kann die Oberflächensensitivität auch durch Veränderung der Anregungsstrahlung (Übergang von XPS zu UPS) bzw. des Wechselwirkungsprozesses (MIES) erhöht werden. Im Folgenden soll ein Vergleich der Valenzbandspektren, die mit XPS, UPS He II, UPS He I und MIES aufgenommen wurden, weitere Rückschlüsse auf die Oberflächenzusammensetzung der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben liefern.



**Abbildung 4.9.:** links: Valenzbandspektren von  $[\text{XMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgenommen mit XPS (a), UPS HeI (b), UPS HeII (c) und MIES (d).  
 rechts: Kalkulationen zum Valenzband von  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  (schwarz) und  $[\text{OMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  (blau) mit Unterteilung in Kationen- ( $[\text{EMIm}]^+$ ,  $[\text{OMIm}]^+$ ) und Anionenbeitrag ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ). Neben den rekonstruierten XPS Valenzbandspektren (e), der DOS (f) und den rekonstruierten UPS HeII Spektren (g) ist in (h) das Differenzspektrum (rot) der  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{OMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  MIES Messungen, die pDOS der Alkylkette\* (braun), die pDOS von Fluor (grün) und deren gewichtete Summe (pDOS Summe, rosa) gezeigt. Zur Alkylkette\* zählen die im  $[\text{OMIm}]^+$  zusätzlich vorhandenen Kohlenstoffatome.

Die Abbildung 4.9 zeigt auf der linken Seite die experimentell bestimmten XPS (a), UPS He I (b), UPS He II (c) und MIES<sup>3</sup> (d) Valenzbandspektren der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Reihe und auf der rechten Seite die aus Theorieberechnungen erhaltenen DOS (f), ausgewählte pDOS (h) Daten, sowie die rekonstruierten XPS (e) und UPS He II (g) Valenzbandspektren für [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [OMIm]Tf<sub>2</sub>N. Diese komplexe Abbildung soll einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment ermöglichen und wird im Folgenden schrittweise erläutert. Ausführlichere Details zu den Theoriedaten, wie beispielsweise die elementspezifischen Beiträge zu den rekonstruierten Spektren, sind im Literaturzitat [66] zu finden.

Die Bindungsenergie und Intensität der XPS Valenzbandspektren der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N Reihe (Abbildung 4.9 (a)) wurde analog zu den Kernniveauspektren auf die zugehörige Kationenkomponente des N 1s Zustands normiert. Besonders auffällig ist, dass im XPS Valenzband die Variation der Alkylkette bei den [XMIm]Tf<sub>2</sub>N ILs nur sehr geringe spektrale Unterschiede hervorruft. Die Bestandteile der Alkylkette, Kohlenstoff und Wasserstoff, besitzen bei der verwendeten XPS Anregungsenergie von 1486,7 eV nach Yeh und Lindau Streuquerschnitte, die deutlich geringer sind als die Streuquerschnitte der zum Anion gehörenden Atomorbitale [86]. So stehen die Sensitivitätsfaktoren<sup>4</sup> der relevanten Elemente und im Valenzband auftretenden Orbitale H 1s : C 2p : N 2p : O 2p : F 2p : S 3p im Verhältnis 3 : 9 : 75 : 268 : 777 : 1252 zueinander. Die Bestandteile der Alkylkette haben somit nur äußerst geringen Einfluss auf die mit AlK $\alpha$  aufgenommenen XPS Valenzbandspektren, was folglich die Ähnlichkeit der XPS Valenzbänder der [XMIm]Tf<sub>2</sub>N ILs erklärt. Außerdem ist ein dominanter Beitrag des Anions zu den XPS Valenzbandspektren ableitbar.

Weiterhin wurde das Valenzband mit den oberflächensensitiveren Methoden UPS He I (Abbildung 4.9 (b)), UPS He II (Abbildung 4.9 (c)) und MIES (Abbildung 4.9 (d)) bestimmt. Die Bindungsenergie dieser Spektren wurde anhand der dominanten Strukturen auf die XPS Valenzbandspektren geschoben, um so mögliche Aufladungseffekte zu korrigieren. Die maximal notwendige Energieverschiebung betrug 0,8 eV. Zur besseren visuellen Darstellung und Vergleichbarkeit wurde die Intensität der Spektren auf die Struktur bei 11,5 eV normiert. Die UPS He I und MIES Spektren sind nur bis zu einer Bindungsenergie von  $\sim 15$  eV gezeigt, da die potentielle Energie der He\*

---

<sup>3</sup>Die gezeigten MIES Spektren wurden an der TU Clausthal von T. Ikari aufgenommen [65].

<sup>4</sup>Zur Bestimmung der Sensitivitätsfaktoren ( $\sigma^*$ ) wurden die im Literaturzitat [86] publizierten Winkelasymmetrieparameter ( $\beta$ ) sowie Streuquerschnitte ( $\sigma$ ) verwendet und mit Hilfe der Gleichung  $\sigma^* = \sigma(1 + \frac{\beta}{2}(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1))$  berechnet. Die genutzte Geometrie der Apparatur ist so in den Sensitivitätsfaktoren berücksichtigt.

Projektile und die Energie der He I Photonen nicht ausreicht, um Elektronen aus den tiefer liegenden Energiebereich herauszulösen und das weitere Spektrum stark vom Sekundärelektronenpeak überlagert ist. Die Strukturen aller gezeigten Spektren sind trotz unterschiedlicher Informationstiefe der Messmethoden und unterschiedlicher Alkylkettenlänge sehr ähnlich, wobei natürlich in den relativen Intensitäten Unterschiede auftreten. Neben den strukturellen Unterschieden der untersuchten Flüssigkeiten und den methodisch bedingten spektralen Unterschieden beeinflussen die unterschiedlichen Streuquerschnitte bei der Elektronenemission sowie Endzustandseffekte, die bei der Photoelektronenspektroskopie eine Rolle spielen, das Erscheinungsbild der Spektren. Aus der qualitativen Übereinstimmung der MIES und Photoelektronenemissionsspektren kann aber gefolgert werden, dass bei der Spektroskopie mit metastabilen He\* ( $2^3S$ ) die Elektronenemission über den Prozess der Augerabregung erfolgt [124]. Die MIES Spektren bilden somit direkt die elektronischen Zustände an der Grenzfläche Ionische Flüssigkeit/Vakuum ab.

Im Gegensatz zu den XPS Valenzbandspektren zeigen die oberflächensensitiveren UPS und MIES Valenzbandspektren eine deutliche Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge. Die Intensität des Peaks bei 6,5 eV steigt sowohl in den UPS (He I und He II) Valenzbandspektren als auch in den MIES Messungen mit wachsender Alkylkette (von Ethyl- bis Octylkette) an, wobei die MIES Messungen den stärksten Effekt zeigen. Weiterhin ist ein Anwachsen der Struktur bei 10,5 eV bei den MIES Messungen mit zunehmender Alkylkettenlänge beobachtbar. Dieser Effekt wurde auch von Iwahashi et al. bei MIES Messungen an [XMIm]Tf<sub>2</sub>N (X= Butyl, Octyl und Decyl) beobachtet [64]. Die UPS Spektren zeigen im Energiebereich von  $\sim 10,5$  eV nur geringfügige Unterschiede. Die Struktur bei  $\sim 2,5$  eV in den UPS He II Spektren wird von Elektronenemission aufgrund der He II  $\beta$  Strahlung ( $h\nu = 48,4$  eV) hervorgerufen und findet in der weiteren Auswertung keine Berücksichtigung. Inwieweit sich die Veränderungen der Valenzbandstrukturen einzig auf das Anwachsen der Alkylkette und somit deren stärkeren Beitrag zum Spektrum oder aber auf Veränderungen in der Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten an der Oberfläche oder auf Orientierungseffekte zurückführen lassen, soll mit Unterstützung der Theoriedaten nun ergründet werden. Die in Abbildung 4.9 (f) gezeigte DOS von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [OMIm]Tf<sub>2</sub>N spiegelt den prinzipiellen Verlauf der Valenzbandspektren schon in guter Näherung wider und ermöglicht eine erste Zuordnung der Strukturen der experimentell ermittelten Spektren [60, 124]. Auch andere Gruppen nutzten bereits die mittels DFT berechnete DOS zur Interpretation der Valenzbandspektren von Ionischen Flüssigkeiten mit [XMIm]<sup>+</sup>



Kation [54, 64]. Jedoch erweist sich die Rekonstruktion der Spektren durch Einbeziehung der Molekülorbital-spezifischen Streuquerschnitte als ein wichtiger Fortschritt bei der Identifizierung des Ursprungs der spektralen Strukturen [66]. So zeigen die rekonstruierten XPS Valenzbandspektren von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [OMIm]Tf<sub>2</sub>N (Abbildung 4.9 (e)) im Vergleich zur DOS (Abbildung 4.9 (f)) eine deutliche Annäherung der relativen Intensitätsverhältnisse zwischen Theorie und Experiment. Wie die experimentellen Valenzbandspektren, sind sich die rekonstruierten Spektren qualitativ sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich darin, dass die Strukturen im [OMIm]Tf<sub>2</sub>N Spektrum zwischen 15 eV und 20 eV höhere Intensität besitzen. Die Aufteilung des rekonstruierten Spektrums in den Kationen- ([EMIm]<sup>+</sup> und [OMIm]<sup>+</sup>) und Anionenanteil ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) zeigt, dass in diesem Bereich der Einfluss des Kations zunimmt und somit die Unterschiede in der Alkylkette zum Tragen kommen. Die relativen Intensitäten des Anionen- und Kationenanteils verdeutlichen jedoch anschaulich, wie dominant das Anion über den gesamten Valenzbandbereich ist. So dominiert das Anion auch die höchsten besetzten Orbitale und die Struktur bei  $\sim 7$  eV wird hauptsächlich von Sauerstoff, mit zusätzlichen Beiträgen von Fluor, Schwefel und Kohlenstoff, bestimmt [66]. Die Struktur bei  $\sim 11$  eV wird von Fluor-, Sauerstoff- und Schwefelbeiträgen hervorgerufen. Die Schulter des Peaks bei  $\sim 12$  eV kann den Sulfonylgruppen des Anions zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Streuquerschnitte der Stickstoff und Kohlenstoff 2p Orbitale ist der Unterschied in den Beiträgen von [EMIm]<sup>+</sup> und [OMIm]<sup>+</sup> zum Spektrum, der aufgrund der erhöhten Anzahl der Kohlenstoffatome bei [OMIm]Tf<sub>2</sub>N zu erwarten wäre, sehr gering. Bei höherer Bindungsenergie (größer als 12 eV) erhalten die Beiträge von Kohlenstoff und Stickstoff mehr Gewicht, da die Streuquerschnitte der dort dominanten 2s Orbitale deutlich größer als die der 2p Orbitale sind. Dies führt dazu, dass die rekonstruierten XPS Valenzbandspektren bei höheren Bindungsenergien deutliche Intensitätsunterschiede aufweisen. Diese sind in dieser Ausprägung jedoch nicht in den experimentellen Daten nachweisbar, was dadurch verursacht werden kann, dass der im Experiment auftretende Untergrund, der von Sekundärelektronen hervorgerufen wird, nicht in den Rechnungen berücksichtigt wird und so den Effekt der Alkylkette überlagert und damit abschwächt. Der Sekundärelektronenuntergrund trägt mit zunehmender Bindungsenergie immer mehr zum Spektrum bei und beeinflusst die relativen Intensitäten stärker.

Konnte bei den rekonstruierten XPS Valenzbandspektren eine exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreicht werden, weisen die rekonstruierten UPS HeII Valenzbandspektren (siehe Abbildung 4.9 (g)) eine ge-

---

ringere Übereinstimmung auf. Auch hier ist die fehlende Berücksichtigung des Sekundärelektronenuntergrundes in den Theoriedaten ein Grund für schlechtere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Im Gegensatz zu den rekonstruierten XPS Valenzbandspektren zeigen die rekonstruierten UPS HeII Valenzbandspektren stärkere Beiträge der Kationen ([EMIm]<sup>+</sup>, [OMIm]<sup>+</sup>) zu den höchsten besetzten Orbitalen. Dies ist dadurch bedingt, dass die Sensitivitätsfaktoren H 1s : C 2p : N 2p : O 2p : F 2p : S 3p bei der geringeren Photonenenergie sich entsprechend 2 : 14 : 34 : 54 : 69 : 6 verhalten. Obwohl der Schwefel fast vollständig an Bedeutung verliert, dominieren die zum Anion gehörenden Sauerstoff- und Fluororbitale das Spektrum weiterhin. In den experimentell bestimmten UPS Spektren ist mit wachsender Alkylkette im Bereich zwischen 5 eV und 12 eV ein Ansteigen der Intensität zu beobachten. Dieser Effekt wurde in den rekonstruierten UPS Spektren ebenfalls gefunden und kann auf den Einfluss des Kations zurückgeführt werden. Ferner konnte nachgewiesen werden (siehe Literaturzitat [66]), dass die Veränderungen von den zusätzlichen Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen der Alkylkette herrühren. Der Intensitätsunterschied zwischen den experimentell ermittelten [OMIm]<sup>+</sup> und [EMIm]<sup>+</sup> Spektren ist jedoch 1,9 mal größer als in den rekonstruierten UPS HeII Spektren. Dieser Unterschied könnte durch die Oberflächensensitivität der Messmethode verursacht werden und legt somit eine Anreicherung der Alkylkette an der Oberfläche nahe. Bei einer Anreicherung der Alkylkette an der Oberfläche und deren bevorzugter Orientierung in Richtung Vakuum, was die Ergebnisse zahlreicher Publikationen [53, 99, 127–129] nahelegen, sollte, wie hier beobachtet, der Beitrag der Alkylkette zum UPS Spektrum verstärkt sein. Da die Rekonstruktion der UPS Spektren auf Basis eines Ionenpaares erfolgt und kein mögliches Tiefenprofil der Ionischen Flüssigkeit berücksichtigt wird, ist jedoch ein direkter Intensitätsvergleich zwischen den rekonstruierten und experimentellen UPS Spektren nicht zulässig.

Zusätzliche Hinweise zur Oberflächenanreicherung können jedoch durch die Interpretation der MIES Spektren erhalten werden. Generell trägt sowohl die Elektronenemission vom [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion als auch vom Imidazolium-Kation zu den MIES Spektren bei, was auch durch MIES Untersuchungen von Iwahashi et al. an [XMIm]Tf<sub>2</sub>N (X = Butyl, Octyl und Decyl) belegt wird [64]. Außerdem legt ein Vergleich mit dem MIES Spektrum von [OMIm]Cl, bei dem keine Chloremission nachweisbar war, den Beitrag des [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anions zu den [XMIm]Tf<sub>2</sub>N MIES Spektren nahe. Das Differenzspektrum zwischen [OMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abbildung 4.9 (h)) bildet eine deutliche Struktur zwischen 6 eV und 11 eV aus. Diese Struktur wird einerseits von

einem Beitrag, der zusätzlich in der Alkylkette des [OMIm]<sup>+</sup> vorhandenen Kohlenstoffatome (und Wasserstoffatome) hervorgerufen, was durch die pDOS Alkylkette\*<sup>5</sup> anschaulich illustriert wird. Aufgrund der großen Oberflächensensitivität von MIES lässt diese spektrale Besonderheit nur die Deutung zu, dass sich die Octylkette des [OMIm]<sup>+</sup> Kations an der direkten IL/Vakuum-Grenzfläche befindet, was in Einklang mit den weiter oben diskutierten UPS Resultaten steht und auch in ARXPS [52, 53], HRBS (Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie) [128, 129] und SFG (Summenfrequenzspektroskopie) [127, 130] Studien von anderen Gruppen bestätigt wird. Andererseits könnten die F 2p Orbitale (pDOS Fluor) einen weiteren wichtigen Beitrag liefern, um die Struktur des Differenzspektrums bei 10,5 eV nachzubilden. Die erhöhte Präsenz der Fluoratome wäre dadurch begründbar, dass sich im Falle des [OMIm]Tf<sub>2</sub>N mehr Fluor an der Oberfläche befindet als bei [EMIm]Tf<sub>2</sub>N. Eine weitere Interpretationsmöglichkeit besteht darin, dass anders als beim [EMIm]Tf<sub>2</sub>N der Imidazoliumring beim [OMIm]Tf<sub>2</sub>N vollständig von der Alkylkette verdeckt wird und der so fehlende Beitrag des Imidazoliumrings eine Oberflächenanreicherung der unbedeckten [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anionen vortäuscht. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Intensität der MIES Spektren auf die Struktur bei 11,5 eV normiert wurde, und somit das Differenzspektrum beeinflusst wird. Dennoch bestätigen die hier durchgeführten Untersuchungen an [XMIIm]Tf<sub>2</sub>N die von anderen Gruppen vorgeschlagenen Oberflächenstrukturen der Ionischen Flüssigkeiten, wobei die Alkylkette des Kations in Richtung Vakuum weist und mit wachsender Alkylkette immer mehr vom Anion bedeckt wird [52, 53, 127–130].

---

<sup>5</sup>Mit Alkylkette\* wird hier eine Kette bestehend aus sechs CH<sub>2</sub>-Gruppen, die beim Übergang vom [EMIm]<sup>+</sup> zum [OMIm]<sup>+</sup> Kation zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der Ethylkette eingefügt wird, bezeichnet.

### 4.3. Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und variierendem Anion: [XMIm]A

Um den Einfluss von verschiedenen Anionen auf die Oberflächenzusammensetzung und die elektronische Struktur von Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ionen zu charakterisieren, wurden [XMIm]<sup>+</sup> Kationen mit sechs verschiedenen Anionen untersucht. Für das [Cl]<sup>-</sup>, [DCA]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [TfO]<sup>-</sup> und [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion stand als Kation [BMIm]<sup>+</sup> zur Verfügung, wohingegen [EMIm]<sup>+</sup> bzw. [HMIm]<sup>+</sup> zusammen mit dem [FAP]<sup>-</sup> Anion die Ionische Flüssigkeit bildeten. Die Anionen unterscheiden sich in ihrer Größe (vergleiche [Cl]<sup>-</sup> und [FAP]<sup>-</sup>), Form (kugelförmig oder länglich) und auch Koordinationsfähigkeit (stark koordinierendes Chlor gegenüber schwach koordinierende Anionen mit Perfluoroalkylgruppen) [53]. Um die Gesamtheit der in diesem Abschnitt untersuchten Ionischen Flüssigkeiten zu kennzeichnen, wird im Folgenden die Abkürzung [XMIm]A verwendet.

In Tabelle 4.5 ist die aus den XPS Kernniveauspektren (N 1s, C 1s, F 1s, O 1s, S 2s, P 2s, B 1s bzw. Cl 2s) bestimmte Elementzusammensetzung der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten zusammengestellt. Die Elementzusammensetzung ist auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaares der betrachteten Ionischen Flüssigkeit bezogen. Elemente, die normalerweise nicht in der IL enthalten sind, aber trotzdem detektiert wurden, sind in der Tabelle grau unterlegt. Gold tritt in sehr geringen Intensitäten, mit weniger als 0,01 Atomen pro Ionenpaar, bei [BMIm]Cl, [BMIm]DCA und [BMIm]BF<sub>4</sub> auf und ist auf Elektronenemission vom Substratmaterial zurückzuführen. Teilweise benetzten die Ionischen Flüssigkeiten das Goldsubstrat schlecht. Chlor ist eine Verunreinigung die durch den Herstellungsprozess (Anionenaustausch) in die IL gelangen kann [23] und wurde bei [BMIm]DCA detektiert. Weiterhin trat Sauerstoff als Element, das nicht in der Ionenzusammensetzung vertreten ist, bei [BMIm]DCA und [BMIm]BF<sub>4</sub> auf. Bei [BMIm]BF<sub>4</sub> kommt auf jedes zehnte Ionenpaar ein Sauerstoffatom wohingegen für [BMIm]DCA fast jedes Ionenpaar ein Sauerstoffatom als Verunreinigung aufweist. Der Sauerstoff könnte durch Wasserverunreinigungen verursacht sein, die sich aufgrund des hygroskopischen Verhaltens in den Ionischen Flüssigkeiten [116] anlagern und möglicherweise auch unter UHV-Bedingungen noch nicht vollständig desorbiert sind. Für [BMIm]DCA konnte zusätzlich eine Kontaminationsschicht, die Sauerstoff enthält, nachgewiesen werden. Dies wird später anhand der Kernniveauspektren weiter diskutiert. Aufgrund der beschriebenen Kontaminationen, die die Elementzusammensetzung drastisch beeinflusst, sei [BMIm]DCA für den folgenden weiteren Vergleich

### 4.3 Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und variierendem Anion: [XMIm]A

IL	N 1s	C 1s	F 1s	O 1s	S 2s	P 2s	B 1s	Cl 2s	Au 4f
[BMIm]Cl	1,8 (2)	8,3 (8)						0,9 (1)	< 0,01 (0)
[BMIm]BF <sub>4</sub>	1,9 (2)	8,5 (8)	3,3 (4)	0,1 (0)			1,2 (1)		< 0,01 (0)
[BMIm]TfO	1,9 (2)	9,7 (9)	2,6 (3)	2,7 (3)	1,1 (1)				
[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	2,9 (3)	11,0 (10)	5,3 (6)	3,6 (4)	2,2 (2)				
[EMIm]FAP	2,1 (2)	13,7 (12)	16,0 (18)			1,1 (1)			
[HMIm]FAP	2,1 (2)	17,4 (16)	16,4 (18)			1,2 (1)			
[BMIm]DCA	2,6 (5)	11,6 (10)		0,7 (0)				0,05 (0)	0,01 (0)

**Tabelle 4.5.:** Experimentell bestimmte Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMIm]A ( $A = \text{FAP}, \text{Tf}_2\text{N}, \text{TfO}, \text{BF}_4, \text{Cl}, \text{DCA}$ ), die auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaares bezogen ist. Die nominellen Werte sind in Klammern angegeben. Elemente, die typischerweise nicht in der IL enthalten sind, sind grau unterlegt.

der Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-Ion und unterschiedlichen Anionen ausgeschlossen. Da [BMIm]DCA jedoch hervorragend Metallchloride löst, was am Beispiel von CuCl und CuCl<sub>2</sub> in Abschnitt 5.4 diskutiert wird, wird [BMIm]DCA trotz vorhandener Kontaminationen in diesem Abschnitt kurz separat vorgestellt. Eine deutliche Reduzierung der Kontaminationen konnte bei den kupferhaltigen [BMIm]DCA Proben erreicht werden.

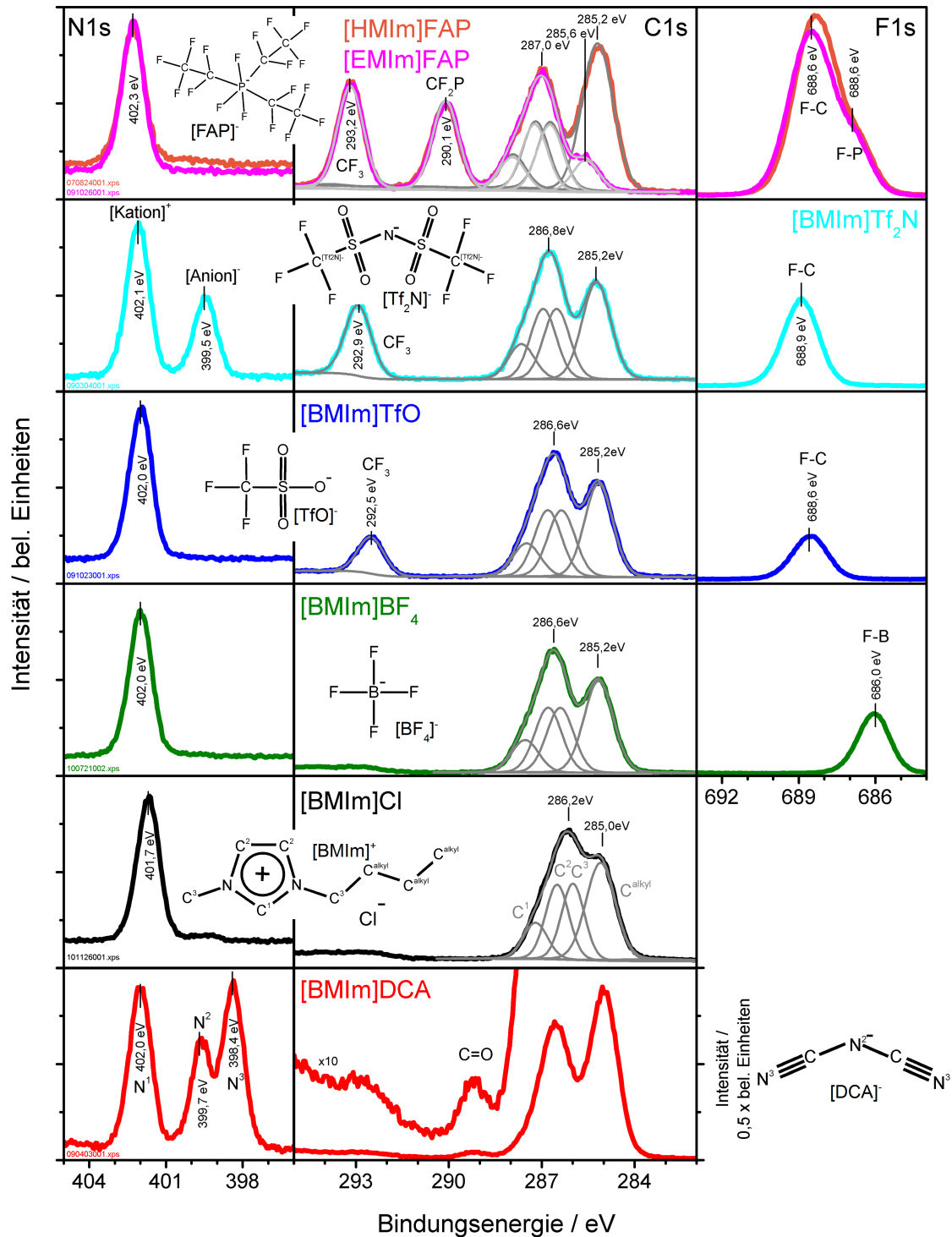
Zunächst sollen anhand der experimentell bestimmten Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMIm]A generelle Rückschlüsse auf die Oberflächenzusammensetzung der betrachteten ILs gezogen werden. Die Anzahl der detektierten Stickstoffatome, wie sie aus der Elementzusammensetzung in Tabelle 4.5 abgelesen werden kann, weicht für alle betrachteten Ionischen Flüssigkeiten um maximal  $\pm 0,2$  Atome je Ionenpaar vom theoretisch erwarteten Wert ab. Mehr Kohlenstoff als erwartet konnte für alle Ionischen Flüssigkeiten detektiert werden. Beträgt der Unterschied zwischen nominellem Wert und berechnetem Wert bei [BMIm]Cl, das 8 Kohlenstoffatome je Ionenpaar enthält, noch 0,3 Atome, so wurden bei [EMIm]FAP, das 12 Kohlenstoffatome pro Ionenpaar aufweist, sogar 1,7 Kohlenstoffatome mehr als prognostiziert verzeichnet. Bei allen untersuchten Ionischen Flüssigkeiten wurde weniger Fluor und Sauerstoff als erwartet detektiert, wobei pro nominellem Atom ungefähr 0,1 - 0,15 weniger Atome zur gesamten Fluor- bzw. Sauerstoffmenge beitragen. Die Elemente Schwefel, Phosphor und Bor sind Elemente, die bei niedrigerer Bindungsenergie als Stickstoff liegen, und haben einen leicht erhöhten Beitrag zur Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten. Der Effekt, dass die Elemente mit einer Bindungsenergie, die größer als die des Stickstoffs ist, zu gering in der Elementzusammensetzung vertreten sind und die Elemente mit einer Bindungsenergie niedriger als Kohlenstoff stärker zur

Elementzusammensetzung beitragen, konnte bereits bei [XMIIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abschnitt 4.2) beobachtet werden. Da diese Elemente nur im Anion der betrachteten Flüssigkeiten vorkommen und beispielsweise [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ein eher kleines, kompaktes Ion ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei nicht um Anreicherungs- bzw. Orientierungseffekte handelt, sondern einerseits die wahre Transmissionsfunktion des genutzten Analysators nicht der idealen hier angenommenen Funktion entspricht und/oder andererseits die für die Elementanalyse genutzten Streuquerschnitte zu ungenau sind. Eine Elementanalyse mit unterschiedlichen atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF), wie sie häufig in der Literatur verwendet werden, wurde von Foelske-Schmitz et al. an verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten, mit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N als Modellsubstanz, durchgeführt [131]. Die atomaren Sensitivitätsfaktoren von Scofield und Wagner [132] ergaben elementspezifische Abweichungen vom nominellen Wert von bis zu ± 20 %. Die Stöchiometrie der Ionischen Flüssigkeiten, die mit den korrigierten ASF, die von Kolbeck et al. publiziert wurden, berechnet wurden, weicht im Beispiel von Foelske-Schmitz um weniger als ± 10 % vom nominellen Wert ab. Die in dieser Arbeit genutzten Streuquerschnitte von Yeh und Lindau [86] liefern mit Wagner und Scofield vergleichbare Abweichungen. Jedoch zeigt die Abweichung in Abhängigkeit von der Bindungsenergie der betrachteten Elemente eine andere Charakteristik, sodass bei Nutzung der ASF von Wagner die Abweichung vom nominellen Wert mit abnehmender Bindungsenergie von + 20 % auf - 20 % variiert und bei Nutzung der ASF von Scofield eine parabelförmige Abweichung mit abnehmender Bindungsenergie auftritt. Die hier genutzten Streuquerschnitte nach Yeh und Lindau liefern ein Bild entgegengesetzt zu den ASF von Wagner. In allen Fällen scheint die Stöchiometrie von Elementen mit Bindungsenergien zwischen 550 eV und 250 eV am besten dem nominellen Wert zu entsprechen.

Prinzipiell konnten bei allen hier betrachteten Ionischen Flüssigkeiten die erwarteten Elemente nachgewiesen werden und folglich sind für alle [XMIIm]A die Kationen und Anionen im oberflächennahen Bereich vertreten. Kolbeck et al. wiesen in einer ARXPS Studie an neun verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit [OMIm]<sup>+</sup> Kation, die auch die hier untersuchten Anionen [Cl]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [TfO]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> und [FAP]<sup>-</sup> einbezieht, eine homogene Verteilung von Anionen und Kationen im oberflächennahen Bereich nach [53]. Außerdem wurde eine Oberflächenanreicherung der Octylkette innerhalb der ersten Molekülschicht gefunden, die sich mit wachsender Anionengröße verringert. Die Anionen und der Imidazoliumring befinden sich laut Kolbeck et al. in ähnlichem Abstand von der Oberfläche und bilden eine mehr oder weniger polare Schicht.

Um weitere Hinweise zur Oberflächenzusammensetzung und zur elektronischen Struktur der Ionischen Flüssigkeiten zu erhalten, wird im Folgenden eine genaue Analyse der relevanten Kernniveaus durchgeführt. In Abbildung 4.10 sind die N 1s und C 1s Kernniveaus aller [XMIIm]A Proben gezeigt, wobei die Grafik für [XMIIm]FAP, [BMIIm]Tf<sub>2</sub>N, [BMIIm]TfO und [BMIIm]BF<sub>4</sub> zusätzlich den F 1s Zustand enthält. Um einen Vergleich der Spektren zu ermöglichen, wurde die Intensität der gezeigten Spektren auf den N 1s ([Kation]<sup>+</sup>) Zustand normiert und die Ladungskorrektur, wie im Folgenden angegeben, durchgeführt. Für [BMIIm]Cl und [BMIIm]Tf<sub>2</sub>N wurde die Aufladungskorrektur, wie bereits in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschrieben, nach den Referenzwerten von Villar-Garcia vorgenommen, wobei der N 1s für [BMIIm]Cl auf 401,7 eV und für [BMIIm]Tf<sub>2</sub>N auf 402,1 eV geschoben wurde [98]. Analog dazu ist in der erwähnten Publikation für [BMIIm]BF<sub>4</sub> und [BMIIm]TfO der N 1s mit jeweils 402,0 eV angegeben, was auch hier als Referenzwert zur Aufladungskorrektur genutzt wurde. Für [XMIIm]FAP sind bei Villar-Garcia et al. keine Referenzdaten zu finden, jedoch markiert bei Kolbeck et al. der N 1s von [OMIm]FAP bei einer Bindungsenergie von 402,3 eV [53]. Da sowohl bei Kolbeck als auch bei Villar-Garcia die Alkylkomponente des C 1s für Alkylketten C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n ≥ 8 bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV liegt, ist die Nutzung des N 1s Zustands von [OMIm]FAP als Referenzpunkt für [EMIm]FAP und [HMIIm]FAP durchaus geeignet und wurde hier verwendet. Kolbeck et al. zeigten auch die Bindungsenergien für [OMIm]BF<sub>4</sub>, [OMIm]TfO und [OMIm]Tf<sub>2</sub>N für die verschiedenen Kernniveaus. Diese weichen um maximal 0,1 eV von den hier diskutierten Werten ab. Für [BMIIm]DCA wird die N<sup>1</sup> Komponente des N 1s (siehe N 1s von [BMIIm]DCA in Abbildung 4.10), die vom Kation hervorgerufen wird, auf 402,0 eV geschoben [98]. Zur Kompensation der Aufladung mussten die Spektren maximal um 0,6 eV korrigiert werden.

Stickstoff ist bei [XMIIm]FAP, [BMIIm]TfO, [BMIIm]BF<sub>4</sub> und [BMIIm]Cl jeweils nur im Kation vorhanden, sodass der N 1s Zustand bei diesen Ionischen Flüssigkeiten jeweils eine stark ausgeprägte Struktur zeigt. [BMIIm]Tf<sub>2</sub>N zeigt, wie bereits im Abschnitt 4.2 beschrieben, zwei Komponenten im N 1s, die dem [BMIIm]<sup>+</sup> Kation und dem [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion zugeordnet werden können. Das Flächenverhältnis N 1s ([BMIIm]<sup>+</sup>)/N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) spiegelt mit 1,9:1 das erwartete Verhältnis von zwei Stickstoffatomen im Kation zu einem Stickstoffatom im Anion gut wider. [BMIIm]DCA zeigt drei Komponenten im N 1s Signal, wobei die Komponente N<sup>1</sup> (402,0 eV) vom Kation verursacht wird und die Komponenten N<sup>2</sup> (399,7 eV) und N<sup>3</sup> (398,4 eV) den drei Stickstoffatomen im [DCA]<sup>-</sup> Anion zugeordnet werden können. Zwei Stickstoffatome binden



**Abbildung 4.10.:** N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von [XMIm]A (A = FAP, Tf<sub>2</sub>N, TfO, BF<sub>4</sub>, Cl, DCA). Die Struktur der Anionen ist jeweils eingefügt und bei [BMIm]Cl ist das Kation zusätzlich gezeigt. Die y-Achse des C 1s Spektrums von [BMIm]DCA ist im Vergleich zu den anderen C 1s Spektren um den Faktor 2 gestaucht.



mit einer Dreifachbindung an jeweils ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom ist wiederum an die beiden Kohlenstoffatome gekoppelt. Eine Analyse des N 1s Zustands liefert ein Flächenverhältnis<sup>6</sup> der N<sup>1</sup>:N<sup>2</sup>:N<sup>3</sup> Komponenten von 2:1,2:2, welches das erwartete Verhältnis von 2:1:2 gut repräsentiert. Dieses Verhältnis bekräftigt auch bei [BMIm]DCA trotz großer Oberflächenkontaminationen eine Gleichverteilung der Anionen und Kationen im oberflächennahen Bereich.

Dem aufmerksamen Betrachter ist bereits im N 1s Zustand von [HMIm]FAP sowie [BMIm]Cl eine zusätzliche Struktur bei niedrigerer Bindungsenergie aufgefallen. Diese Komponente kann auf Degradationseffekte zurückgeführt werden und wird in Abschnitt 6.2 näher beleuchtet. Eine Beeinflussung der hier diskutierten Ergebnisse durch die beobachtete Degradation kann weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die Bindungsenergien der jeweiligen Komponenten der N 1s und C 1s Kernniveaus der [XMIm]A Proben sind in der Tabelle 4.6 zusammengefasst. Auffallend ist, dass obwohl das N 1s ([Kation]<sup>+</sup>) Niveau von der gleichen Struktureinheit hervorgerufen wird, sich dessen Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Anion verändert. Zwar dient diese Komponente zur Ladungskorrektur, diese basiert aber letztendlich auf Festsetzung der Bindungsenergie der Alkylkette langkettiger Kationen auf 285 eV. Auch ist zu beachten, dass sich die Veränderung mit größer werdendem Anion (von [Cl]<sup>-</sup> zu [FAP]<sup>-</sup>) zu größeren Bindungsenergien hin vollzieht. Dieser Effekt tritt auch in den C 1s Kernniveaus auf. Die Stickstoffatome des Imidazoliumrings (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup>) bilden zusammen die auch mit C<sup>hetero</sup> benannte Struktur. Das Maximum dieser Struktur wandert von 286,2 eV bei [BMIm]Cl über 286,6 eV bei [BMIm]BF<sub>4</sub> und [BMIm]TfO über 286,8 eV bei [BMIm]Tf<sub>2</sub>N bis hin zu 287,0 eV bei [XMIm]FAP. Natürlich kann diese Verschiebung auch in den mittels Peakfit erhaltenen Bindungsenergien der C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> Komponenten, wie sie der Tabelle 4.6 zu entnehmen sind, nachvollzogen werden. Diese vom Anion abhängige Verschiebung der Bindungsenergie der N 1s und C 1s Kernniveaus wurde auch in einer sehr ausführlichen Studie von Cremer et al. an zehn verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit [OMIm]<sup>+</sup> Kation beobachtet [99]. Die Kernniveauelemente des Imidazoliumrings verschieben demnach für große, schwach basische und dadurch schwach koordinierende Anionen hin zu höheren Bindungsenergien. Cremer et al. interpretieren diese Verschiebung als Maßzahl für die positive Ladung am Imidazoliumring, wobei der Ladungstransfer zwischen Anion und Kation von der Art des Anions und dessen Koordinationsfähigkeit abhängt. In DFT-Rechnungen wird hier

---

<sup>6</sup>Zur Berechnung dieses Verhältnisses wurde die Gesamtfläche des N 1s Zustands auf die Gesamtzahl der Stickstoffatome im [BMIm]DCA bezogen und die einzelnen Stickstoffspezies nach der Fläche der zugehörigen Fitkomponente gewichtet.

Ionische Flüssigkeit	C 1s						N 1s	
	Kation				Anion		Kation	Anion
	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>alkyl</sup>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub>		
[BMIm]Cl	287,2 (1,0)	286,5 (2,0)	286,0 (2,0)	285,1 (3,2)			401,7 (1,8)	
[BMIm]BF <sub>4</sub>	287,5 (1,1)	286,8 (2,1)	286,4 (2,1)	285,2 (3,2)			402,0 (1,9)	
[BMIm]TfO	287,5 (1,1)	286,8 (2,2)	286,3 (2,2)	285,1 (3,1)	292,5 (1,1)		402,0 (1,9)	
[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	287,7 (1,1)	287,0 (2,2)	286,5 (2,2)	285,2 (3,3)	292,9 (2,2)		402,1 (1,9)	399,5 (1,0)
[EMIm]FAP	288,0 (1,2)	287,2 (2,3)	286,7 (2,3)	285,6 (1,1)	293,2 (3,6)	290,1 (3,1)	402,3 (2,1)	
[HMIm]FAP	287,9 (1,1)	287,2 (2,2)	286,7 (2,2)	285,2 (5,8)	293,2 (3,3)	290,1 (2,8)	402,3 (2,1)	

**Tabelle 4.6.:** Mittels Fitprozedur bestimmte Bindungsenergien (in eV) der C 1s und N 1s Komponenten von [XMIm]A (A = FAP, Tf<sub>2</sub>N, TfO, BF<sub>4</sub>, Cl). Die Zusammensetzung des C 1s und N 1s aus den einzelnen Komponenten ist in Klammern angegeben.

gezeigt, dass ein Ladungstransfer durch Orbitalüberlagerung von Anion und Kation für alle energetisch stabilen Konformationen stattfindet.

Neben den im C 1s vom Kation hervorgerufenen Strukturen (C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup> und C<sup>alkyl</sup>) besitzen die C 1s Kernniveauspektren von [BMIm]TfO, [BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [XMIm]FAP zusätzliche Beiträge vom Anion. Die CF<sub>3</sub> Gruppe von [BMIm]TfO sitzt bei einer Bindungsenergie von 292,5 eV und die CF<sub>3</sub> Gruppen von [BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [XMIm]FAP liegen bei 292,9 eV und 293,2 eV. [XMIm]FAP besitzt mit CF<sub>2</sub>P eine weitere Komponente im Anion, die bei einer Bindungsenergie von 290,1 eV im Spektrum detektiert wird. Ist für [BMIm]TfO und [BMIm]Tf<sub>2</sub>N der Flächeninhalt der CF<sub>3</sub> Komponente im Bezug zu dem Flächeninhalt der Kationenkomponenten im erwarteten Bereich (siehe Zusammensetzung in Tabelle 4.6), so zeigt [XMIm]FAP einen interessanten Effekt. Vergleicht man den Flächeninhalt der CF<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>P Komponenten so sieht man, obwohl man ein Verhältnis von 3:3 erwartet, mit 3,6:3,1 für [EMIm]FAP und mit 3,3:2,8 für [HMIm]FAP einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Strukturen. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass die außen liegenden CF<sub>3</sub> Gruppen die weiter innen im Anion sitzenden CF<sub>2</sub>P Bindungen abschirmen. Das die detektierte Zusammensetzung der CF<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>P Komponenten bei [EMIm]FAP zahlenmäßig höher als bei [HMIm]FAP ausfällt, lässt darauf schließen, dass bei [HMIm]FAP die längere Alkylkette die Anionen etwas abdeckt, sodass die Intensität der C 1s ([Anion]<sup>-</sup>) Komponenten etwas reduziert ist und die der Alkylkette (mit 5,8) verstärkt ist. Weiterhin verschiebt sich, wie bereits bei [XMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abschnitt 4.2) beobachtet, die C<sup>alkyl</sup> Komponente bei [XMIm]FAP mit zunehmender Kettenlänge zu niedrigeren Bindungsenergien.

Auch im F 1s Zustand erkennt man in Abhängigkeit vom betreffenden Anion Veränderungen in der Bindungsenergie. Für [BMIm]BF<sub>4</sub> liegt der F 1s bei einer Bindungsenergie von 686,0 eV, wohingegen die F–C Komponente für [BMIm]TfO,

[BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [XMIm]FAP bei ähnlichen Bindungsenergien von 688,6 eV, 688,9 eV und 688,6 eV sitzt. [XMIM]FAP zeigt bei 686,9 eV eine weitere Komponente im F 1s, die den F–P Bindungen zugeordnet werden kann. Für [HMIm]FAP ist die F–C Komponente stärker ausgeprägt als bei [EMIm]FAP. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass [XMIm]FAP starker Röntgenstrahl-induzierter Degradation unterworfen ist, was in Abschnitt 6.2 thematisiert wird, sodass von einer Interpretation dieser Beobachtung abgesehen wird.

Um Hinweise über den Ursprung der starken Verunreinigungen im [BMIm]DCA zu erlangen, ist eine Betrachtung des C 1s Kernniveaus (siehe Abbildung 4.10 (rot)) hilfreich. Die detektierten Sauerstoffverunreinigungen werden auch durch Carbonylgruppen, wie sie bei einer Bindungsenergie von 289,2 eV (C 1s(C=O)) auftreten, hervorgerufen. Hashimoto et al. wies in einer HBRs und XPS Studie die Bedeckung von [BMIm]DCA mit einer Kontaminationsschicht, die aus Carbonylgruppen und aliphatischem Kohlenstoff besteht, nach [128]. Die XPS Resultate sind mit den hier erhaltenen Spektren vergleichbar. Auch hier wurde ein erhöhtes aliphatisches Kohlenstoffsignal bei einer Bindungsenergie von 285 eV detektiert. Das gesamte Kohlenstoffsignal ist deutlich höher als bei den anderen untersuchten [XMIm]A, da die y-Achse des Kohlenstoffspektrums von [BMIm]DCA aus Abbildung 4.10 (rot) im Bezug auf die anderen Kohlenstoffspektren um den Faktor 2 gestaucht ist, sodass deutliche Kohlenstoffverunreinigungen an der Oberfläche angelagert sein müssen. Die zwei zusätzlichen Kohlenstoffatome des Anions rechtfertigen diesen drastischen Intensitätsanstieg nicht. Verunreinigungen in dieser Größenordnung beeinflussen die Oberflächenzusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften deutlich, was bei [BMIm]DCA in der starken Abweichung der Elementzusammensetzung zur theoretisch erwarteten nominellen Zusammensetzung, die in Tabelle 4.5 in Klammern angegeben ist, führt. Es wurde nur halb so viel Stickstoff wie erwartet detektiert, wohingegen die Abweichung des Kohlenstoffsignals vom nominell erwarteten Wert erhöht ist. Prinzipiell zeigt sich am Beispiel vom [BMIm]DCA, dass XPS eine geeignete Methode ist um Kontaminationsschichten an der Oberfläche zu detektieren und diese auch zu charakterisieren.

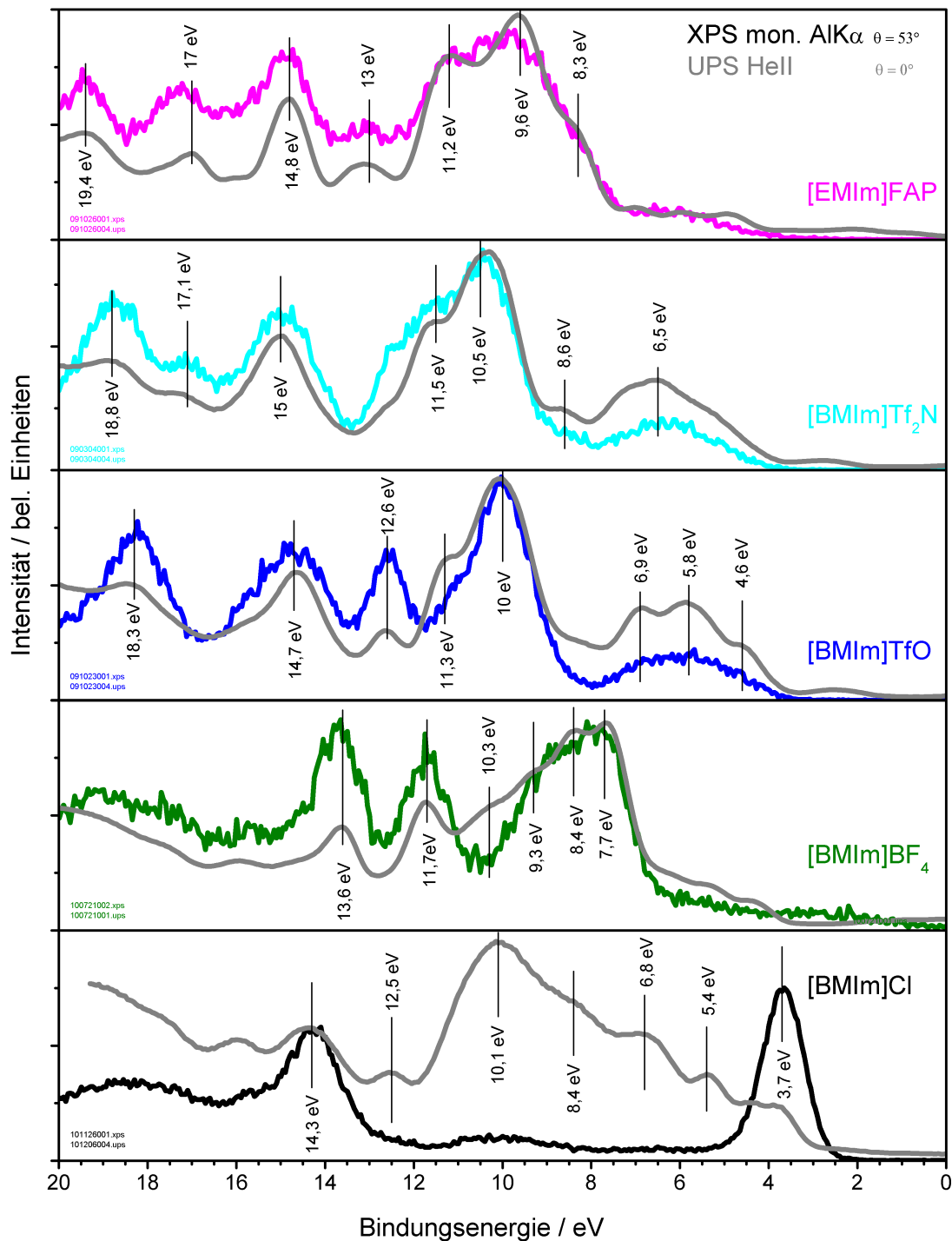
Die Abbildung 4.11 zeigt die XPS Valenzbandspektren von [BMIm]Cl, [BMIm]BF<sub>4</sub>, [BMIm]TfO, [BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]FAP sowie die zugehörigen UPS He II Spektren. Zur Aufladungskorrektur sind die XPS Valenzbandspektren analog zu den Kernniveauspektren auf die Bindungsenergie und Peakfläche des N 1s ([XMIm]<sup>+</sup>) normiert. Für [BMIm]Cl und [BMIM]Tf<sub>2</sub>N wurde die Aufladungskorrektur für die UPS He II Spektren, wie sie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 diskutiert wurde, vorgenommen.

Zur Aufladungskorrektur der UPS HeII Spektren von [BMI]BF<sub>4</sub>, [BMI]TfO und [EMIM]FAP wurde die beste Übereinstimmung aller spektralen Strukturen mit den XPS Valenzbandspektren angestrebt. Hierzu waren Verschiebungen der Bindungsenergie von 0,6 eV bis 1,2 eV notwendig.

Die Valenzbandspektren der verschiedenen [XMI]A Proben weisen zum Teil untereinander starke Unterschiede auf. Dagegen sind die UPS He II Spektren aller betrachteten Ionischen Flüssigkeiten, mit Ausnahme von [BMI]Cl, in guter Übereinstimmung mit den zugehörigen XPS Valenzbandspektren. Lediglich geringe Variationen in den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Strukturen fallen ins Auge. Prinzipiell zeigen die UPS HeII Spektren deutlich ausgeprägter Strukturen und mehr spektrale Details treten hervor. Dies ist mit der besseren Auflösung, die bei Verwendung der He II Photonen erzielt wird, zu begründen.

Vor allem [BMI]Cl und [BMI]BF<sub>4</sub> zeigen im Vergleich zu den Valenzbandspektren von [BMI]TfO, [BMI]Tf<sub>2</sub>N und [EMIM]FAP starke Abweichungen in der Lage der spektralen Strukturen. Zwischen [BMI]TfO, [BMI]Tf<sub>2</sub>N und [EMIM]FAP, die alle im Anion mit der CF<sub>3</sub> Gruppe ein gemeinsames Strukturmerkmal besitzen, ist eine gewisse Ähnlichkeit in der Gesamtstruktur erkennbar. Im Folgenden sollen für [BMI]BF<sub>4</sub>, [BMI]TfO und [EMIM]FAP die Valenzbandstrukturen näher diskutiert werden. Zur detaillierten Diskussion der [BMI]Cl und [BMI]Tf<sub>2</sub>N Valenzbandspektren sei auf die Abschnitte 4.1 und 4.2 verwiesen.

[BMI]BF<sub>4</sub> zeigt eine breite Struktur bei einer Bindungsenergie von 5 eV mit geringer Intensität, eine ausgeprägte Struktur zwischen 7 eV und 10 eV und zwei weitere Peaks bei 11,7 eV und 13,6 eV. Aus dem detailreicheren UPS HeII Spektrum können der ausgeprägten Struktur weitere lokale Intensitätsmaxima bei 7,7 eV, 8,4 eV, 9,3 eV und 10,3 eV zugeordnet werden. Iwahashi und Yoshimura veröffentlichten bereits das Valenzbandspektrum von [BMI]BF<sub>4</sub>, das einerseits mittels UPS HeI bzw. mit Synchrotronstrahlung von  $h\nu = 60$  eV und andererseits mit MIES aufgenommen wurde [54, 64]. Weiterhin verglichen beide Gruppen die publizierten Spektren mit simulierten Spektren, die mittels DFT-Rechnungen erhalten wurden. Prinzipiell ähneln sich die hier gezeigten Spektren mit den publizierten Valenzbandspektren, wobei stark unterschiedliche Bindungsenergien für die markanten Strukturen angegeben sind. Sowohl bei Iwahashi als auch bei Yoshimura wurde keine Aufladungskorrektur, wie sie in dieser Arbeit vollzogen ist, durchgeführt. Dies begründet die unterschiedliche Bindungsenergie von bis zu  $\Delta E \sim 2$  eV. Jedoch ist der Abstand der Bindungsenergie zwischen den markanten Strukturen, wie er im Rahmen der Ablesegenauigkeit aus den publizierten



**Abbildung 4.11.:** XPS (magenta, cyan, blau, grün und schwarz) und UPS HeII (grau) Valenzbandspektren von [XMIm]A (A = FAP, Tf<sub>2</sub>N, TfO, BF<sub>4</sub>, Cl). Die XPS Valenzbandspektren wurden unter einem Emissionswinkel von  $\theta = 53^\circ$  und aufgenommen. Bei den UPS Valenzbandspektren betrug der Emissionswinkel  $\theta = 0^\circ$ .

Daten gewonnen werden kann, für alle Strukturen ähnlich. Auf Basis dieses Vergleichs erfolgt nun eine Zuordnung der Strukturen zu den verursachenden Spezies der Ionischen Flüssigkeit. Die Struktur um 5 eV wird den Beiträgen der N 2p und C 2p Orbitale des Kations zugeordnet, wobei auch bei [BMIm]Tf<sub>2</sub>N in diesem Bereich das Kation dominiert. Die Strukturen bei 7,7 eV, 8,4 eV, 9,3 eV, 11,7 eV und 13,6 eV entsprechen demnach Beiträgen vom [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> Anion [54, 64]. Iwahashi beobachtete für [BMIm]BF<sub>4</sub> Signale vom Kation und Anion im MIES Spektrum, sodass sich hier Anion und Kation an der Oberfläche befinden. Für länger-kettige Kationen ([C<sub>8</sub>MIm]<sup>+</sup> und [C<sub>10</sub>MIm]<sup>+</sup>) entsprachen die MIES Spektren eher unkomplett selbstassemblierten Monolagen von Alkanthiolen, sodass auf eine Verdeckung der Anionen durch die Alkylkette der Kationen geschlussfolgert wurde [64]. Ferner untersuchten Dedryvère et al. in einer Studie zur Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche das Valenzband von LiBF<sub>4</sub> mittels XPS, wobei zur Spektrenrekonstruktion DFT-Rechnungen zum Anion durchgeführt wurden, da der Einfluss des Lithium zum Valenzband als äußerst gering eingestuft wurde [133]. Wiederum ähnelt das gezeigte Spektrum, abgesehen von der absoluten Bindungsenergie der einzelnen Strukturen ( $\Delta E \sim 2$  eV), stark den hier gezeigten Valenzbandspektren. Die Struktur bei 13,6 eV wird nach Dedryvère einem Molekülorbital mit F 2p und B 2s Charakter zugeordnet. Die Struktur bei 11,7 eV entspricht drei entarteten Molekülorbitalen mit F 2p und B 2p Charakter und die breite Struktur zwischen 7 eV und 10 eV wird nichtbindenden Molekülorbitalen mit F 2p Charakter zugeordnet und ist somit in guter Übereinstimmung mit Iwahashi. Aus diesem Vergleich lässt sich schließen, dass vor allem das Anion dominant den spektralen Verlauf bestimmt.

Das Valenzband von [BMIm]TfO (Abbildung 4.11, blau) zeigt eine breite Struktur bei  $\sim 6$  eV, einen Peak bei 10 eV mit einer Schulter bei 11,3 eV, sowie drei markante Strukturen bei 12,6 eV, 14,7 eV und 18,3 eV. Das zugehörige UPS He II Spektrum bildet das XPS Valenzbandspektrum gut nach, wobei die breite Struktur nun drei Intensitätsmaxima bei 4,6 eV, 5,8 eV und 6,9 eV aufweist. Wie bereits für [BMIm]BF<sub>4</sub> stellt Iwahashi auch die UPS He I und MIES Spektren für [BMIm]TfO in Verbindung mit Berechnungen vor [64]. Die gezeigten Spektren ähneln den hier vorgestellten Valenzbandspektren, wobei die absolute Bindungsenergie um  $\Delta E \sim 1$  eV verschieden ist. Der Abstand zwischen den Strukturen ist aber im Rahmen der Ablesegenauigkeit konstant, sodass die Zuordnung der Valenzbandstrukturen nachfolgend anhand der von Iwahashi vorgestellten Ergebnisse erfolgt. Neben dem Kation tragen auch Molekülorbitale, die an der SO<sub>3</sub> Gruppe des Anions lokalisiert sind, zur breiten Struktur bei  $\sim 6$  eV bei, wobei diese die drei markanten Strukturen bei 4,6 eV, 5,8 eV und 6,9 eV, die im UPS

He II Spektrum deutlich hervortreten, verursachen. Die Doppelstruktur bei 10 eV und 11,3 eV wird hauptsächlich von Beiträgen der CF<sub>3</sub> Gruppe des Anions hervorgerufen. Auch in den bei Iwahashi veröffentlichten MIES Spektren ist diese Struktur sehr dominant, wohingegen die SO<sub>3</sub> Strukturen nicht nachweisbar sind, sodass davon ausgegangen wird, dass die CF<sub>3</sub> Gruppe des [TfO]<sup>-</sup> Anions in Richtung Vakuum gerichtet ist und die SO<sub>3</sub> Gruppe in Richtung Volumen zeigt [64]. Auch hier bestätigt sich das bisher bekannte Bild: Mit wachsender Alkylkette verblasen die Anionenbeiträge im MIES Spektrum, sodass mit wachsenden Alkylketten das Kation ebenfalls das [TfO]<sup>-</sup> Anion verdeckt. Der Effekt scheint jedoch mit wachsender Anionengröße immer uneffektiver zu werden.

Das XPS Valenzband von [EMIm]FAP (Abbildung 4.11, magenta) zeigt ein Plateau zwischen 5 eV und 7 eV, eine breite Struktur zwischen 8 eV und 12 eV sowie vier Peaks bei 13 eV, 14,8 eV, 17 eV und 19,4 eV. Das UPS He II Valenzband spiegelt den spektralen Verlauf des XPS Valenzbandes gut wider, wobei in der breiten Struktur nun drei Intensitätsmaxima bei 8,3 eV, 9,6 eV und 11,2 eV deutlich hervortreten. Im Gegensatz zu [BMIm]BF<sub>4</sub> und [BMIM]TfO wurden die Valenzbandspektren nach hiesigem Kenntnisstand bisher nicht publiziert sowie keine zugehörige Rechnung durchgeführt. Ein Vergleich mit den Valenzbandspektren der hier diskutierten [XMIM]A Reihe lässt jedoch vermuten, dass das Plateau zwischen 5 eV und 7 eV hauptsächlich von den N 2p und C 2p Molekülorbitalen des Kations hervorgerufen wird. Andererseits wird die Struktur zwischen 8 eV und 12 eV sicher von den dominanten Fluoratomen geprägt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass abgesehen vom [BMIm]Cl die XPS und UPS He II Valenzbandspektren in sehr guter Übereinstimmung für die einzelnen Ionischen Flüssigkeiten sind. Weiterhin dominieren bei [BMIm]BF<sub>4</sub>, [BMIm]TfO, [BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]FAP die Anionen die Valenzbandstruktur maßgeblich. Die Ionischen Flüssigkeiten, die im Anion mit der CF<sub>3</sub> Gruppe ([BMIm]TfO, [BMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]FAP) ein gemeinsames Strukturmerkmal besitzen, ähneln sich in ihrem spektralen Verlauf.

## 4.4. Ionische Flüssigkeiten mit $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ Anion und variierendem Kation

In diesem Abschnitt werden die chemischen und elektronischen Eigenschaften von vier verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten, die mit dem  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion ein einheitliches Strukturmerkmal besitzen, charakterisiert. Die Vergleichsbasis bildet hierbei die bereits ausführlich im Abschnitt 4.2 diskutierte Ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ . Das Imidazolium-Kation wird bei der Ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-2,3-Methyl-Imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ) derart modifiziert, dass an dem Kohlenstoffatom im Imidazoliumring, das direkt an zwei Stickstoffatome gebunden ist, anstatt des Wasserstoffs eine Methylgruppe angeheftet ist. Weiterhin findet bei der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  ein Austausch der Alkylkette durch eine Methyl-diethylenglycolkette statt. Abschließend wird mit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[\text{BMP}]^+$ ) ein anderes Kation mit dem  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion gepaart.

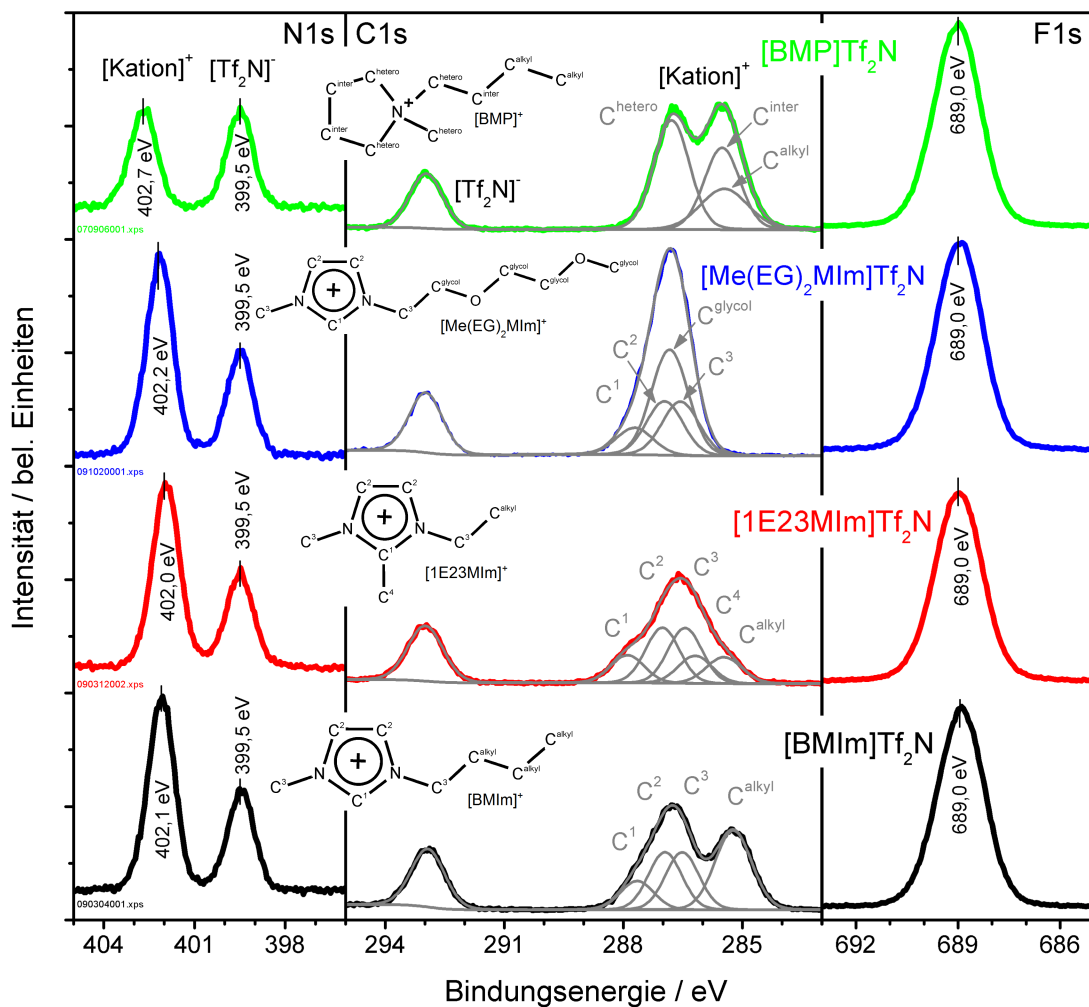
Mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde die chemische Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten analysiert. Alle betrachteten Ionischen Flüssigkeiten weisen nur die laut Summenformel in allen Flüssigkeiten vorkommenden Elemente F, O, N, C und S in den Übersichtsspektren (nicht gezeigt) auf. Die aus dem Flächeninhalt der N 1s, C 1s, F 1s, O 1s und S 2s Kernniveauspektren bestimmte Elementzusammensetzung ist in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den in Klammern angegebenen nominellen Werten zeigt eine prinzipiell gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Elementzusammensetzung für alle betrachteten Proben. Der generelle Trend, dass Fluor und Sauerstoff etwas unterrepräsentiert sind, Kohlenstoff und Schwefel leicht erhöhte Werte besitzen und der Stickstoff nahezu perfekt mit den erwarteten Werten übereinstimmt, ist in Einklang mit den in den vorherigen Abschnitten gemachten Beobachtungen.

Ionische Flüssigkeit	$\Theta$	N 1s	C 1s	F 1s	O 1s	S 2s
$[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$	$53^\circ$	2,0 (2)	12,0 (11)	5,3 (6)	3,5 (4)	2,2 (2)
$[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	$53^\circ$	3,0 (3)	10,0 (9)	5,3 (6)	3,6 (4)	2,1 (2)
$[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	$53^\circ$	2,9 (3)	11,1 (10)	5,3 (6)	3,6 (4)	2,2 (2)
$[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	$53^\circ$	2,9 (3)	12,0 (11)	5,4 (6)	5,5 (6)	2,3 (2)

**Tabelle 4.7.:** Experimentell bestimmte Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ , die auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaars bezogen ist. Die nominellen Werte sind in Klammern angegeben.



Die Abbildung 4.12 zeigt die N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren der Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion. Die Aufladungskorrektur wurde bei  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ , wie in Abschnitt 4.2 vorgestellt, vorgenommen. Für  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  wurde die Ladungskorrektur, wie sie in den Literaturzitate [134] und [93] vorgeschlagen ist, durchgeführt. Hierbei befindet sich die Anionenkomponente des N 1s Zustands bei einer Bindungsenergie von 399,5 eV und die Kationenkomponente bei 402,7 eV. Da sich auch bei



**Abbildung 4.12.:** N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ . Für alle  $[\text{X}]\text{Tf}_2\text{N}$  Proben sind die C 1s Fit-Daten gezeigt. Die Intensität aller Spektren wurde auf den Flächeninhalt des N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) Zustands normiert, der bei einer Bindungsenergie von 399,5 eV liegt. Die Struktur der Kationen ist jeweils eingefügt.

$[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  der N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) bei einer Bindungsenergie von 399,5 eV befindet, wurde diese Struktur auch für  $[1\text{E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  als Bindungsenergie-referenzpunkt genutzt. Die Intensität aller gezeigten Kernniveauspektren ist auf den Flächeninhalt des jeweiligen N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) Signals normiert. Bei allen Flüssigkeiten besteht das N 1s Spektrum aus zwei deutlich voneinander getrennten Strukturen, die dem Kation und dem  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion zugeordnet werden können. Die Komponente bei 399,5 eV wird dabei stets vom  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion verursacht. Die Bindungsenergie der Kationenkomponente liegt für die Ionische Flüssigkeit mit  $[\text{BMIm}]^+$  Kation bei 402,1 eV und schiebt für  $[1\text{E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  um  $-0,1$  eV und für  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  um  $+0,1$  eV. Das Flächenverhältnis zwischen N 1s ( $[\text{Kation}]^-$ ) / N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) ist für alle Ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kation nahe am erwarteten Wert von 2 : 1 und spiegelt somit die Präsenz von zwei Stickstoffatomen im Kation gegenüber einem Stickstoffatom im Anion gut wider. Im Gegensatz dazu ist in  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  sowohl im Kation als auch im Anion jeweils nur ein Stickstoffatom vorhanden, was auch durch das Flächenverhältnis im N 1s von nahezu 1 : 1 gut repräsentiert wird. Somit besitzen alle betrachteten Ionischen Flüssigkeiten eine Gleichverteilung von Anion und Kation im oberflächennahen Bereich.

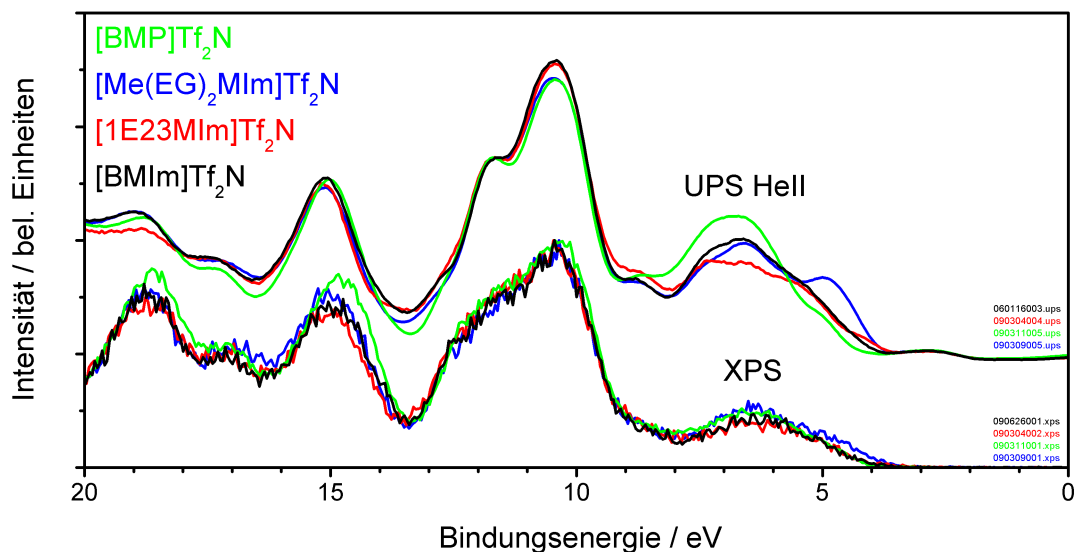
Der F 1s Zustand befindet sich bei allen hier diskutierten Ionischen Flüssigkeiten bei einer Bindungsenergie von 689,0 eV. Da mit dem N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) ein Zustand des Anions zur Aufladungskorrektur genutzt wurde, und der F 1s Zustand nur von den F–C Bindungen im Anion verursacht wird, ist diese Bindung, wie zu erwarten, für alle betrachteten Ionischen Flüssigkeiten bei identischer Bindungsenergie.

Eine Zusammenstellung der Bindungsenergien der Kationenkomponenten des C 1s Zustands sowie die zugehörigen Stöchiometriebeiträge sind in Tabelle 4.8 zu finden. Die Struktur des C 1s Kernniveaus weist eine starke Abhängigkeit vom genutzten Kation auf. Schon die Anzahl der zum Fitten der Kationenkomponente des C 1s genutzten Peaks variiert von drei für  $[\text{BMP}]^+$ , über vier bei  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]^+$  und  $[\text{BMIm}]^+$ , bis hin zu fünf bei  $[1\text{E23MIm}]^+$ . Um dies zu erklären ist ein Blick auf die Strukturformeln,

Ionische Flüssigkeit	C 1s (Kation)							
	C <sup>1</sup> (1)	C <sup>2</sup> (2)	C <sup>3</sup> (2)	C <sup>alkyl</sup>	C <sup>4</sup> (1)	C <sup>hetero</sup> (4)	C <sup>inter</sup> (3)	C <sup>glycol</sup> (4)
$[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$				285,4 (2,2)		286,8 (4,5)	285,5 (3,3)	
$[1\text{E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	287,9 (1,1)	287,0 (2,2)	286,5 (2,2)	285,5 (1,1)	286,2 (1,1)			
$[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	287,7 (1,1)	287,0 (2,2)	286,5 (2,2)	285,2 (3,3)				
$[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$	287,7 (1,1)	287,0 (2,2)	286,6 (2,2)					286,8 (4,3)

**Tabelle 4.8.:** Mittels Fitprozedur bestimmte Bindungsenergien (in eV) und Stöchiometrie der C 1s Komponenten des Kations der Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[1\text{E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ .

die ebenfalls in der Abbildung 4.12 enthalten sind, hilfreich. Bei  $[\text{BMP}]^+$  befinden sich vier Kohlenstoffatome in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom ( $C^{\text{hetero}}$ ), drei weitere Kohlenstoffatome (zwei aus der Ringstruktur und eins aus der Alkylkette) haben Stickstoff als übernächsten Nachbarn ( $C^{\text{inter}}$ ). Auf die restlichen Kohlenstoffatome übt der Stickstoff keinen merklichen Einfluss mehr aus und sie werden mit  $C^{\text{alkyl}}$  bezeichnet. Diese Zuordnung basiert auf der von Men et al. vorgeschlagenen Routine [134]. Das erwartete Flächenverhältnis von 4 : 3 : 2 konnte mittels Peakfit gut reproduziert werden, jedoch sind die Bindungsenergien der  $C^{\text{inter}}$  und  $C^{\text{alkyl}}$  Komponente mit 285,5 eV und 285,4 eV nahezu identisch. Auch bei Men et al. wurde hier nur eine Bindungsenergie-differenz von 0,2 eV ermittelt [134]. Die Bindungsenergie der  $C^{\text{hetero}}$  Komponente entspricht mit 286,8 eV dem dort publizierten Referenzwert. Für  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  liegen die Komponenten des Kations, wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert, bei 287,7 eV ( $C^1$ ), 287,0 eV ( $C^2$ ), 286,5 eV ( $C^3$ ) und 285,2 eV ( $C^{\text{alkyl}}$ ).  $C^1$ ,  $C^2$  und  $C^3$  sind als Komponenten, die im Imidazoliumring liegen, auch in  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  vorhanden und wurden mit Bindungsenergien von 287,7 eV ( $C^1$ ), 287,0 eV ( $C^2$ ) und 286,6 eV ( $C^3$ ) gefittet.  $C^3$  weicht etwas von dem beim  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  erhaltenen Wert ab, was aber darin begründet liegt, dass diese Struktur durch die Ethereinheiten der Glycolkette bei 286,8 eV ( $C^{\text{glycol}}$ ) überlagert ist. Der C 1s von Polyethylenglycol liegt laut Datenbank bei einer Bindungsenergie von 286,5 eV [135]. Da die einzelnen C 1s Zustände sehr dicht beieinander liegen und mit dem vorhandenen Spektrometer nicht aufgelöst werden können, ist die im Fit erhaltene Abweichung der Bindungsenergie der  $C^{\text{glycol}}$  Komponente zur Polyethylenglycolkette durchaus vertretbar. Auch Kolbeck et al. untersuchten verschiedene Polyethylenglycol-funktionalisierte Ionische Flüssigkeiten und erreichten keine Trennung der unterschiedlichen Kohlenstoffspezies im Kation [32]. Die Komponenten des Imidazoliumrings liegen für  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  bei 287,9 eV ( $C^1$ ), 287,0 eV ( $C^2$ ) und 286,5 eV ( $C^3$ ) und die der Alkylkette bei 285,5 eV ( $C^{\text{alkyl}}$ ). Zusätzlich besitzt  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  eine Methylgruppe am Kohlenstoff, die an die beiden Stickstoffatome des Imidazoliumrings gebunden ist. Die Methylgruppe wurde mit einer Bindungsenergie von 286,2 eV ( $C^4$ ) gefittet. Ein Grund für die geringe Abweichung der Bindungsenergie der  $C^1$  Komponente von dem bei  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  identischen Wert kann darin liegen, dass bei  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  die  $C^1$  Komponente mit der Methylgruppe einen anderen Bindungspartner besitzt. Andererseits ist die Differenz mit 0,2 eV sehr gering und kann auch auf die unzureichende Auflösung des Spektrometers für derart dicht beieinanderliegende Zustände zurückgeführt werden. Prinzipiell erhält man jedoch für die  $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^3$  und  $C^4$  Komponenten mit wachsender Entfernung zu



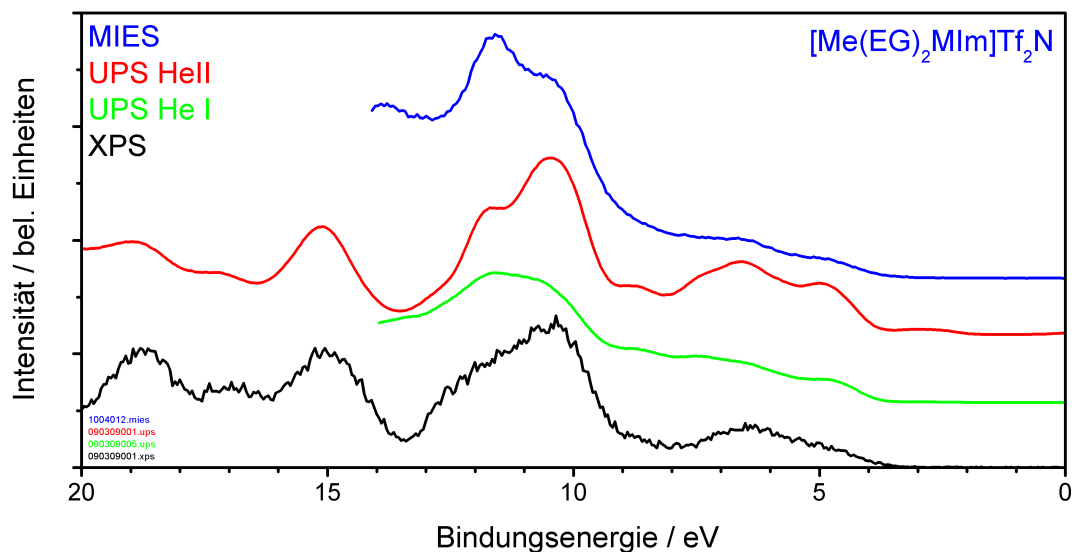
**Abbildung 4.13.:** Valenzbandspektren von  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  (schwarz),  $[1\text{E}23\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  (rot),  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  (blau) und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  (grün) aufgenommen mit XPS (unten) und UPS He II (oben).

den beiden Stickstoffatomen des Imidazoliumrings immer kleinere Bindungsenergien. Sowohl bei  $[1\text{E}23\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  als auch bei  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  konnten die erwarteten Flächenverhältnisse von 1:2:2:1:1 und 1:2:2:4 gut realisiert werden. Die Anionenkomponente des C 1s (C 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ )) liegt bei allen betrachteten Flüssigkeiten bei einer Bindungsenergie von 292,9 eV.

Die Abbildung 4.13 zeigt die Valenzbandspektren von  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[1\text{E}23\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgenommen mit XPS und UPS He II. Die Intensität der XPS Valenzbandspektren ist auf die Peakfläche des jeweiligen N 1s ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) Zustands normiert. Wie bereits in den Abschnitten 4.1 und 4.2 gezeigt, weisen die XPS Valenzbandspektren, die ein identisches Anion besitzen, keine großen Unterschiede in der Valenzbandstruktur auf. Dies ist auch bei den hier betrachteten Ionischen Flüssigkeiten der Fall. Einzig  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ , das als Grundbaustein ein anderes Kation als die anderen drei ILs aufweist, hat geringfügig höhere Intensität bei 15 eV und 18,6 eV. In diesem Bindungsenergiebereich steigt der Einfluss des Kations auf die Struktur des detektierten Spektrums, wie in Abbildung 4.9 anhand der rekonstruierten XPS Valenzbandspektren von  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{OMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  ersichtlich wird. Hier tragen die Kationen ungefähr ein Drittel zur Spektrenintensität bei.  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  besitzt geringfügig mehr Intensität im Bereich niedrigerer Bindungsenergie ( $\sim 4,5$  eV) als die anderen betrachteten Ionischen Flüssigkeiten. Da der Strukturunterschied von

$[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  zu  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  in den Etherbindungen der funktionalisierten Seitenkette liegt, ist es wahrscheinlich, dass die zusätzliche Intensität auf Emission vom Sauerstoff zurückzuführen ist. Laut Reinmöller et al. besitzt der Sauerstoff bei  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  im Bereich von 7 eV einen wesentlichen Beitrag zur spektralen Intensität [66]. Da sich bei  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  der Sauerstoff in einer C–O–C Bindung im Kation befindet und der Sauerstoff bei  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  in einer S=O Bindung im Anion sitzt, sind Unterschiede in der Bindungsenergie durchaus zu erwarten. Auch die UPS He II Spektren, die auf die Struktur bei 11,7 eV normiert sind, weisen für  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  unterhalb von 5 eV einen ausgeprägten Zustand auf. Auch hier zeigen die Berechnungen von Reinmöller et al., dass Sauerstoff im Bereich von 7 eV einen extrem starken Beitrag zu den UPS He II Spektren von  $[\text{XMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  liefert [66]. Die Unterschiede, die im XPS Valenzband von  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  oberhalb von 15 eV auftraten, tauchen in den UPS He II Spektren nicht mehr auf, was ebenfalls durch den verschwindenden Beitrag des Kations zum UPS He II Spektrum im Bereich höherer Bindungsenergie, wie es bei Reinmöller (siehe Literaturzitat [66]) gezeigt ist, zurückzuführen ist. Oberhalb von 9 eV sind die UPS He II Spektren aller untersuchten Ionischen Flüssigkeiten sehr ähnlich.  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  besitzt bei 7 eV höhere Intensität als die Referenzflüssigkeit  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ .  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  hat in diesem Bindungsenergiebereich geringere Intensität. Die Beiträge von Kohlenstoff und Stickstoff besitzen bei diesen Bindungsenergien in den UPS He II Spektren nach den Berechnungen von Reinmöller zu  $[\text{XMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  vergleichsweise starken Einfluss.

Die Abbildung 4.14 zeigt das Valenzband von  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgenommen mit XPS, UPS He I, UPS He II und MIES. Obwohl sich die genutzten Messmethoden stark in ihrer Oberflächensensitivität unterscheiden, können die wesentlichen Strukturmerkmale in allen vier Spektren gefunden werden. Zunächst fällt die bereits bekannte Doppelpeak-Struktur bei 11,7 eV und 10,5 eV auf, die in allen Spektren die höchste Intensität aufweist. Im MIES und UPS He I Spektrum ist der Peak bei 11,7 eV höher, was durch den wachsenden Einfluss der Sekundärelektronen bedingt ist. Weiterhin sind in allen Spektren die Strukturen bei 8,7 eV, 6,6 eV und 4,8 eV detektierbar. Dies weist darauf hin, dass sowohl das Anion als auch die Seitenkette an der Oberfläche auftreten. Kolbeck et al. wiesen in einer ARXPS Studie an Polyethylen glycol-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten nach, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche und im Volumen bei diesen Ionischen Flüssigkeiten identisch ist [32]. Dies deutet darauf hin, dass der Zustand unterhalb von 5 eV nicht auf Orientierungseffekte, sondern auf erhöhte Emission aufgrund veränderter Streuquerschnitte zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.14.:** Valenzbandspektren von  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgenommen mit XPS (schwarz), UPS HeI (grün), UPS HeII (rot) und MIES (blau).

Bei den hier betrachteten Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Ion sind sowohl Anion als auch Kation im oberflächennahen Bereich vertreten. Im Gegensatz zu den für  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{1E23MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ,  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  sehr ähnlichen Valenzbandspektren weist die Kationenkomponente des C 1s Kernniveaus drastische Unterschiede auf. Eine genau Analyse des C 1s Kernniveaus ist unter Berücksichtigung der Strukturformel des jeweiligen Kations möglich. Die detektierten Valenzbandspektren untermauern nochmals die Dominanz des Anions bei niedrigen Bindungsenergien. Lediglich geringfügige Kation-induzierte Unterschiede wurden beobachtet. Bei  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  konnte die Präsenz von Anion und Kation an der äußersten Oberfläche nachgewiesen werden, da die markanten Strukturen in den Spektren aller oberflächensensitiven Messmethoden nachweisbar sind.

## 5. Wechselwirkung von Kupferspezies mit Ionischen Flüssigkeiten

In den letzten Jahren ist ein wachsendes Interesse am System Kupfer/Ionische Flüssigkeit wahrzunehmen. So werden kupferhaltige Ionische Flüssigkeiten in verschiedenen katalytischen Reaktionen eingesetzt, wie beispielsweise der aeroben Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol zu Trimethyl-1,4-benzochinon, das eine Zwischenstufe in der Vitamin E Produktion darstellt [136]. Stricker et al. untersuchten die katalytischen Eigenschaften der kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{CuBr}_2$ ;  $\text{Im}^{12} = 1\text{-Dodecylimidazol}$ ) in der Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol, CO und  $\text{O}_2$  [137]. Auch für Lithium-Ionen-Batterien stellt das System Kupfer/Ionische Flüssigkeit einen vielversprechenden Ansatz dar. So untersuchten Peng et al. das elektrochemische Verhalten von Elektroden aus Kupferfolie, wobei die Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  als Elektrolyte fungierten [138]. Während der Reduktion des  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anions entsteht ein Passivierungsfilm, der die Kupferfolie vor weiterer Oxidation schützt. Auch in der Archäologie helfen Ionische Flüssigkeiten bei der Bekämpfung der sogenannten Bronzekrankheit, die eine Zerstörung von Kulturgegenständen durch die Bildung von Kupferchloriden bewirkt. Mit  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  als Elektrolyt gelang Giovannelli et al. die galvanostatische, kathodische Chlorentfernung unter Bildung von metallischem Kupfer bei Gegenständen aus der späten Bronzezeit [139]. Weiterhin ermöglicht die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel die oxidative Auswaschung von Kupfer, Gold und Silber aus sulfidischen Erzen [140]. Die Erzeugung von  $\text{Cu}^+$  Ionen bei der elektrochemischen Lösung von Kupfer in einer Ionischen Flüssigkeit unter UHV-Bedingungen wurde von Qui et al. durchgeführt [141]. Dabei wurde eine schnelle Diffusion der  $\text{Cu}^{1+}$  Spezies über die Oberfläche der IL unter Verwendung von in-situ XPS beobachtet.

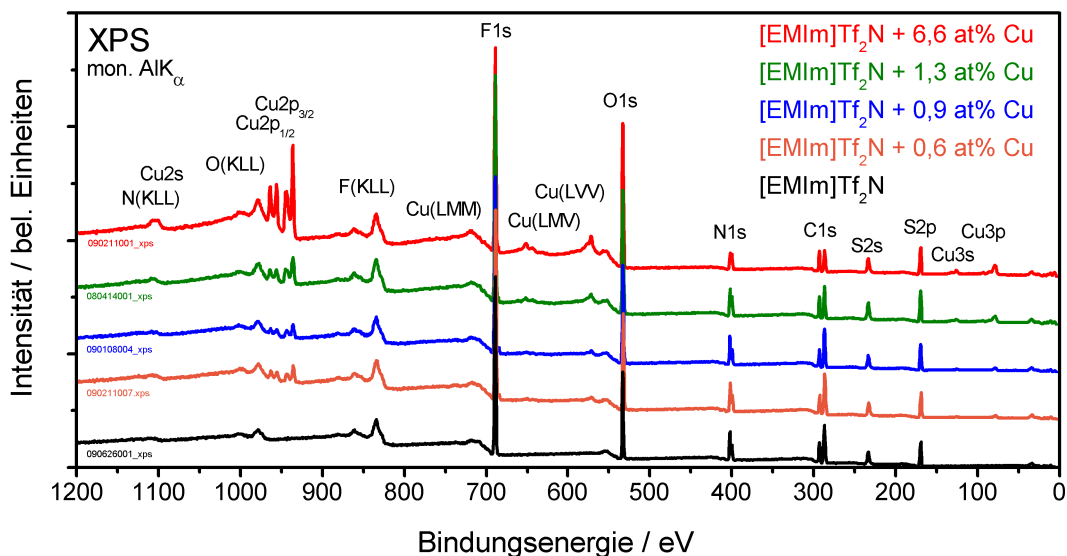
Bereits in der Antike wurden Kupfer-Nanopartikel zum Einfärben von Glas genutzt. Heutzutage werden Kupfer-Nanopartikel hauptsächlich aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung als Antifoulingbiozid eingesetzt. So bildet die Herstellung von Nanostrukturen aus Kupfer/IL Systemen einen wichtigen Forschungsschwerpunkt. Liu et al. stellten Cu(OH)<sub>2</sub> Nanodrähte durch einfache anodische Oxidation von Kupfer unter der Nutzung von Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte her [142]. Brettholle et al. demonstrierten die Produktion von Kupfernanopartikeln mittels plasma-elektrochemischer Abscheidung aus den Ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [BMP]Tf<sub>2</sub>N [143]. Die Kupferspezies wurde elektrochemisch in der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit gelöst und die synthetisierten Nanopartikel variierten in Abhängigkeit der benutzten IL in ihrer Größe und chemischen Zusammensetzung, was mit TEM und XPS quantifiziert wurde. In weiteren plasma-elektrochemischen Experimenten wurden Kupfer-Nanopartikel aus [BMIm]DCA, in welchem CuCl bzw. CuCl<sub>2</sub> Salz gelöst war, erhalten [144]. Die gelöste Kupferspezies hatte hierbei keinen Einfluss auf die Partikelgröße.

Die hier genannten Anwendungsfelder motivieren die genaue Analyse des Verhaltens von Kupferspezies in Ionischen Flüssigkeiten. Im Folgenden wird der Einfluss von elektrochemisch gelösten Kupferionen in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N sowie in [BMP]Tf<sub>2</sub>N mittels XPS untersucht. Weiterhin wird die Wechselwirkung von auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N aufgedampftem metallischem Kupfer betrachtet. Die in [BMIm]DCA gelösten Kupferchloridsalze, CuCl und CuCl<sub>2</sub>, werden anschließend genauer untersucht und bilden ein weiteres, für Anwendungen interessantes Kupfer/IL-System. Eine detaillierte Untersuchung der chemischen Zustände der gelösten bzw. abgeschiedenen Kupferspezies wird gezeigt. Die genaue Oxidationsstufe der detektierten Kupferspezies stellt hierbei einen wichtigen Ansatzpunkt dar, um Aufschluss über mögliche Reaktionen der Kupferspezies mit der IL bzw. der Umgebung zu erhalten.

## 5.1. Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Kupferspezies auf die elektronische Struktur von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N untersucht. An der TU Clausthal wurden 62mmol/l Cu<sup>1+</sup> Ionen elektrochemisch in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, das von der Firma Io-Li-Tec erworben wurde, gelöst. Die Probenpräparation ist in den Literaturziten [143] und [145] detailliert beschrieben. Transport und Lagerung der Cu/IL-Lösung fand unter atmosphärischen Bedingungen statt. Alle untersuchten Proben wurden aus derselben Flasche, welche





**Abbildung 5.1.:** Übersichtsspektren von reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz) und 62 mmol/l Cu<sup>1+</sup>-haltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (orange, blau, grün, rot). Die experimentell bestimmte Kupfermenge variiert bei den untersuchten Proben und ist in at% angegeben.

die Cu/IL-Lösung enthält, präpariert. XPS Untersuchungen wurden durchgeführt, um Informationen über die Wechselwirkung der Kupferionen mit der IL zu erhalten.

Die kupferhaltigen ILs weisen starke Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung im Vergleich zur reinen Flüssigkeit auf. Bereits die Übersichtsspektren (siehe Abbildung 5.1) der kupferhaltigen Proben belegen die Präsenz von Kupferspezies im oberflächennahen Bereich. Neben den Strukturen, die den chemischen Elementen des reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (F 1s, O 1s, N 1s, C 1s, S 2s and S 2p) zugeordnet werden können, sind die zum Kupfer gehörenden „XPS-Fingerabdrücke“ (Cu 2p, Cu 3s, Cu 3p, Cu(Auger)) deutlich ausgeprägt. Es wurden keine weiteren Elemente, die auf zusätzliche Verunreinigungen hindeuten, detektiert. Berücksichtigt man, dass die nominelle Kupferkonzentration entsprechend der benutzten 62 mmol/l Cu/IL-Lösung 0,07 at% beträgt, überrascht die relativ starke Kupferemission sehr, da die nominelle Konzentration unter der Nachweisgrenze von XPS liegt. Weiterhin variieren die Kupfersignale (siehe Cu 2p Struktur in Abbildung 5.1) der verschiedenen Messungen in ihrer Intensität und liefern so deutliche Hinweise auf eine lateral inhomogene Kupferverteilung. Messungen an derselben Probe aber an unterschiedlichen Probenpositionen ([EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 0,6 at% Cu (orange) und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 6,6 at% Cu (rot)) lieferten beispielsweise die höchsten und niedrigsten Kupferintensitäten. Zu beachten ist hierbei, dass die mit der Röntgenröhre

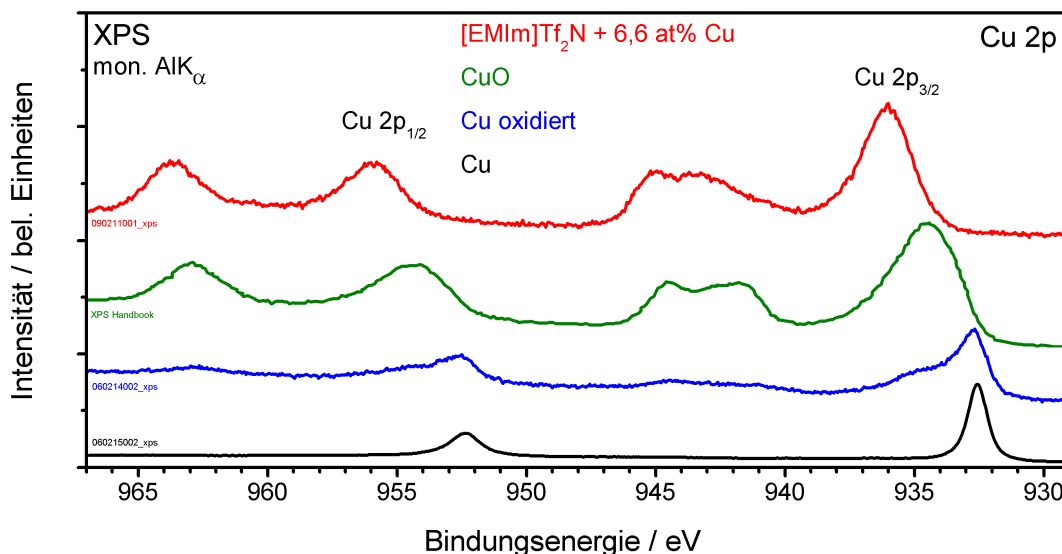
## 5.1 Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

Probe	F		O		N		C		S	Cu
	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	sonst.	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	sonst.	[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N (nominell)	26,09		17,39		13,04		34,78		8,70	-
					8,7	4,3	26,1	8,7		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N (schwarz)	23,5		15,9		13,0		38,5		9,1	-
	23,5	0	15,9	0	8,3	4,7	28,9	9,6		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 62 mmol/l Cu <sup>1+</sup> (nominell)	26,07		17,38		13,03		34,76		8,69	0,07
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 0,6 at% Cu (orange)	23,2		16,1		13,2		38,0		8,9	0,6
	22,4	0,8	15,6	0,5	8,3	4,9	28,5	9,5		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 0,9 at% Cu (blau)	22,8		17,2		13,0		37,7		8,5	0,9
	21,9	0,9	14,9	2,3	8,2	4,8	28,2	9,5		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 1,3 at% Cu (grün)	23,4		20,4		11,7		33,7		9,6	1,3
	22,7	0,7	16,8	3,6	6,7	5,0	24,2	9,5		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 6,6 at% Cu (rot)	23,9		25,4		9,4		24,8		9,8	6,6
	22,6	1,3	17,1	8,3	4,6	4,8	15,3	9,5		

**Tabelle 5.1.:** Nominelle Stöchiometrie von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und gemessene Elementzusammensetzung (in at%) der reinen und kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben. Die Unterteilung von Stickstoff (N), Kohlenstoff (C) und Fluor (F) in zwei verschiedene Anteile wurde aufgrund der Separation der Kernniveaus mittels Peak-Fit erhalten. Der zum Anion gehörende Sauerstoffanteil (O [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) wurde aus der atomaren Schwefelkonzentration (S) berechnet. Der restliche Sauerstoffanteil (O sonst.) wurde durch Subtraktion des berechneten O [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anteils von der gesamten Sauerstoffmenge erhalten.

bestrahlte Fläche ca. 1 mm<sup>2</sup> groß ist. Auch die quantitative Analyse der Proben, bei der eine homogene Verteilung aller Elemente innerhalb der mit XPS untersuchbaren Tiefe angenommen wird, weist eindeutig auf eine starke Kupferanreicherung an der Oberfläche der Ionischen Flüssigkeit hin. Die experimentell bestimmte Elementzusammensetzung der einzelnen Proben ist in Tabelle 5.1 aufgelistet und enthält außerdem die nominell erwartete Zusammensetzung der reinen Flüssigkeit sowie der Cu/IL-Lösung.

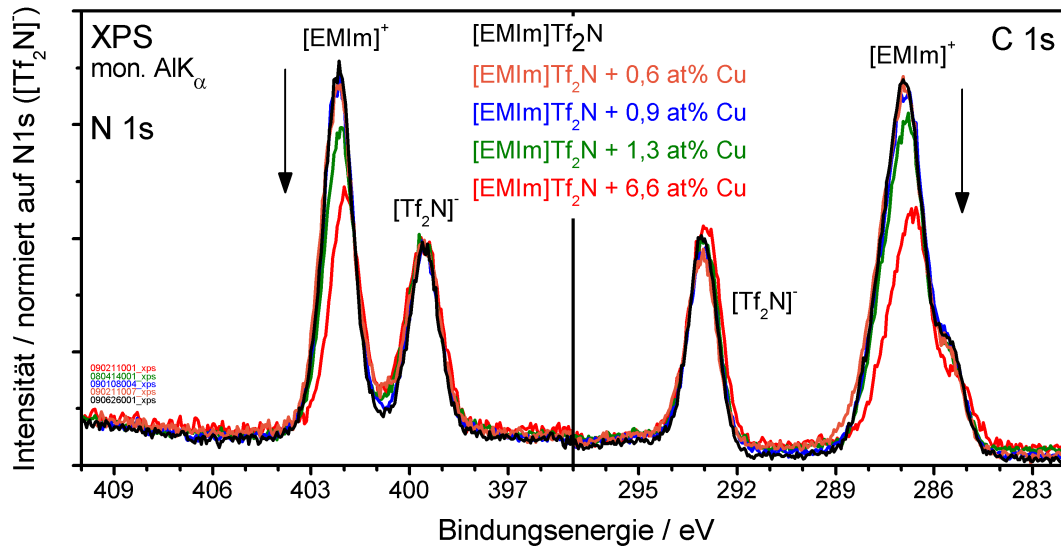
Zur genauen Analyse der Cu 2p Emission wird in Abbildung 5.2 ein Vergleich zwischen dem Cu 2p Kernniveau der kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeit, Kupfer, oxidiertem Kupfer und Kupferoxid Referenzmessungen [97] gezeigt. Das Cu 2p Kernniveau der Ionischen Flüssigkeit zeigt zwei scharfe Peaks, die dem Cu 2p<sub>1/2</sub> bei 956 eV und dem Cu 2p<sub>3/2</sub> Zustand bei 936 eV entsprechen. Beide Peaks besitzen auf Seite der höheren Bindungsenergie ausgeprägte Shake-up Strukturen, die von einer offenen 3d<sup>9</sup> Schale verursacht werden und auch in der CuO Messung sichtbar sind. Im Cu 2p des reinen Kupfers sind aufgrund der vollen 3d<sup>10</sup> Schale keine Shake-up Strukturen vorhanden. Auch Cu<sup>+</sup> Spezies besitzen eine solche geschlossene 3d Schale. Dies deutet darauf hin, dass sich Cu<sup>2+</sup> Ionen an der Oberfläche der Ionischen Flüssigkeit anstatt elementaren Cu oder Cu<sup>+</sup> Ionen befinden [146]. Zunächst überrascht diese Beobachtung, da Cu<sup>+</sup>



**Abbildung 5.2.:** Cu 2p Spektren von Kupfer (schwarz), oxidiertem Kupfer (blau), Kupferoxid (grün) und kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (rot). Das CuO Spektrum wurde aus dem Literaturzitat [97] entnommen.

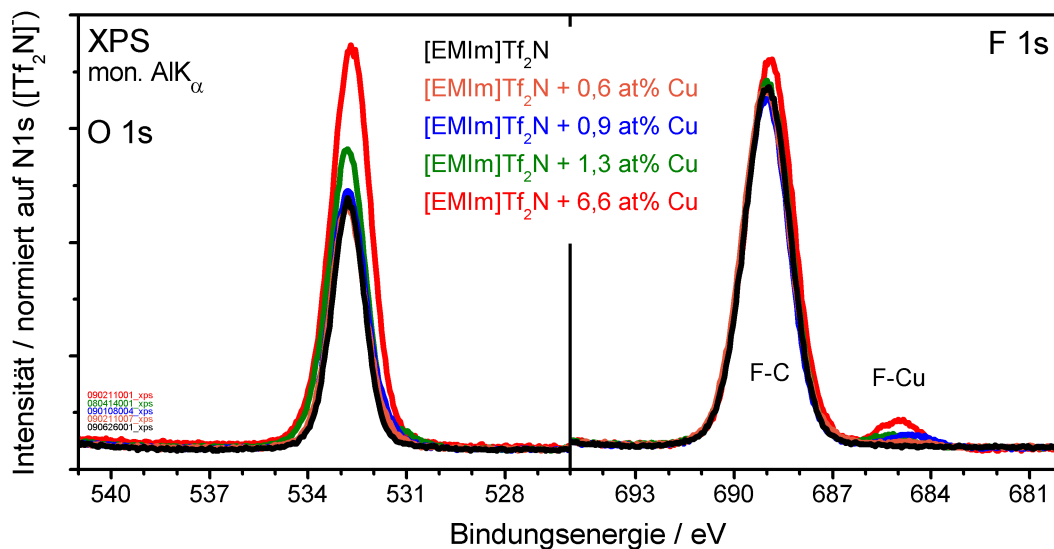
Ionen in der IL gelöst wurden. Jedoch kann der Transport und die Lagerung unter Umgebungsbedingungen zu einer chemischen Veränderung des Oxidationszustands des Kupfers geführt haben.

Die Gegenwart der Kupferspezies beeinflusst die Zusammensetzung der Oberfläche der Ionischen Flüssigkeit, was anhand der N 1s, C 1s, O 1s und F 1s Kernniveauspektren, die in den Abbildungen 5.3 und 5.4 gezeigt sind, offensichtlich wird. Zur besseren Visualisierung wurden die im Folgenden diskutierten Kernniveauspektren auf die maximale Intensität des N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) Signals der reinen IL normiert sowie die Bindungsenergie entsprechend dem Literaturzitat [98] bestimmt. Insbesondere zeigen die N 1s und C 1s Kernniveaus, die jeweils in zwei Komponenten aufspalten und dem Anion und Kation eindeutig zugeordnet werden können, starke Veränderungen in den relativen Intensitäten. In beiden Fällen ist eine starke Abnahme der [EMIm]<sup>+</sup> Komponente mit wachsendem Kupfersignal beobachtbar. Das Kation/Anion-Verhältnis, das aus der relativen Peakfläche des N 1s ([EMIm]<sup>+</sup>) und N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) Signals bestimmt wurde, reduziert sich auf 0,48:1 für die Probe mit der höchsten Kupferkonzentration. Parallel dazu verringert sich die Bindungsenergie differenz zwischen N 1s ([EMIm]<sup>+</sup>) und N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) mit zunehmender Kupferkonzentration um bis zu 0,2 eV. Dieser Effekt deutet zusätzlich auf ein sich änderndes Wechselwirkungspotential hin.



**Abbildung 5.3.:** N 1s (links) und C 1s (rechts) Spektren von reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz) und kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (orange, blau, grün, rot). Die experimentell bestimmte Kupfermenge ist in at% angegeben. Das N 1s Spektrum spaltet sich in zwei Strukturen auf, wobei der Peak bei 402,1 eV zum Kation und der Peak bei 399,5 eV zum Anion gehört. Auch die C 1s Spektren zeigen eine deutliche Separation der Strukturen, die vom Anion (293 eV) und vom Kation (288 – 285 eV) verursacht werden. Mit steigender Kupfermenge (orange zu rot) sinkt sowohl im N 1s als auch im C 1s die Intensität des [EMIm]<sup>+</sup> Signals.

Gleichzeitig bleibt das F 1s Signal (siehe Abbildung 5.4, rechts) abgesehen von einer kleinen, neuen Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie nahezu konstant. Dies ist so auch zu erwarten, da Fluor nur im Anion vorhanden ist und die Spektren auf die N 1s Komponente des Anions normiert wurden. Im Gegensatz dazu steigt die Sauerstoffintensität mit wachsender Kupfermenge stark an, wie in Abbildung 5.4 (links) zu sehen ist. Bei der reinen IL liegt dieser Peak bei einer Bindungsenergie von 532,8 eV und wird durch die S=O Bindungen im Anion hervorgerufen. Bei allen kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben vergrößert sich die FWHM des O 1s Zustands im Vergleich zum reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N. Den größten Effekt zeigt hierbei die [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 6,6 at% Cu (rot) Probe, die auch die größte Kupferkonzentration hat. Bei den [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 0,6 at% Cu (orange), [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 0,9 at% Cu (blau) und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 1,3 at% Cu (grün) Proben scheint sich eine Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie auszubilden. In der chemischen Zusammensetzung besitzt die Sauerstoffkomponente



**Abbildung 5.4.:** O 1s (links) und F 1s (rechts) Spektren von reinem (schwarz) und kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (orange, blau, grün, rot). Die experimentell ermittelte Kupfermenge ist jeweils in at% angegeben. Mit zunehmender Kupfermenge steigt die Sauerstoffintensität an und es bildet sich im F 1s eine neue Struktur bei 685 eV aus, die im Bereich von F-Cu Bindungen liegt [97].

den stärksten Intensitätszuwachs mit wachsendem Kupferanteil der Proben. Sowohl die Fluor- als auch die Schwefelkonzentration ist bezüglich des Stickstoffanteils des Anions nahezu konstant. Die ansteigende Sauerstoffkonzentration wird wahrscheinlich von einer zusätzlichen Sauerstoffkomponente hervorgerufen, die aus der Wechselwirkung mit der Umgebung (Sauerstoff oder Wasser) herrührt. Im Gegensatz dazu ist bei der reinen Ionischen Flüssigkeit auch nach langer Lagerung unter Umgebungsbedingungen kein zusätzlicher Sauerstoff detektierbar.

Die Stöchiometrie der kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben ist im Vergleich mit der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe sowie den nominellen Werten in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der nominelle Unterschied der Elementzusammensetzung zwischen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 62 mmol/l Cu<sup>1+</sup> ist marginal und nicht mit XPS auflösbar. Alle Proben mit geringer Kupferkonzentration zeigen nur kleine Abweichungen zur Oberflächenstöchiometrie der reinen Probe. Die Proben mit höherer Kupferkonzentration (1,3 at% und 6,6 at%) weisen dagegen drastische Veränderungen in der Elementzusammensetzung an der Oberfläche auf. Allgemein konnten nur geringe Veränderungen für Schwefel und Fluor beobachtet werden. Die gesamte Fluormenge

der kupferhaltigen Proben ist ähnlich zu der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe und der Unterschied in der Stöchiometrie ist kleiner als 0,7 at%. Die Hauptkomponente des F 1s Kernniveaus (siehe Abbildung 5.4, rechts) liegt bei einer Bindungsenergie von 689 eV und kann den F–C Bindungen des Anions zugeordnet werden. Weiterhin wurde eine kleine zusätzliche Struktur bei einer Bindungsenergie von  $\sim 685$  eV beobachtet, deren Intensität mit wachsender Kupfermenge ansteigt. Ismail et al. beobachteten die Bildung von CuF<sub>2</sub> während der elektrochemischen Oxidation von Kupfer in [BMP]Tf<sub>2</sub>N bei einer Temperatur von 70 °C [147]. Dies könnte auch hier eine Erklärung für die zusätzliche Fluorkomponente in den gezeigten Messungen liefern, zumal F–Cu Bindungen in diesem Bindungsenergiebereich liegen [97]. Die Tabelle 5.1 enthält eine Aufteilung des F 1s Signals in einen [Tf<sub>2</sub>N]<sup>–</sup> Anteil und einen sonstigen (sonst.) Anteil. Der Anteil der zweiten Fluorkomponente beträgt maximal 1,3 at%. Weiterhin nimmt die Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Kupfermenge stark zu, wohingegen die Gesamtmenge an Kohlenstoff und Stickstoff abnimmt. Die unterschiedliche chemische Verschiebung der Anion- und Kationkomponenten im C 1s und N 1s Signal ermöglicht eine Separation des Kohlenstoffs und Stickstoffs in einen Anionen- und Kationenanteil, wie er in Tabelle 5.1 vorgenommen wurde. Der Kohlenstoffanteil des Anions (C 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>–</sup>)) ist für alle Proben ähnlich ( $\pm 0,1$  at%), wohingegen sich der Kationenanteil von 28,9 at% bei der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe auf 15,3 at% bei der Probe mit höchster Kupferkonzentration reduziert. Der Stickstoff des Anions variiert ebenfalls nur leicht ( $\pm 0,3$  at%), wohingegen der Stickstoff des Kations (N 1s ([EMIm]<sup>+</sup>)) von 8,3 at% auf 4,6 at% sinkt.

Bis auf Sauerstoff sind alle zum Anion gehörenden Elementkonzentrationen (N, F, S und C) in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration nur geringfügig modifiziert. Die O 1s Intensität steigt jedoch stark an und der O 1s Peak verbreitert sich leicht. Dies bekräftigt die Annahme, dass sich der O 1s in zwei Komponenten mit nur geringer chemischer Verschiebung aufteilt. Deshalb wurde die kalkulierte Elementkonzentration des Sauerstoffs in zwei Anteile aufgespalten, wobei ein Anteil zum Anion gehört (O 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>–</sup>)) und der Andere einer unbekanntem chemischen Umgebung zugeordnet wird. Zur Bestimmung der zum Anion gehörenden Sauerstoffkonzentration wurde das Schwefel-zu-Sauerstoff-Verhältnis festgesetzt, da Sauerstoff nur in der SO<sub>2</sub>-Gruppe des Anions gegenwärtig ist. Die zusätzliche Sauerstoffkonzentration wurde einer sonstigen Spezies (O sonst.) zugeordnet. Auf diese Weise wurde der Sauerstoffgehalt aller Proben in einen [Tf<sub>2</sub>N]<sup>–</sup> Teil und einen sonstigen Teil aufgetrennt und das Ergebnis kann der Tabelle 5.1 entnommen werden. Mit wachsender Kupferkonzentration steigt der Anteil an sonstigem Sauerstoff auf bis zu 8,3 at% an.

Fasst man alle Beobachtungen zusammen, deutet sich für die Wechselwirkung der Kupferspezies mit der Ionischen Flüssigkeit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N folgendes Bild an: Zunächst ist die Kupferspezies deutlich an der Oberfläche angereichert, was sich in einer bis um den Faktor 100 erhöhten Kupferkonzentration bezüglich der erwarteten Volumenkonzentration äußert. Außerdem ist die detektierte Kupferspezies lateral inhomogen verteilt, sodass die Bildung von Aggregaten nicht ausgeschlossen werden kann.<sup>1</sup> Berücksichtigt man die Erkenntnisse aus der Cu 2p Emission, ist die Oxidationsstufe des Kupfers offensichtlich von Cu<sup>1+</sup> zu Cu<sup>2+</sup> modifiziert. Da die Bildung von Cu<sup>2+</sup> Ionen weder in eigenen in-situ Untersuchungen an verdampftem Kupfer auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abschnitt 5.3) oder während in-situ Untersuchungen an elektrochemisch gelöstem Cu<sup>1+</sup> in der Ionischen Flüssigkeit (N-methylacetate)-4-picolinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [141] beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass die Cu<sup>2+</sup> Ionen durch den Kontakt mit Sauerstoff der Umwelt gebildet wurden. Die Wechselwirkung mit der Umgebungsluft führt offensichtlich zur Bildung von Kupferoxidspezies und erklärt neben der veränderten Oxidationsstufe auch den zusätzlich detektierten Sauerstoffanteil in den kupferhaltigen Proben. Die kupferhaltigen ILs weisen im Vergleich zur reinen Flüssigkeit starke Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung auf. Besonders hervorzuheben ist die mit steigender Kupferkonzentration beobachtete zunehmende Abweichung vom 1 : 1 Verhältnis zwischen Kation und Anion. Die vom Kupfer induzierten Veränderungen im Kation/Anion-Verhältnis korrelieren mit der Kupfermenge, die mittels XPS detektiert wurde und resultieren für die höchste Kupferkonzentration (6,6 at%) in einem Kation/Anion-Verhältnis nahe 1 : 2. Die Reduzierung der Intensität der zum [EMIm]<sup>+</sup> Kation gehörenden Strukturen mit wachsender Kupferkonzentration lässt auf eine Verdrängung dieses Ions von der Oberfläche schließen. Die Kupferionen besitzen gegenüber dem [EMIm]<sup>+</sup> Kation eine höhere Ionenladung, sodass für das Erreichen eines Ladungsausgleichs im Verhältnis deutlich mehr Anionen benötigt werden. Die Ausbildung der neuen Komponente im F 1s Kernniveau deutet auf eine Wechselwirkung der Kupferspezies mit dem Anion hin.

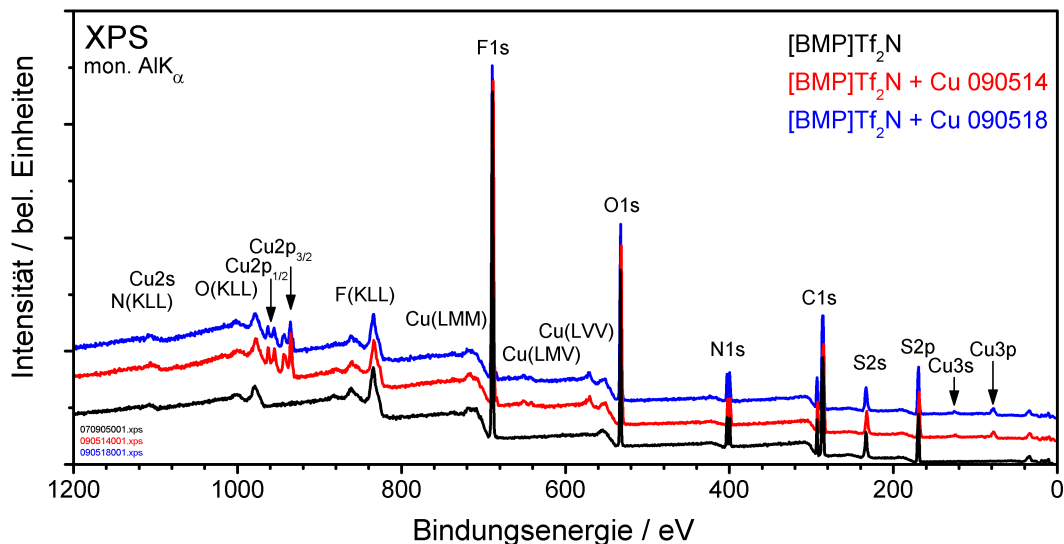
---

<sup>1</sup>Mit den momentanen Messgegebenheiten ist eine orts aufgelöste Elementbestimmung nicht möglich. Dies wird jedoch in naher Zukunft in einer neuen XPS Apparatur, die im Meitnerbau aufgebaut ist, realisierbar sein. Neue Erkenntnisse zur lateralen Verteilung der Kupferspezies an der IL-Oberfläche werden erwartet.

## 5.2. Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [BMP]Tf<sub>2</sub>N

Analog zu der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Probenpräparation, wurde Kupfer elektrochemisch in [BMP]Tf<sub>2</sub>N an der TU Clausthal gelöst. Das Kupfer liegt nach der Präparation, die in den Literaturzitierten [143] und [145] beschrieben ist, in der Oxidationsstufe Cu<sup>1+</sup> vor und die Konzentration der untersuchten Lösung beträgt ebenfalls 62 mmol/l. Die Cu/[BMP]Tf<sub>2</sub>N-Lösung wurde unter atmosphärischen Bedingungen transportiert und gelagert. Um den Einfluss der Kupferionen auf [BMP]Tf<sub>2</sub>N zu charakterisieren, wurden XPS Messungen durchgeführt. Hierzu wurde die Cu/[BMP]Tf<sub>2</sub>N-Probe zweimal an derselben Probenposition vermessen, wobei die Probe zwischen den Messungen vier Tage im UHV verweilte. Die erste Messung nach Einschleusen der Cu/[BMP]Tf<sub>2</sub>N-Probe ins UHV wird im Folgenden als [BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090514 bezeichnet und die Messung nach weiteren vier Tagen unter UHV Bedingungen wird mit [BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090518 gekennzeichnet.

Die Abbildung 5.5 zeigt die Übersichtsspektren von reinem [BMP]Tf<sub>2</sub>N sowie der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Lösung. Neben den für die Ionische Flüssigkeit (F 1s, O 1s, N 1s, C 1s, S 2s, S 2p) und für Kupfer (Cu 2p, Cu 3s, Cu 3p, Cu(Auger)) typischen Strukturen sind im Übersichtsspektrum keine weiteren Signale, die beispielsweise auf Ver-



**Abbildung 5.5.:** Übersichtsspektren von reinem [BMP]Tf<sub>2</sub>N (schwarz) und 62 mmol/l Cu<sup>1+</sup>-haltigem [BMP]Tf<sub>2</sub>N (rot, blau). Das kupferhaltige [BMP]Tf<sub>2</sub>N wurde nach kurzem Aufenthalt im UHV (rot) und nach vier Tagen unter UHV Bedingungen (blau) erneut vermessen.



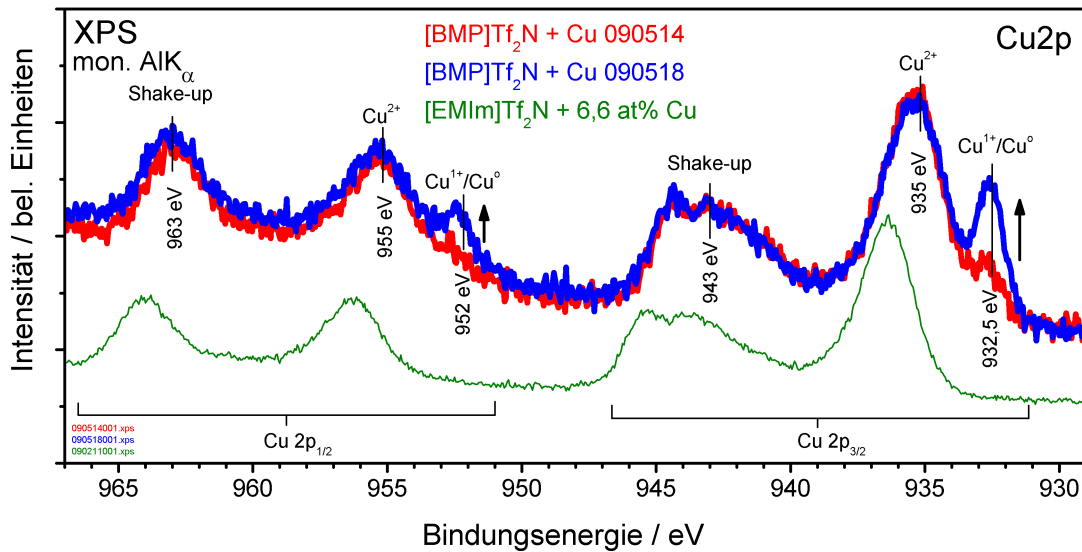
## 5.2 Elektrochemisch gelöstes Kupfer in [BMP]Tf<sub>2</sub>N

Probe	F	O	N		C		S	Cu
			[BMP] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	[BMP] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>		
[BMP]Tf <sub>2</sub> N (nominell)	24	16	8		44		8	-
			4	4	36	8		
[BMP]Tf <sub>2</sub> N + 62 mmol/l Cu <sup>1+</sup>	23,98	15,99	7,99		43,97		7,99	0,08
[BMP]Tf <sub>2</sub> N (schwarz)	21,3	14,1	7,9		48,0		8,6	-
			4,0	3,9	39,9	8,1		
[BMP]Tf <sub>2</sub> N + Cu 090514 (rot)	20,2	16,6	7,6		45,9		8,5	1,2
			3,7	3,9	38,7	7,2		
[BMP]Tf <sub>2</sub> N + Cu 090518 (blau)	19,5	16,4	7,6		47,1		8,1	1,3
			3,7	3,9	39,8	7,3		

**Tabelle 5.2.:** Nominelle Stöchiometrie von [BMP]Tf<sub>2</sub>N und 62 mmol/l Cu<sup>1+</sup> in [BMP]Tf<sub>2</sub>N sowie die gemessene Elementzusammensetzung (in at%) der reinen und kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe.

unreinigungen hindeuten, erkennbar. Die nominelle und gemessene Elementzusammensetzung der reinen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe und der kupferhaltigen Probe sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Wie bereits bei der 62 mmol/L Cu<sup>1+</sup>-haltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Lösung ist auch hier die nominell erwartete Kupferkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze von XPS, sodass ausgehend von einer homogenen Elementverteilung prinzipiell kein Kupfersignal detektierbar sein sollte. Trotzdem detektiert man eine um mehr als das Zehnfache erhöhte Kupfermenge, was analog zur Cu/[EMIm]Tf<sub>2</sub>N-Lösung auf eine Anreicherung der Kupferspezies an der Oberfläche schließen lässt. Auch in diesem Experiment wies die Kupferspezies keine homogene Verteilung an der Oberfläche auf, sodass nur an speziellen Messpunkten ein Kupfersignal detektierbar war. Auffallend ist wiederum der deutlich größere Sauerstoffanteil in der Elementzusammensetzung der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe im Vergleich mit der reinen Ionischen Flüssigkeit, wohingegen sich die Mengenanteile der anderen Elemente der Ionischen Flüssigkeit leicht reduzieren.

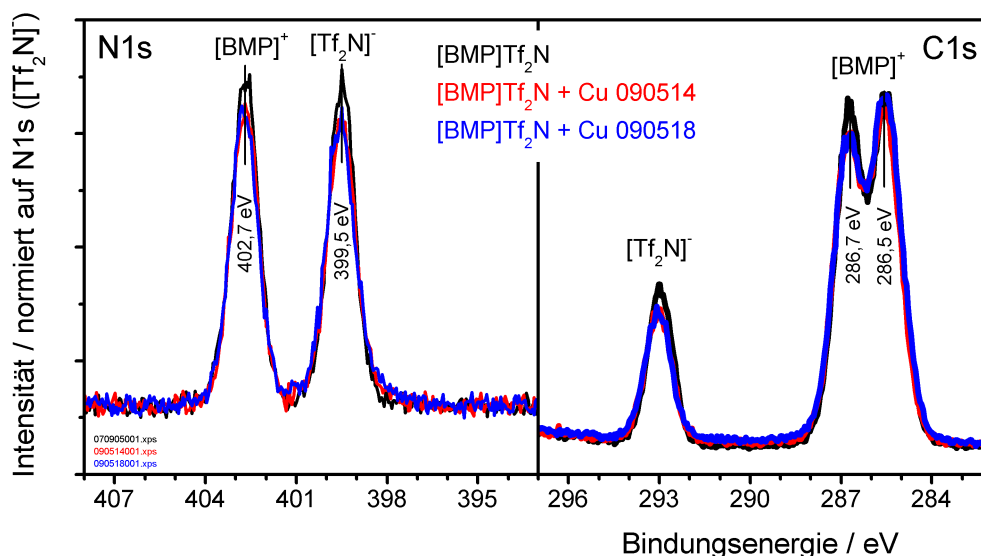
Die folgende Analyse der Kernniveauspektren soll genaueren Einblick über die Struktur der Cu/[BMP]Tf<sub>2</sub>N-Lösung an der Oberfläche liefern. Die Abbildung 5.6 zeigt den Cu 2p Zustand der beiden Messungen am kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N. Zum Vergleich wurde das Cu 2p Spektrum der [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + 6.6 at% Cu Probe (siehe Abschnitt 5.1) hinzugefügt. Der Cu 2p Zustand der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe zeigt im wesentlichen sechs Komponenten, wobei die Strukturen bei 963 eV und 943 eV die Shake-up Strukturen des Cu 2p<sub>1/2</sub> bei 955 eV und Cu 2p<sub>3/2</sub> Zustands bei 935 eV sind. Diese vier Strukturen sind somit Kupfer in der Oxidationsstufe Cu<sup>2+</sup> zuzuordnen. Daneben entsprechen die Peaks bei 952,5 eV und 932,5 eV der Cu 2p<sub>1/2</sub> und Cu 2p<sub>3/2</sub> Emission



**Abbildung 5.6.:** Cu 2p Spektren von kupferhaltigem [BMP]Tf<sub>2</sub>N nach kurzem Aufenthalt im UHV (rot) und nach vier Tagen unter UHV Bedingungen (blau). Zum Vergleich ist das Cu 2p Spektrum von 6,6 at% Cu [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (grün, vgl. Abschnitt 5.1) gezeigt.

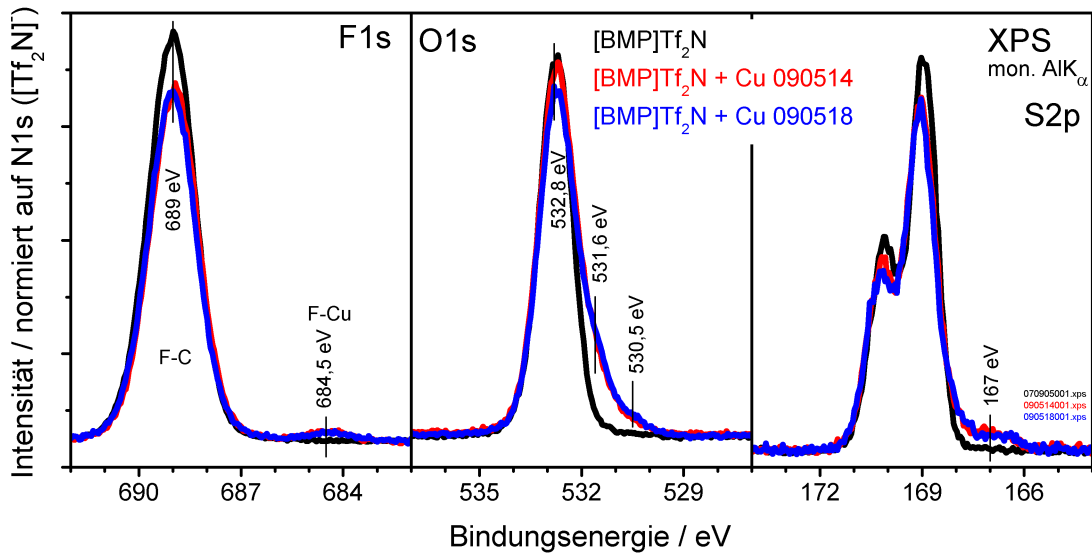
von Cu<sup>1+</sup> bzw. Cu<sup>0</sup>. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Cu<sup>1+</sup> und Cu<sup>0</sup> kann aus der hier durchgeführten Messung nicht erfolgen. Im Gegensatz zu der Cu/[EMIm]Tf<sub>2</sub>N-Lösung existiert Kupfer somit bei der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe in zwei verschiedenen Oxidationsstufen. Während des Aufenthalts im Vakuum und längerer Bestrahlung mit monochromatisierter AlK<sub>α</sub> Röntgenstrahlung, was der blauen Kurve in Abbildung 5.6 entspricht, nimmt der Anteil der Cu<sup>1+</sup> bzw. Cu<sup>0</sup> Spezies zu. Es findet somit während des Messzeitraums eine Umwandlung der Kupferspezies von Cu<sup>2+</sup> in Cu<sup>1+</sup> bzw. Cu<sup>0</sup> statt. Bereits 1973 beobachtete G. Schön die Reduzierung der Shake-up Strukturen einer CuO Probe bei einer XPS Studie während längerer Verweilzeit im UHV [148]. Auch S. Poulston und Kollegen beobachteten vielfältige Umwandlungen von CuO in Cu<sub>2</sub>O und/oder Cu durch verschiedene Heizprozeduren und bei unterschiedlichen Gasangeboten mittels XPS [92]. An der CuO Oberfläche bildete sich beispielsweise Cu<sub>2</sub>O nach mehreren Stunden Heizen auf 800 K unter Vakuumbedingungen. Aber auch bei niedrigeren Temperaturen (500 K) beobachteten Tobin et al. mittels XPS die Umwandlung von Cu<sup>2+</sup> in Cu<sup>1+</sup> an CuO Oberflächen [149].

Der Einfluss der Kupferspezies auf die Ionische Flüssigkeit kann anhand der N 1s, C 1s, F 1s, O 1s und S 2p Kernniveauspektren, die in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigt sind, charakterisiert werden. Der N 1s und C 1s Peak geben zunächst Aus-



**Abbildung 5.7.:**  $N\ 1s$  (links) und  $C\ 1s$  (rechts) von reinem und kupferhaltigem  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ . Das kupferhaltige  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  wurde nach kurzem Aufenthalt im UHV (rot) und nach vier Tagen unter UHV Bedingungen (blau) an derselben Probenposition erneut vermessen.

kunft über das Kation/Anion-Verhältnis der Probe. Der  $N\ 1s$  Zustand spaltet sich, wie bereits in Abschnitt 4.4 gezeigt, in zwei Komponenten mit annähernd gleicher Intensität bei 402,7 eV und 399,5 eV auf. Wiederum wird auch hier der  $N\ 1s$  ( $[\text{BMP}]^+$ ) als Referenzpunkt der Bindungsenergie genutzt [134]. Die Intensität der im Folgenden diskutierten Spektren wird auf die Peakfläche des  $N\ 1s$  ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) Signals normiert. Das  $N\ 1s$  ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) Signal des kupferhaltigen  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  zeigt bei niedrigerer Bindungsenergie eine leichte Schulter und die FWHM ist im Gegensatz zur reinen Flüssigkeit leicht verbreitert. Dies deutet bereits auf eine Wechselwirkung der Kupferpezies mit dem Anion hin. Weiterhin ist das Kation/Anion-Verhältnis der kupferhaltigen Probe leicht zugunsten des Anions verschoben, was aus der Separation des  $N\ 1s$  in einen  $[\text{BMP}]^+$  und  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Teil in der Tabelle 5.2 zu entnehmen ist. Entspricht das Kation/Anion-Verhältnis der reinen IL einem Wert von 1,02:1 so weist die kupferhaltige Probe ein Verhältnis von 0,95 bzw. 0,92:1 auf. Die kupferhaltige Probe zeigt somit, wenn man den  $N\ 1s$  Zustand betrachtet, weniger Kationen im oberflächennahen Bereich als die reine Flüssigkeit. Die Stöchiometrieberechnung mit dem  $C\ 1s$  als Grundlage liefert jedoch ein anderes Bild. Hier ist das relative Kation/Anion-Verhältnis bei der kupferhaltigen Probe höher als bei der reinen IL. Bezieht man die Struktur des  $C\ 1s$  Niveaus mit in die Betrachtung ein, so sieht man jedoch deutlich, dass die Struk-



**Abbildung 5.8.:** F 1s (rechts), O 1s (mittig) und S 2p (links) von reinem und kupferhaltigem [BMP]Tf<sub>2</sub>N. Das kupferhaltige [BMP]Tf<sub>2</sub>N wurde nach kurzem Aufenthalt im UHV (rot) und nach vier Tagen unter UHV Bedingungen (blau) an derselben Probenposition erneut vermessen.

tur des C 1s ([BMP]<sup>+</sup>) bei der kupferhaltigen Probe modifiziert ist. Die C 1s Komponente bei 285,5 eV, die durch Kohlenstoff, der nur Kohlenstoff als nächsten Nachbar besitzt, gebildet wird, ist im Vergleich zur C 1s Komponente bei 286,8 eV, bei der sich Stickstoff in nächster Nachbarschaft befindet, erhöht. Dies deutet auf zusätzliche Kohlenstoffverunreinigungen an der Oberfläche oder aber auf eine bevorzugte Orientierung der Alkylkette in Richtung Vakuum hin. Beide Varianten beeinflussen die Ergebnisse bezüglich des Kation/Anion-Verhältnisses im oberflächennahen Bereich, sodass nur die Ergebnisse der Betrachtung des N 1s Zustands bezüglich des Kation/Anion-Verhältnisses berücksichtigt werden. Alles in allem ist der Kationen-Verdrängungseffekt durch die Kupferspezies im [BMP]Tf<sub>2</sub>N jedoch geringer ausgeprägt als beim kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N.

Die Hauptkomponente des F 1s Zustands (siehe Abbildung 5.8, links) der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe liegt, wie bei allen hier vorgestellten ILs mit [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion, bei einer Bindungsenergie von 689 eV und kann den F–C Bindungen im Anion zugeordnet werden. Ähnlich den Cu/[EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben bildet sich auch hier eine kleine Struktur aus, die sich bei ~ 684,5 eV befindet und weniger als 3 % der Gesamtintensität des F 1s Signals ausmacht. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, könnte diese Struktur auf F–Cu Bindungen zurückzuführen sein, da in diesem Bereich die Bindungsenergien von

F-Metall-Bindungen liegen [97]. Die Struktur des Peaks verändert sich während der beiden Messserien nicht.

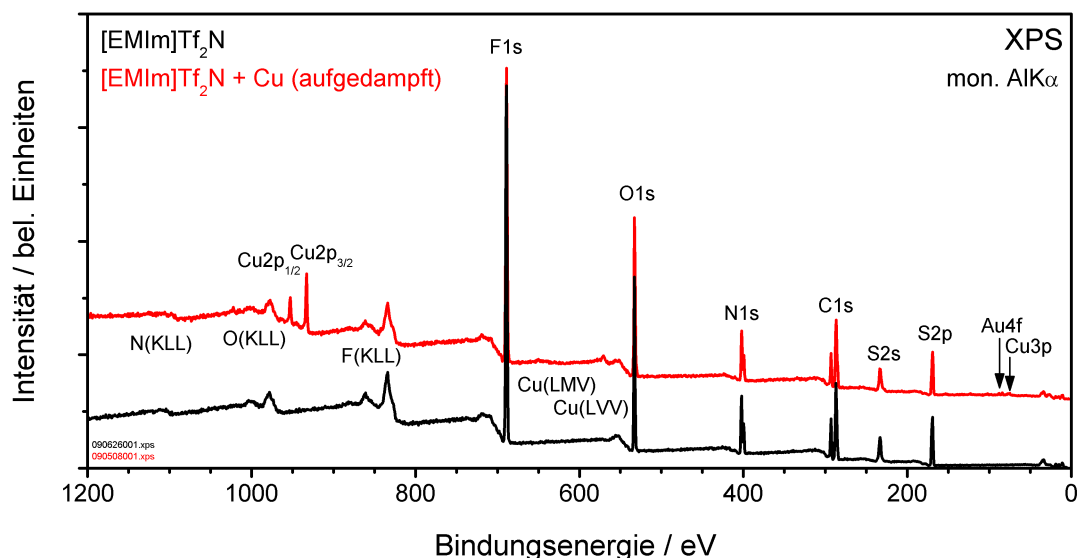
Das O 1s Kernniveau (siehe Abbildung 5.8, mittig) der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe ist verglichen mit dem reinen [BMP]Tf<sub>2</sub>N im Bereich niedrigerer Bindungsenergie stark verbreitert. Neben der Hauptkomponente bei 532,8 eV können zwei weitere Sauerstoffzustände bei 531,6 eV und 530,5 eV ausgemacht werden. Der Flächenanteil der ersten Sauerstoffkomponente beträgt für [BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090514 16,6 % und wächst bei [BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090518 auf 18,2 % an. Die zweite Komponente bei 530,5 eV trägt mit 2,5 % ([BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090514) bzw. 3,3 % ([BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu 090518) zur Gesamtfläche des O 1s bei. Neben dem Sauerstoff weist auch der unmittelbar daran gebundene Schwefel (siehe S 2p in Abbildung 5.8, links) deutliche Veränderungen auf. Auch hier entsteht auf Seite niedrigerer Bindungsenergie eine breite Flanke deren Mittelpunkt bei ca. 167 eV liegt. Betrachtet man CuSO<sub>4</sub>, eine chemische Verbindung, welche aus den eben diskutierten Elementen besteht, so beträgt die Bindungsenergie für den O 1s 531,9 eV und liegt somit relativ nah am Bereich der hier detektierten Zustände [150]. Für CuO und Cu<sub>2</sub>O ist die Bindungsenergie des O 1s Zustands 529,6 eV bzw. 530,1 eV [97, 150]. Eine direkte Zuordnung der Sauerstoffspezies anhand der Bindungsenergie ist nicht möglich, da weder die Konfiguration der Sauerstoffkomponenten noch der Einfluss der Ionischen Flüssigkeit auf die Bindungsenergie gelöster Komplexe bekannt ist.

Wie bei der Cu/[EMIm]Tf<sub>2</sub>N-Lösung zeigt auch die kupferhaltige [BMP]Tf<sub>2</sub>N-Lösung eine Anreicherung von Kupferspezies an speziellen Bereichen der Oberfläche. Kupfer kann hier jedoch in zwei Oxidationsstufen (Cu<sup>2+</sup> und Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>0</sup>) vorliegen, deren Verhältnis durch Behandlung im UHV modifiziert werden kann. Das gelöste Kupfer führt zu geringen Veränderungen im Kation/Anion-Verhältnis der Ionischen Flüssigkeit, bei der die [BMP]<sup>+</sup> Kationen leicht von der Oberfläche verdrängt werden. Zusätzliche Komponenten in allen zum Anion gehörenden Kernniveaus (F 1s, O 1s, S 2p und N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>)) deuten auf eine starke Interaktion der Kupferspezies mit dem Anion der Ionischen Flüssigkeit hin. Sauerstoff zeigt als einziges Element neben Kupfer weitere Veränderungen zwischen den beiden Messungen der kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Reduktion der Cu<sup>2+</sup>-Spezies mit einer chemischen Veränderung des Sauerstoffs korreliert.

### 5.3. Kupfer aufgedampft auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

Um weitere Hinweise auf die Wechselwirkung von Kupferspezies mit Ionischen Flüssigkeiten zu erhalten, wurde metallisches Kupfer auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N aufgebracht. Dafür wurde in der Präparationskammer des Oberflächenanalytikmoduls mittels eines Elektronenstrahlverdampfers (UHV Evaporator EFM 3, Omicron), der mit Kupferstäben gefüllt ist, [EMIm]Tf<sub>2</sub>N über einen Zeitraum von 2 min mit Kupfer bedampft. Der Verdampfer wurde bei einem Filamentstrom von 1,9 A und einer Spannung von 750 V betrieben. Dabei stellte sich ein Emissionsstrom von 24,9 mA und ein Strom, der eine Maßzahl für die verdampften Atome ist, von 0,8  $\mu$ A ein. Während des Verdampfens betrug der Druck in der Präparationskammer  $2,3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Direkt nach dem Bedampfen wurde die [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe in die Analytikammer transferiert und mittels XPS analysiert.

Das Übersichtsspektrum der [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + Cu (aufgedampft) Probe, das in Abbildung 5.9 im Vergleich mit der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe gezeigt ist, weist alle für die Ionische Flüssigkeit erwarteten Elemente (F, O, N, C und S) sowie deutliche Kupfersignale (Cu 2p, Cu(Auger)) auf. Außer einem sehr schwachen Goldsignal (Au 4f bei 84 eV), das vom Substratmaterial verursacht wird, sind im Übersichtsspektrum keine weiteren Anzeichen von Fremdelementen zu sehen. Jedoch zeigt eine Analyse der C 1s



**Abbildung 5.9.:** Übersichtsspektren von reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz) und mit Kupfer bedampftem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (rot).

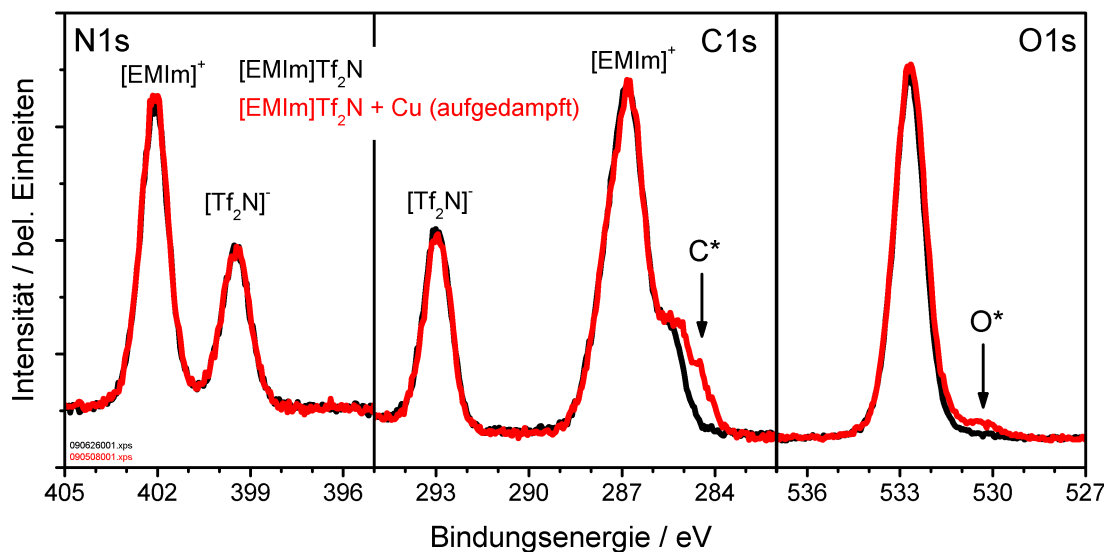
### 5.3 Kupfer aufgedampft auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

Probe	F	O		N		C			S	Cu	Au
		[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	O*	[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	C*			
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N (nominell)	26,1	17,4		13,0		34,8			8,7	-	-
				8,7	4,3	26,1	8,7				
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N	23,5	15,9		13,0		38,5			9,1	-	-
				8,3	4,7	28,9	9,6				
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + Cu (aufgedampft)	22,0	16,3		12,2		39,8			9,3	0,4	0,04
		15,7	0,6	8,0	4,2	27,9	9,3	2,6			

**Tabelle 5.3.:** Nominelle Stöchiometrie von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N sowie experimentell ermittelte Elementzusammensetzung (in at%) von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + Cu (aufgedampft).

und O 1s Kernniveaus (siehe Abbildung 5.10) leichte Spuren von Verunreinigungen, die mit C\* bei 284,6 eV und O\* bei 530,5 eV gekennzeichnet sind. Diese gelangen während des Verdampfens auf die Probe und können auf von dem heißen Elektronenstrahlverdampfer desorbierten Restgasspezies zurückgeführt werden. Eine Reduzierung dieser Verunreinigungen wurde durch sorgfältiges Ausgasen erreicht. Im Rahmen einer studentischen Arbeit zur Wechselwirkung von aufgedampftem Kupfer mit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (durchgeführt von A. Zühlsdorff) konnte eine weitere Reduzierung der detektierten Verunreinigungen erzielt werden. Abgesehen von den genannten Verunreinigungen weisen die zur IL gehörenden Kernniveaus keine Veränderungen in der Peakform nach dem Aufbringen von Kupfer auf. Auch das Kation/Anion-Verhältnis, das direkt von den Komponenten im N 1s Spektrum (siehe Abbildung 5.10, links) widerspiegelt wird, ändert sich bei der hier aufgetragenen Kupfermenge nicht merklich.

In Tabelle 5.3 ist ein Vergleich der Elementzusammensetzung zwischen der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe, der mit Kupfer bedampften [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe und der nominellen Stöchiometrie der reinen Ionischen Flüssigkeit dargestellt. Die kupferhaltige [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe enthält 0,4 at% Kupfer und zeigt somit auch zahlenmäßig, dass erfolgreich Kupfer auf die Ionische Flüssigkeit aufgebracht werden konnte. Vergleicht man jedoch den hier aufgetragenen Kupferanteil mit den in Abschnitt 5.1 detektierten Kupferkonzentrationen der in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N elektrochemisch gelösten Kupferionen, so stellt man fest, dass signifikante Veränderungen im Kation/Anion-Verhältnis sowie der Peakform der Kernniveaus erst bei höheren Kupferkonzentrationen beobachtet wurden. Der detektierte Goldanteil beträgt deutlich weniger als 0,1 at% an der Elementzusammensetzung und hat somit nur sehr geringen Einfluss auf die detektierte Stöchiometrie. Der Anteil an Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen, der mittels Peak-Fit aus dem O 1s und C 1s Kernniveaus erhalten wurde, beträgt 0,6 at% und 2,6 at%. Alle an-

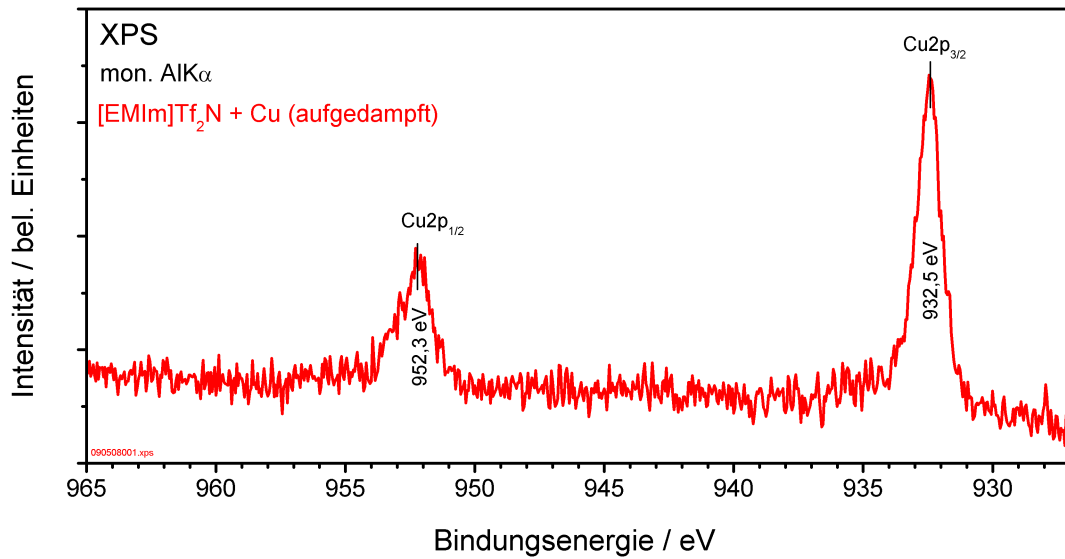


**Abbildung 5.10.:** N 1s (links), C 1s (mittig) und O 1s (rechts) von reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz) und mit Kupfer bedampftem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (rot).

deren Komponenten der [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + Cu (aufgedampft) Probe weichen um weniger als 7% von der Elementzusammensetzung der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe ab.

In dem hier gezeigten Experiment, wie auch in den von A. Zühlsdorff durchgeführten Experimenten zum Aufdampfen von Kupfer auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, konnte kein homogenes Kupfersignal über die gesamte Probenfläche detektiert werden. Ferner entstand die Vermutung, dass sich die aufgedampfte Kuperspezies an der Grenzfläche IL/Substrat anreichert. Um dies zu bestätigen sind jedoch weitere Experimente nötig, bei denen ortsaufgelöste XPS Messungen einen entscheidenden Beitrag liefern könnten. Die Abbildung 5.11 zeigt das Cu 2p Kernniveau der [EMIm]Tf<sub>2</sub>N + Cu (aufgedampft) Probe, wobei die Cu 2p<sub>1/2</sub> und Cu 2p<sub>3/2</sub> Strukturen zwei relativ schmale, scharfe Peaks bei 952,3 eV und 932,5 eV sind. Sie liegen energetisch somit in dem Bereich, wo metallisches Kupfer zu erwarten ist [97, 146]. Außerdem sind keine Anzeichen für Shake-up Strukturen im Spektrum vorhanden, sodass das Kupfer folglich hier als Cu<sup>0</sup> oder Cu<sup>1+</sup> vorliegt. Das Cu(LVV)-Augerspektrum einer analog von A. Zühlsdorff präparierten Probe weist das Maximum bei einer kinetischen Energie von ~918 eV auf. Nach Tobin et al. besitzt der Cu(LVV) Übergang für Cu ein Maximum bei 918,4 eV, für Cu<sub>2</sub>O bei 916,5 eV und für CuO bei 917,8 eV [149]. Da durch das Fehlen der Shake-up Strukturen im Cu 2p das Vorliegen von Cu<sup>2+</sup> Ionen ausgeschlossen werden kann, bestätigt das Augerspektrum die Existenz von metallischem Kupfer in der Umgebung der Ionischen Flüssigkeit. Die





**Abbildung 5.11.:** Cu 2p von mit Kupfer bedampften [EMIm]Tf<sub>2</sub>N.

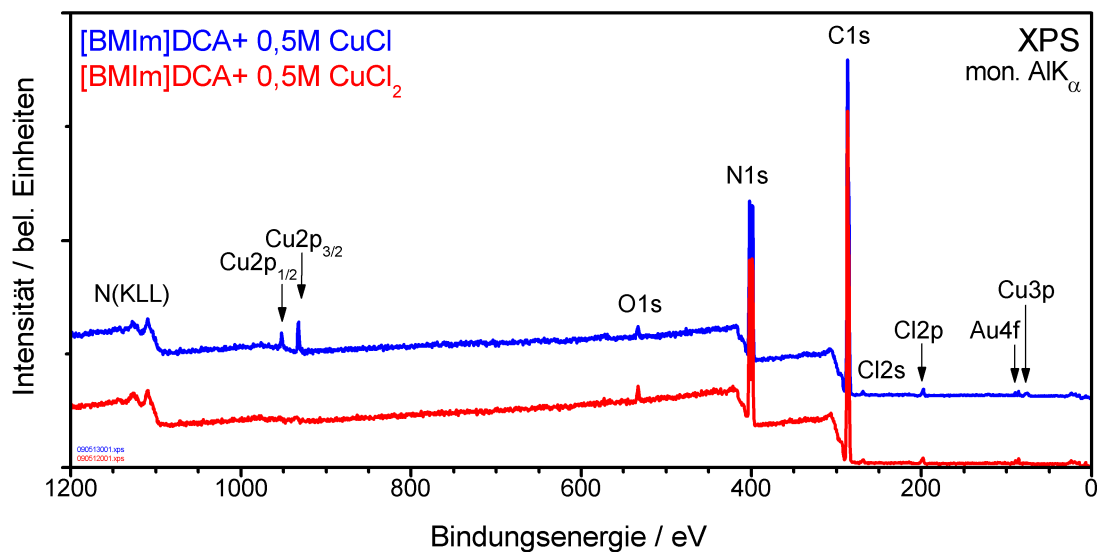
Ionische Flüssigkeit scheint somit keinen direkten Einfluss auf den Oxidationszustand von metallischem Kupfer zu haben. Um jedoch eine endgültige Klärung des Einflusses der Ionischen Flüssigkeit auf die abgeschiedene Kupferspezies zu erlangen, ist eine weitere Reduzierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen in Verbindung mit einer Erhöhung des Kupferangebots unumgänglich. Ferner muss eine mögliche Anreicherung der Kupferspezies an der IL/Substrat-Grenzfläche mit Hilfe ortsaufgelöster Spektroskopie untersucht werden.

## 5.4. Kupfersalze gelöst in [BMIm]DCA

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung von gelösten Kupferchloriden mit [BMIm]DCA untersucht. Anders als Ionische Flüssigkeiten mit  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Ion lösen ILs mit  $[\text{DCA}]^-$  Anion Metallchloride sehr gut, was auf ihrer starken Neigung, Komplexe mit Übergangsmetallionen zu bilden, beruht [151]. Im Gegensatz zur relativ schwierigen Herstellung von Kupfernanopartikeln aus  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ , die vor allem durch die langwierige (mehrere Tage andauernde) anodische Auflösung der Kupferionen in einem komplexen Aufbau bedingt ist [145], ermöglicht die vergleichsweise einfache Auflösung von kommerziell erhältlichen Kupferchloriden in [BMIm]DCA einen einfachen Weg, Kupfernanopartikel über einen plasma-elektrochemischen Prozess herzustellen.

An der TU Clausthal wurden 0,5 mol/l  $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{CuCl}_2$  in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm]DCA gelöst. Die Kupferchloride wurden von Sigma-Aldrich in einer Reinheit  $> 99,999\%$  bezogen und [BMIm]DCA stammt von Io-Li-Tec in einer Reinheit von  $> 98\%$  [144]. Geringe Chlorverunreinigungen ( $\sim 100$  ppm) wurden in der IL nachgewiesen. Die Proben wurden unter atmosphärischen Bedingungen transportiert und gelagert. XPS wurde verwendet um den Einfluss der gelösten Kupfersalze auf die Ionische Flüssigkeit zu charakterisieren. Neben der XPS-Analyse der erhaltenen Kupfernanopartikel, die hier nicht weiter diskutiert wird, sind ausgewählte Resultate zu den Cu/IL-Lösungen bereits im Artikel „*Plasma Electrochemistry in 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Copper Nanoparticles from CuCl and CuCl<sub>2</sub>*“ (siehe Literaturzitat [144]) beschrieben.

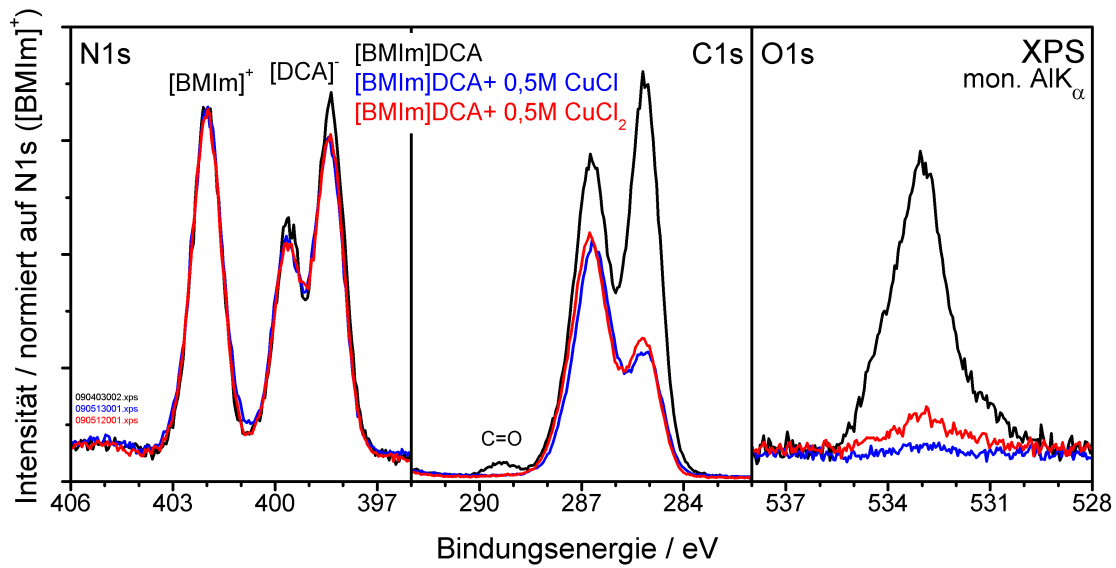
Die Abbildung 5.12 zeigt die XPS-Übersichtspektren von 0,5 M  $\text{CuCl}$  in [BMIm]DCA und 0,5 M  $\text{CuCl}_2$  in [BMIm]DCA. Neben den typischen Signalen der erwarteten Elemente (N 1s und C 1s für [BMIm]DCA und Cu 2p, Cl 2s und Cl 2p für  $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{CuCl}_2$ ) tritt bei der Probe 0,5 M  $\text{CuCl}_2$  in [BMIm]DCA ein geringes Goldsignal (Au 4f) auf. Dieses kann auf das Substratmaterial zurückgeführt werden. In beiden Proben wurden leichte Sauerstoffverunreinigungen (O 1s) detektiert, die wahrscheinlich auf Wassereinschlüsse in der hygroskopischen IL zurückzuführen sind. Die Elementzusammensetzung der beiden kupferhaltigen [BMIm]DCA Proben, die aus der Peakfläche der Kernniveaus (N 1s, C 1s, Cu 2p, Cl 2p, O 1s und Au 4f) berechnet wurde, ist in Tabelle 5.4 im Vergleich mit den nominell erwarteten Werten zusammengestellt. Prinzipiell wurde bei beiden Proben weniger Kupfer, als bei einer homogenen Durchmischung erwartet wird, detektiert. Im Falle von 0,5 M  $\text{CuCl}$  in [BMIm]DCA wurde nur halb so viel Kupfer gefunden und bei 0,5 M  $\text{CuCl}_2$  in [BMIm]DCA nur ein Drittel vom erwarteten



**Abbildung 5.12.:** Übersichtsspektren von 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA (blau) und 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA (rot).

Wert. Dagegen zeigt 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA mehr Chlor als erwartet und 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA deutlich weniger Chlor als erwartet. Die Kohlenstoffkonzentration ist für beide Proben erhöht, aber im Gegensatz zum in Abschnitt 4.3 beschriebenen [BMIm]DCA nur um wenige Prozent. Ebenfalls ist die Stickstoffkonzentration etwas niedriger als erwartet. Die Sauerstoffverunreinigungen tragen bei 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA mit 0,3 at% an der Elementzusammensetzung bei und bei 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA mit 1,1 at%. Um genauere Aussagen über das Bindungsverhalten der detektierten Elemente zu gewinnen, ist eine Analyse der Kernniveaus angebracht.

Hierzu sollen zunächst die N 1s, C 1s, und O 1s Kernniveaus beider Proben näher betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 5.13 im Vergleich mit [BMIm]DCA gezeigt. Alle gezeigten Spektren sind auf die Intensität des N 1s ([BMIm]<sup>+</sup>) Signals normiert und die Bindungsenergie dieser Struktur ist auf 402,0 eV festgesetzt [98]. Die N 1s Spektren beider kupferhaltiger [BMIM]DCA Proben ähneln sich extrem stark und das aus der Peakfläche bestimmbare Kation/Anion-Verhältnis ist für beide Proben nahe dem erwarteten Wert von 1:1 und entspricht somit einer Gleichverteilung der Anionen und Kationen im oberflächennahen Bereich. Im C 1s Zustand zeigen beide kupferhaltigen Proben eine deutliche Reduzierung der bei [BMIm]DCA beobachteten Verunreinigungen (siehe Abschnitt 4.3). So ist die bei [BMIm]DCA ausgeprägte C=O Komponente bei beiden kupferhaltigen Proben verschwunden. Parallel dazu verringert

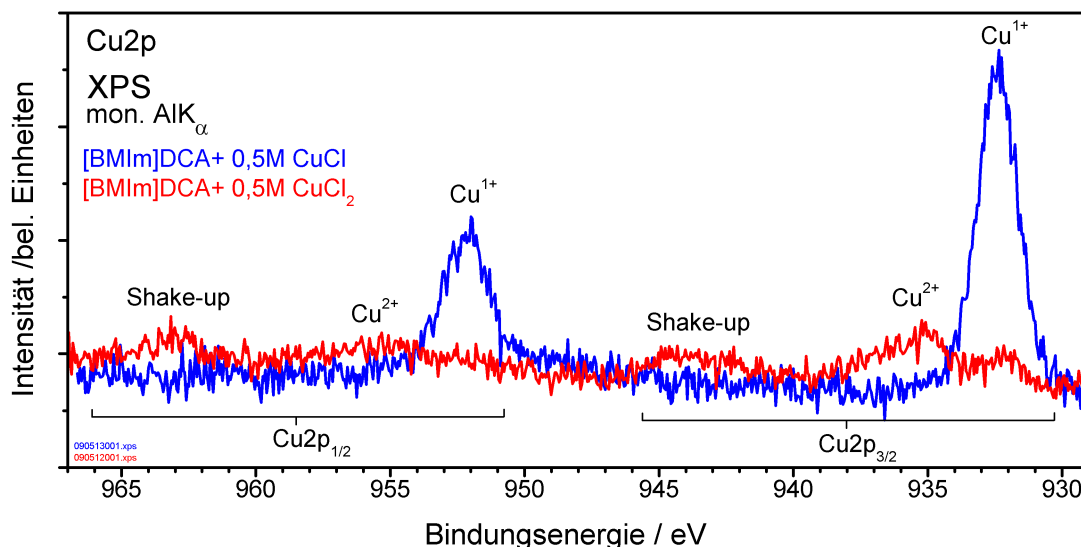


**Abbildung 5.13.:** N 1s, C 1s und O 1s Spektren von [BMIm]DCA (schwarz), 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA (blau) und 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA (rot).

sich die Intensität des Sauerstoffs (O 1s) für beide Proben drastisch. Ebenfalls markant ist die deutliche Reduktion der Signalintensität des C 1s Zustands im Bereich von aliphatischem Kohlenstoff (bei 285 eV). Auch im Bereich von 286,5 eV verringert sich die Intensität des Kohlenstoffsignals im Vergleich zum [BMIm]DCA. Insgesamt bestätigen diese Beobachtungen die im Abschnitt 4.3 getroffenen Aussagen zur Verunreinigung der untersuchten [BMIm]DCA Probe und visualisieren den Einfluss der Ober-

Probe	N		C	Cu	Cl	O	Au
	[BMIm] <sup>+</sup>	[DCA] <sup>-</sup>					
[BMIm]DCA + 0,5 M CuCl (nominal)	32,9		65,8	0,6	0,6		
	13,2	19,7					
[BMIm]DCA + 0,5 M CuCl (blau)	29,5		69,2	0,3	0,8	0,3	
	12,2	17,3					
[BMIm]DCA + 0,5 M CuCl <sub>2</sub> (nominal)	32,7		65,4	0,6	1,3		
	13,1	19,6					
[BMIm]DCA + 0,5 M CuCl <sub>2</sub> (rot)	27,5		70,4	0,2	0,7	1,1	0,2
	11,0	16,5					

**Tabelle 5.4.:** Nominelle Stöchiometrie von [BMIm]DCA + 0,5 M CuCl und [BMIm]DCA + 0,5 M CuCl<sub>2</sub> und gemessene Elementzusammensetzung der kupferhaltigen [BMIm]DCA Proben angegeben in at%.



**Abbildung 5.14.:** Cu 2p von [BMIm]DCA mit 0,5 M gelöstem CuCl (blau) und 0,5 M gelöstem CuCl<sub>2</sub> (rot).

flächenkontaminationen auf drastische Weise. Weiterhin konnte jedoch gezeigt werden, dass bei sorgfältiger Probenpräparation eine weitere Reduzierung der Verunreinigungen möglich ist.

Die Abbildung 5.14 zeigt im direkten Vergleich den Cu 2p Zustand von 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA und 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA. Für 0,5 M CuCl in [BMIm]DCA zeigt das Cu 2p Spektrum zwei markante Strukturen bei 952 eV (Cu 2p<sub>1/2</sub>) und 932,5 eV (Cu 2p<sub>3/2</sub>). Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass das gelöste CuCl, wie zu erwarten, als Cu<sup>1+</sup> Ion in [BMIm]DCA gelöst ist. Für 0,5 M CuCl<sub>2</sub> in [BMIm]DCA ist die Cu 2p Struktur deutlich komplexer. Sie zeigt ausgeprägte Shake-up Strukturen bei 963 eV und 944 eV die zu dem Cu 2p<sub>1/2</sub> bei 956 eV und Cu 2p<sub>3/2</sub> bei 935 eV gehören und demzufolge von Cu<sup>2+</sup> Ionen hervorgerufen werden. Außerdem sind zwei weitere Strukturen bei 952 eV (Cu 2p<sub>1/2</sub>) und 932,5 eV (Cu 2p<sub>3/2</sub>) zu erkennen, die von einer weiteren Kupferspezies (vermutlich Cu<sup>1+</sup>) hervorgerufen werden. Eine Quantifizierung der beiden Kupferspezies ist aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses schwierig und wird mit einem Verhältnis von Cu<sup>2+</sup> : Cu<sup>1+</sup> von näherungsweise 3 : 1 abgeschätzt.

Kupfer kann in [BMIm]DCA als Cu<sup>1+</sup> und Cu<sup>2+</sup> Ion durch Lösen von CuCl bzw. CuCl<sub>2</sub> eingebracht werden. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Cu/IL-Lösungen ([EMIm]Tf<sub>2</sub>N + Cu und [BMP]Tf<sub>2</sub>N + Cu), bei denen zumindest eine teilweise Oxidation der gelösten Kupferspezies bei der Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen

stattfinden, sind die  $\text{Cu}^{1+}$  Ionen im System [BMIm]DCA + CuCl unter Umgebungsbedingungen stabil. Folglich findet nicht prinzipiell eine Oxidation von gelöstem  $\text{Cu}^{1+}$  bei Kontakt mit Luft statt. Ferner zeigt in [BMIm]DCA gelöstes  $\text{CuCl}_2$  ein komplexes Verhalten und bildet zwei Kupferspezies aus. Der direkte Einfluss der Kupferspezies auf [BMIm]DCA ist schwierig zu beurteilen, da [BMIm]DCA stark zu oberflächenaktiven Verunreinigungen neigt und der detektierte Kupferanteil vergleichsweise gering ist. Im Bereich der detektierten Kupferkonzentrationen wurden auch bei [EMIm]Tf<sub>2</sub>N nur geringe Veränderungen gefunden. Abschließend ist zu sagen, dass aus beiden Cu/IL-Lösungen mittels eines plasma-elektrochemischen Prozesses Kupfernanopartikel erzeugt werden konnten. Die gelöste Kupferspezies hatte hierbei keinen deutlichen Einfluss auf die Partikelgröße, die zwischen 1 – 10 nm lag [144].

## 6. Einfluss von Röntgenstrahlung und Plasma auf Ionische Flüssigkeiten

Es ist allgemein bekannt, dass die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung oder Elektronen mit organischem Material zu starken Degradationseffekten führen kann [84]. Viele Ionische Flüssigkeiten wurden bereits mit analytischen Methoden wie der Photoelektronenspektroskopie [32, 54, 55, 117], der Infrarotspektroskopie [152], der Raman-spektroskopie [153] oder der Augerelektronenspektroskopie [154] untersucht, wobei die Wechselwirkung mit Photonen- und Elektronenstrahlen bisher nur für wenige Ionische Flüssigkeiten beschrieben wurde. Dabei ist es für die Interpretation der Messdaten essentiell, genaue Kenntnis über Veränderungen, die von der verwendeten Anregungsstrahlung initiiert werden, zu haben. So wurde der Einfluss von  $\gamma$ -Strahlung auf verschiedene Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium- und/oder  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Ionen bereits in mehreren Studien untersucht, um die Eignung der ILs für Anwendungen in der Kerntechnik zu demonstrieren [155–157]. Hierbei zeigte sich, dass die Radiolyse des Imidazolium-Kations hauptsächlich durch den Verlust einer Alkylkette oder durch Wasserstoffabspaltung von einem Kohlenstoffatom verursacht wird [155, 156], während bei der Degradation des  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anions F,  $\text{CF}_3$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  Radikale produziert werden [155–157].

XPS ist eine häufig verwendete Methode, um die Oberflächeneigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten zu charakterisieren, wobei in Abhängigkeit von den experimentellen Gegebenheiten monochromatisierte bzw. nicht monochromatisierte Röntgenstrahlung verwendet wird [56, 58, 59, 61, 158]. Die experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung ist in der Regel in guter Übereinstimmung mit der nominellen Stöchiometrie der untersuchten Probe, sodass von einer hohen Stabilität der Ionischen Flüssigkeit gegenüber dem Strahlungseintrag, dem die Probe während eines typischen XPS Experimentes ausgesetzt ist, ausgegangen wird [50, 53, 58]. Strahlenschäden wur-

den jedoch nach längerer Bestrahlung an verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{OMIm}]^+$  Ion [53] und an dünnen IL-Filmen [94] beobachtet. Diffusion, Segregation oder Desorption der Degradationsprodukte können dabei die Messdaten maßgeblich beeinflussen [117]. So beobachteten Lovelock et al. während des Aufschmelzens einer über mehrere Stunden mit mon.  $\text{AlK}\alpha$  bestrahlten, tiefgekühlten  $[\text{OMIm}]\text{BF}_4$  Probe spektrale Veränderungen, die auf die Diffusion von Degradationsprodukten zur Oberfläche und deren dortiger Segregation zurückzuführen sind [158]. Im Allgemeinen scheint die Verwendung von monochromatisierter Strahlung geringere Degradationseffekte zu verursachen als die Nutzung von nicht monochromatisierten Quellen. Ein Grund hierfür kann der in den konventionellen Quellen zusätzlich generierte Fluss von Elektronen, der zusätzlich auf die Probe auftrifft, sein.

Neben der Stabilität der Ionischen Flüssigkeiten gegenüber den genutzten Untersuchungsmethoden ist auch die Kenntnis der Stabilität gegenüber Prozessbedingungen, wie sie beispielsweise bei der Abscheidung von Nanopartikeln aus Ionischen Flüssigkeiten durch plasma-elektrochemische Prozesse auftreten, von großer Bedeutung für die technische Entwicklung. Eine wichtige Fragestellung bei der Synthese von Nanopartikeln über die plasma-elektrochemische Abscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten ist, wie das Plasma mit der Ionischen Flüssigkeit wechselwirkt und dadurch die Produktion der Nanopartikel beeinflusst. Während der Plasmabehandlung können außerdem Reaktionsprodukte entstehen, die eine Quelle von Verunreinigungen in der Ionischen Flüssigkeit sind und die Prozesse beeinflussen [14].

In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss von monochromatisierter und nicht monochromatisierter  $\text{AlK}\alpha$  Röntgenstrahlung, wie sie in XPS Experimenten genutzt wird, auf die Ionische Flüssigkeit  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  untersucht. Der Schwerpunkt des folgenden Abschnitts 6.2 bildet die Wechselwirkung der monochromatisierten Röntgenstrahlung, die hauptsächlich in dieser Arbeit bei XPS Untersuchungen verwendet wurde, mit verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten. Dabei werden die bereits in Kapitel 4 vorgestellten Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{XMIm}]\text{Cl}$ ,  $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{BMIm}]\text{TfO}$  und  $[\text{EMIm}]\text{FAP}$  diskutiert. Um Erkenntnisse zum Einfluss der Plasmabehandlung, die an der TU Clausthal bei der Herstellung von Nanopartikeln zum Einsatz kommt, auf die kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  zu gewinnen, wird abschließend in Abschnitt 6.3 eine Charakterisierung der plasmabehandelten, kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeiten mittels XPS vorgenommen.

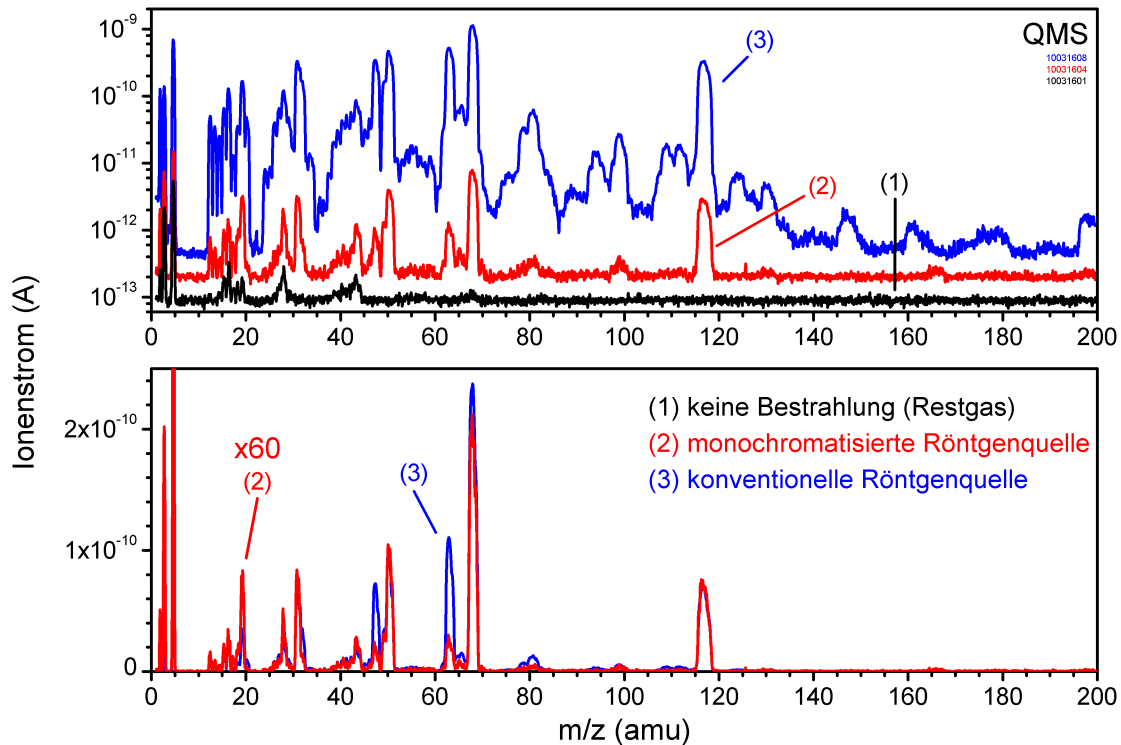


## 6.1. Einfluss von Röntgenstrahlung auf ILs am Beispiel von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

Im Folgenden wird der Einfluss von monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung und nicht monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung, wie sie von den Laborquellen des Oberflächenanalytikmoduls generiert werden und in typischen XPS Experimenten zum Einsatz kommen, auf die Ionische Flüssigkeit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N untersucht. Die IL wurde für 5 Tage der monochromatisierten Strahlung und über einen Zeitraum von 12 Stunden der nicht monochromatisierten Strahlung ausgesetzt. Die hier beschriebenen Experimente wurden bereits in dem Artikel „*Changes of the near-surface chemical composition of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquid under the influence of irradiation*“ (siehe Literaturzitat [159]) veröffentlicht.

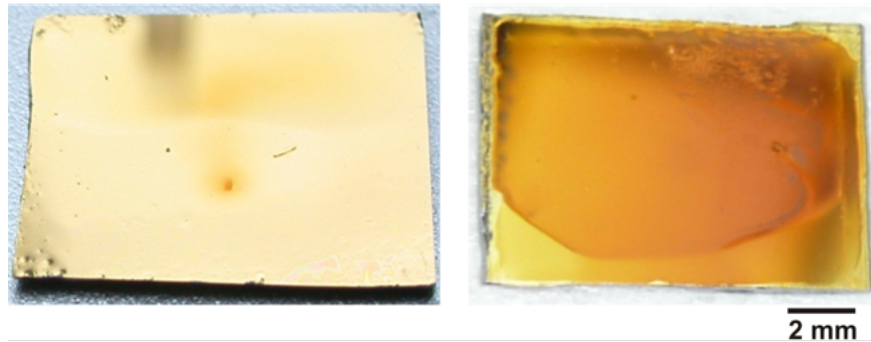
Einen ersten Hinweis auf Veränderungen der Ionischen Flüssigkeit durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht liefert der während der XPS Messung beobachtete Druckanstieg in der UHV-Kammer. Direkt nach Einschalten der monochromatischen Röntgenröhre und Fokussierung auf die Probe, stieg der Druck in der UHV-Kammer auf  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar an und blieb über den gesamten Messvorgang konstant auf diesem erhöhten Wert. Ein derartiger Effekt konnte ohne Probe nicht beobachtet werden, und ist somit direkt auf die Wechselwirkung der Strahlung mit der Probe zurückzuführen. Noch drastischer fiel der Druckanstieg beim Einschalten der nicht monochromatisierten Röntgenröhre aus. Hier stieg der Druck in der Analytikammer sogar auf  $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$  mbar an. Im Gegensatz zur monochromatisierten Röhre konnte bei der Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Röhre ein leichtes Aufheizen der Probe beobachtet werden. Der Temperaturanstieg, der mit einem am Probenhalter ankontaktierten Thermoelement gemessen wurde, betrug jedoch nur 2 K.

Um eine genauere Analyse der desorbierenden Spezies durchzuführen, wurden QMS Messungen mit und ohne Bestrahlung durchgeführt. Die Abbildung 6.1 zeigt die QMS Messungen des Restgases mit der IL in der Vakuumkammer sowie während Bestrahlung der IL mit monochromatisierter Röntgenstrahlung und während Bestrahlung mit nicht monochromatisierter Röntgenstrahlung. Um Desorption von heißen Filamenten auszuschließen, wurden vor Beginn des Degradationsexperiments die Filamente der Röntgenröhren und des Massenspektrometers sorgfältig ausgegast, sodass die im QMS beobachteten Spezies nur vom Restgas sowie der IL hervorgerufen werden. Wie in der Abbildung 6.1 zu sehen, erscheinen während der Bestrahlung der IL viele neue Komponenten im QMS Spektrum. Die stärksten Signale wurden bei Masse-zu-Ladungs-



**Abbildung 6.1.:** Gaszusammensetzung in der UHV Kammer mit eingebrachter IL (schwarz), während Bestrahlung mit Röntgenlicht der monochromatisierten  $AlK\alpha$  Quelle (rot) und während der Bestrahlung mit Röntgenlicht der nicht monochromatisierten  $AlK\alpha$  Quelle (blau). Die obere Grafik zeigt zur besseren Visualisierung den gemessenen Ionenstrom in logarithmischer Skalierung und mit einem Versatz in  $y$ -Richtung. In der unteren Grafik ist das Spektrum der Bestrahlung mit der monochromatisierten Quelle um einen Faktor 60 vergrößert, was einen Vergleich der relativen Intensitäten ermöglicht.

Verhältnissen von 19, 28, 31-32, 50-51, 63-64, 68-69 und 116-118 amu detektiert. In Analogie zu den beschriebenen Effekten beim Druckanstieg sind die Signale stärker bei der Bestrahlung der IL mit der nicht monochromatisierten Quelle. Zu Beachten ist, dass das Spektrum in der Abbildung 6.1 (unten), aufgenommen während der Bestrahlung durch die monochromatisierte Röntgenquelle, um einen Faktor 60 vergrößert dargestellt ist. Die desorbierten Spezies sind bei beiden Quellen fast identisch. Es wurden lediglich Unterschiede im Intensitätsverhältnis für die Strukturen bei 47-48, 63-64 und 78-81 amu gefunden. Ausschalten der Röntgenröhre führte jeweils zu einer abrupten Reduzierung der Signalintensität im QMS.



**Abbildung 6.2.:** *Fotografien von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Filmen auf Goldsubstraten. Links ist die IL nach 5 Tagen Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung und rechts nach 12 Stunden Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Röntgenquelle gezeigt.*

Um einen direkten Vergleich der Ionenströme, die im QMS während der Bestrahlungsexperimente gemessen wurden, durchzuführen, muss der Photonenfluss an der Probenoberfläche sowie die bestrahlte Probenfläche in die Betrachtung einbezogen werden. Photonenfluss und bestrahlte Fläche variieren für beide Quellen drastisch, was in der Abbildung 6.2 anhand der bestrahlten Fläche, die durch eine Braunfärbung der IL nach intensiver Bestrahlung gekennzeichnet ist, deutlich wird. Die vom monochromatisierten Röntgenstrahl ausgeleuchtete Fläche hat einen Durchmesser von  $\sim 3/4$  mm, wohingegen die mit der nicht monochromatisierten Röhre bestrahlte Probe komplett braun verfärbt ist. Eine ähnliche Farbveränderung wurde während dem Beschuss der IL mit hochenergetischen Elektronen (3 kV) zusammen mit einem starken Druckanstieg auf  $p \sim 2 \cdot 10^{-8}$  mbar beobachtet.

Zur Abschätzung des relativen Photonenflusses und der Intensität der Röntgenquelle wird für die monochromatisierte Quelle ein gaußförmiger Strahl mit einer Halbwertsbreite von 0,75 mm angenommen, was in guter Übereinstimmung mit den Spezifikationen der genutzten Quelle ist [160]. Das Strahlprofil der monochromatisierten Quelle kann somit durch eine axialsymmetrische Gaußverteilung mit der Halbwertsbreite von 0,75 mm ( $G_{0,75}$ ) beschrieben werden. Im Falle der nicht monochromatisierten Quelle weist die komplette IL-Fläche eine starke Farbveränderung auf, sodass im Folgenden eine homogene Bestrahlung der gesamten Probenfläche ( $\sim 1$  cm<sup>2</sup>) angenommen wird. Zur quantitativen Bestimmung des Photonenflusses wurde die Intensität der F 1s Elektronen, die für beide Anregungsquellen bei gleichen Analysatorbedingungen detektiert wurden, herangezogen. Die Anzahl der detektierten F 1s Elektronen ist bei der monochromatisierten Röntgenquelle 6,5 mal geringer als bei der nicht monochromatisierten

Quelle, was als Verhältnis von  $N_{non}/N_{mon} = 6,5$  ausgedrückt werden kann. Weiterhin ist zu beachten, dass der Analysator nur Elektronen einer begrenzten Probenfläche einsammelt. Bei den hier verwendeten Analysatoreinstellungen besitzt die spektroskopierte Fläche laut der Dokumentation des Analysators [112] ein gaußförmiges Profil mit einer Halbwertsbreite von 1,5 mm ( $G_{1,5}$ ). Aus diesen Eckdaten kann das Verhältnis des effektiven maximalen Photonенflusses mit

$$\frac{F_{non}}{F_{mon}} = \frac{N_{non} \cdot \{G_{0,75} \otimes G_{1,5}\}}{N_{mon} \cdot G_{1,5}} \cong 1,3 \quad (6.1)$$

abgeschätzt werden. Aus dem Verhältnis des Photonенflusses im Bezug auf die bestrahlte Fläche, was die unterschiedliche Anzahl der Photonен, die auf die Probe auftreffen, widerspiegelt, kann das Intensitätsverhältnis des QMS Signals mit

$$\frac{I_{non}^{QMS}}{I_{mon}^{QMS}} = \frac{N_{non}}{N_{mon}} \frac{100 \cdot \{G_{0,75} \otimes G_{1,5}\}}{\{G_{0,75}\} \cdot \{G_{1,5}\}} \cong 37 \quad (6.2)$$

abgeschätzt werden. Basierend auf dieser Abschätzung liegt der unterschiedliche Druckanstieg in derselben Größenordnung, wie sich aus der Differenz der totalen Photonенanzahl, die auf die Probe innerhalb einer Sekunde treffen, ergibt. Zieht man die detektierten Massen und ihre relativen Intensitäten in Betracht, sind die gemessenen Massenspektren folglich sehr ähnlich.

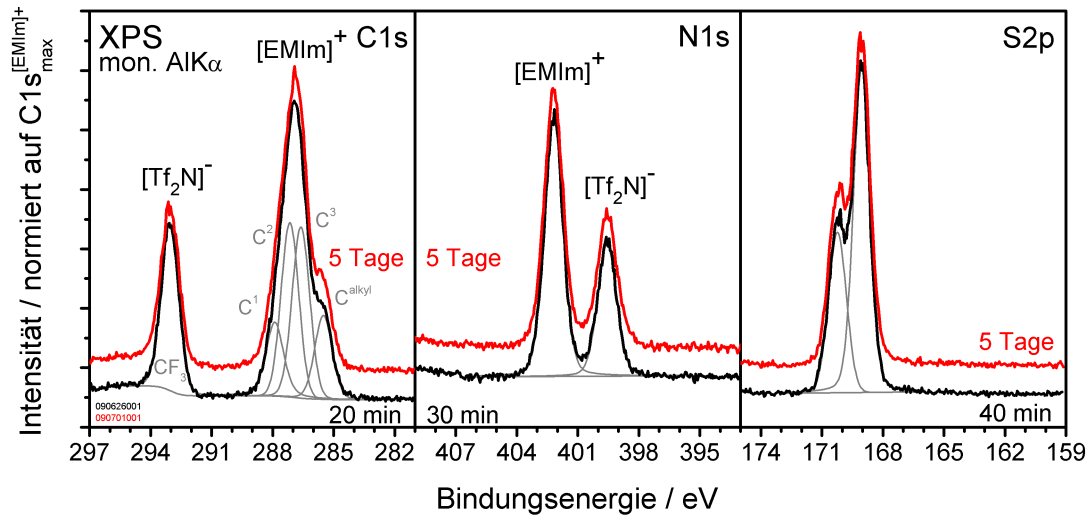
Die dominanten QMS Signale können unterschiedlichen Fragmenten des [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anions zugeordnet werden, sodass die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von 19, 28, 31-32, 50-51, 63-64, 68-69 und 116-118 amu den Fragmenten F, CF, CF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>SO entsprechen. Günster et al. beobachtete in positiven und negativen SIMS Spektren von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Fragmente bei 19 amu (F), 31 amu (CF) und 69 amu (CF<sub>3</sub>), die vom [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> verursacht werden [161]. In Time-of-flight-Massenspektrometrie-Untersuchungen wurde das Signal bei  $m/z = 69$  amu auf CF<sub>3</sub><sup>+</sup> Ionen, die bei der Spaltung von [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> gebildet werden, zurückgeführt [162, 163]. Aus eigenen Degradationsuntersuchungen zur Stabilität von Fluor-Kohlenstoff-Filmen gegenüber Röntgenstrahlen ist bekannt, dass sich Fluor-Kohlenstoff-Filme bei ähnlichen Photonенflüssen zersetzten [125, 126]. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass die Signale bei 69 amu und 28 amu auch auf C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Gruppen zurückgeführt werden können, die als Fragmente des [EMIm]<sup>+</sup> Kations zum Spektrum beitragen könnten.

Die im QMS Spektrum während der Bestrahlung mit der konventionellen Quelle stärker repräsentierten Spezies bei 47-48, 63-64 und 78-81 amu könnten durch

zusätzliche Zersetzungsprozesse hervorgerufen werden, die sich beim Auftreffen von gestreuten Elektronen, die bei Nutzung der nicht monochromatisierten Quelle generiert werden (siehe Abschnitt 3.3.1), auf der Probenoberfläche ereignen. Andererseits könnte die während der Bestrahlung angestiegene Probentemperatur zu einer größeren Diffusion der Zersetzungsprodukte führen, die dadurch verstärkt aus der Probenoberfläche ins Vakuum austreten. Allerdings war der beobachtete Probentemperaturanstieg mit den gemessenen 2 K nur sehr gering.

Basierend auf den QMS Messungen kann man zu folgenden Schlussfolgerungen gelangen: Die desorbierenden Spezies sind unabhängig von der genutzten Röntgenquelle. Allerdings hängt die Degradation stark mit dem Photonenfluss der Röntgenquelle zusammen. Die beobachteten Farbveränderungen nach intensiver Bestrahlung sind ein deutliches Anzeichen für die Degradation der Probe. Schlussendlich liefert die Tatsache, dass sich die Restgaszusammensetzung nach Ausschalten der Röntgenstrahlung wieder auf das Niveau vor dem Experiment einpegelt, einen Beweis dafür, dass die im QMS beobachteten Spezies direkt durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht verursacht werden.

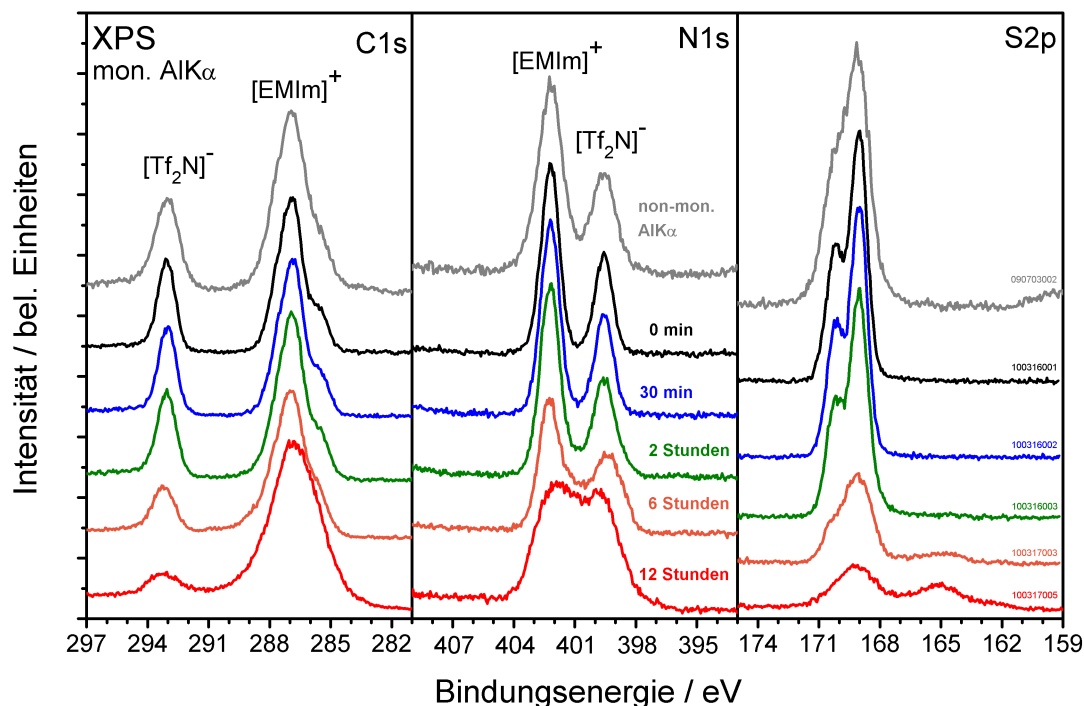
XPS ist eine geeignete Methode, um die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung, die durch Röntgenstrahlung induziert werden, simultan zu messen. In Langzeitexperimenten konnten die Veränderungen, die durch übermäßige Bestrahlung hervorgerufen werden, in den XPS Kernniveauspektren aufgedeckt werden. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 sind exemplarisch die C 1s, N 1s und S 2p Kernniveaus dargestellt, um den Einfluss der Bestrahlung auf [EMIm]Tf<sub>2</sub>N nach 5 Tagen mit monochromatisierter AlK $\alpha$  und nach 12 h Bestrahlung mit nicht monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung aufzuzeigen. Zu beachten ist, dass die Spektren der Abbildung 6.4, mit Ausnahme des grauen Graphen, ebenfalls mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung aufgenommen wurden, um so durch die bessere Energieauflösung der Quelle das Aufdecken von chemischen Veränderungen zu erleichtern. Für diesen Zweck wurde die Probe über einen bestimmten Zeitraum mit der nicht monochromatisierten Quelle bestrahlt und dann nach Ausschalten der Quelle die XPS Analyse mit der monochromatisierten Quelle gestartet. Anschließend wurde die Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Quelle für das nächste Intervall fortgesetzt. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Unterbrechung sowie die Bestrahlung mit der monochromatisierten Quelle einen vernachlässigbaren Einfluss auf die chemischen Eigenschaften während des Messintervalls haben. Wie man in den Abbildungen 6.3 und 6.4 sieht, setzten die Veränderungen auf unterschiedlichen Zeitskalen ein und sind für die monochromatisierte Quelle offensichtlich weniger stark



**Abbildung 6.3.:**  $C1s$ ,  $N1s$  und  $S2p$  Kernniveauspektren von  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  bei Bestrahlung mit einer monochromatisierten Röntgenröhre nach  $\sim 30$  min (schwarz) und 5 Tagen (rot).

ausgeprägt. Wie im Falle der QMS Analyse müssen bei der folgenden Betrachtung die unterschiedlich starken Photonenflüsse der Röntgenquellen berücksichtigt werden.

Die kontinuierliche Bestrahlung mit der monochromatisierten Quelle führte auch nach fünf Tagen nur zu geringfügigen Änderungen in der Signalform. Abgesehen von diesen geringen Effekten konnten keine weiteren Veränderungen in der FWHM der Peaks, die zu den verschiedenen Kohlenstoffbindungen ( $\text{CF}_3$ ,  $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^{\text{alkyl}}$ ) gehören, beobachtet werden. Im Gegensatz dazu induziert die Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Quelle starke Veränderungen in deutlich kürzeren Zeitskalen. Nach der Bestrahlung konnten starke Modifikationen in den relativen Signalintensitäten und der Stöchiometrie der Probe beobachtet werden. Der Anteil an Schwefel, Fluor, und Sauerstoff reduziert sich, wohingegen sich der Anteil an Stickstoff und Kohlenstoff deutlich erhöht (siehe Abbildung 6.4 und 6.5). Eine Quantifizierung der Peakflächen liefert die chemischen Veränderungen in der Oberflächenstöchiometrie des IL-Films, und ist in der Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Stöchiometrie nach kurzer Bestrahlung ist für beide Quellen in guter Übereinstimmung und entspricht der nominellen Elementverteilung der reinen Ionischen Flüssigkeit. Bemerkenswert ist, dass sich der Anteil von Fluor, Sauerstoff und Schwefel nach Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Quelle um fast die Hälfte des anfänglichen Wertes reduziert, wohingegen sich der Anteil von Stickstoff und Kohlenstoff um 53 % bzw. 43 % erhöht. Au-



**Abbildung 6.4.:** C 1s, N 1s und S 2p Kernniveauspektren von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N bei Bestrahlung mit einer konventionellen Doppelanoden-Röntgenröhre nach 0, 0,5, 2, 6 und 12 Stunden. Die Spektren wurden mit monochromatisierter Röntgenstrahlung aufgenommen. Zum Vergleich ist jeweils ein Spektrum (grau) gezeigt, das mit der konventionellen Röntgenröhre aufgenommen wurde.

ßerdem ist die Peakform der einzelnen Elemente stark verändert. Die deutlichsten Effekte zeigen hierbei das N 1s und das S 2p Spektrum zusammen mit einer Veränderung der einzelnen Komponenten des C 1s Signals. In den F 1s und O 1s Spektren (siehe Abbildung 6.5) ist eine leichte Asymmetrie bei niedrigerer Bindungsenergie zu sehen und die FWHM steigt leicht mit der Bestrahlungszeit an. Aus den C 1s Spektren kann man eine Reduktion der Signalintensität des zu den CF<sub>3</sub> Gruppen gehörenden Signals bei einer Bindungsenergie von 293,0 eV erkennen. Dies liefert einen starken Hinweis darauf, dass vor allem das [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion starken strahlungsinduzierten Veränderungen unterliegt. Weiterhin bildet sich eine Schulter bei 288,7 eV im C 1s Bereich, die vom [EMIm]<sup>+</sup> Kation verursacht wird. Im N 1s Signal steigt die Intensität zwischen den beiden chemischen Komponenten der reinen IL zwischen 402,1 eV und 399,5 eV an. Der stärkste Effekt kann bei den Schwefelatomen beobachtet werden. Neben dem starken

## 6.1 Einfluss von Röntgenstrahlung auf ILs am Beispiel von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N

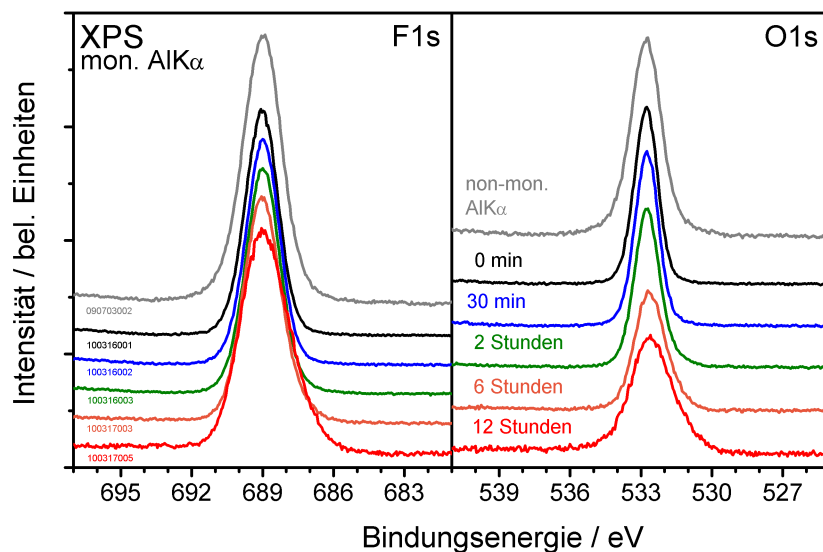
	F	O	N ( $N^{Kation} + N^{Anion}$ )	C ( $C^{Kation} + C^{Anion}$ )	S
nominell	26.1	17.4	13.0 (8.7 + 4.3)	34.8 (26.1 + 8.7)	8.7
monochromatisierte AlK $\alpha$ Strahlung					
kurze Bestrahlung	23.5	15.9	13.0 (8.3 + 4.7)	38.5 (28.9 + 9.6)	9.1
5 Tage Bestrahlung	23.5	15.2	13.2 (8.4 + 4.8)	38.8 (29.0 + 9.7)	9.3
Veränderung (5 d)	$\pm 0$ %	-4 %	+2 %	+1 %	+2 %
nicht monochromatisierte AlK $\alpha$ Strahlung					
kurze Bestrahlung	23.8	15.6	13.1 (8.9 + 4.3)	38.6 (28.4 + 10.2)	8.9
30 min Bestrahlung	23.0	15.0	14.5 (9.5 + 5.0)	38.3 (29.0 + 9.3)	9.2
2 h Bestrahlung	22.9	13.9	14.9 (9.3 + 5.5)	40.0 (30.6 + 9.4)	8.3
6 h Bestrahlung	20.5	10.4	16.8 (9.3 + 7.5)	46.7 (39.3 + 7.4)	5.5
12 h Bestrahlung	13.5	7.3	20.0	55.2 (50.9 + 4.2)	4.1
Veränderung (12 h)	-43 %	-53 %	+53%	+43 %	-54 %

**Tabelle 6.1.:** Quantifizierung der Elementzusammensetzung von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N während der Bestrahlung mit monochromatisierter und nicht monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung. Die nominelle Zusammensetzung, die aus der chemischen Struktur ermittelt wurde, und die gemessene Zusammensetzung sind in at % angegeben, wohingegen die Veränderungen nach 5 Tagen bzw. 12 Stunden im Bezug auf die Werte nach kurzer Bestrahlung in % angegeben sind. Für Stickstoff und Kohlenstoff sind die Beiträge des Kations ( $N^{Kation}$ ,  $C^{Kation}$ ) und des Anions ( $N^{Anion}$ ,  $C^{Anion}$ ) in Klammern angegeben.

Einbruch der Intensität des S 2p Zustands (S 2p<sub>3/2</sub> bei 169,0 eV) bildet sich ein neuer Peak bei  $\sim 165$  eV heraus, der eine große chemische Verschiebung aufweist.

Als weiteres Resultat verliert die IL nach 12 Stunden intensiver Bestrahlung mit nicht monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung ihren leitfähigen Charakter. Grund hierfür sind die starken Veränderungen im [EMIm]Tf<sub>2</sub>N während der Bestrahlung. Die Verringerung der Leitfähigkeit führt zur Aufladung der Probenoberfläche während der XPS Messung. Alle Spektren schieben um bis zu 15 eV in Richtung niedrigerer kinetischer Energie. Um diese Verschiebung zu minimieren und um die mit der Aufladung verbundene Verbreiterung der Kernniveauspektren zu minimieren, wurde die Probe mit niederenergetischen Elektronen eines konventionellen Ladungsneutralisators (engl. Flood gun) bei der 12 Stunden Messung beschossen. Die leichte Verbreiterung der Spektren, die nicht vermeidbar ist, hat keinen Einfluss auf die weitere Analyse des Degradationsprozesses. Bei ersten Experimenten mit einem Elektronenstrahl hoher Intensität und einer Energie von  $\sim 10$  eV, wie er im Neutralisator generiert wird, konnten nur geringe Farbveränderungen und keine spektralen Veränderungen nach exzessiver Bestrahlung





**Abbildung 6.5.:**  $F 1s$  und  $O 1s$  Kernniveauspektren von  $[EMIm]Tf_2N$  bei Bestrahlung mit einer konventionellen Doppelanoden-Röntgenröhre nach 0, 0,5, 2, 6 und 12 Stunden. Die Spektren wurden mit monochromatisierter Röntgenstrahlung aufgenommen. Zum Vergleich ist jeweils ein Spektrum (grau) gezeigt, das mit der konventionellen Röntgenröhre aufgenommen wurde.

nachgewiesen werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Beschuss mit niederenergetischen Sekundärelektronen eher unkritisch ist.

Die XPS Experimente decken starke Unterschiede in der resultierenden IL-Oberflächenzusammensetzung nach Bestrahlung mit den beiden genutzten Röntgenquellen auf. Als Erstes ist festzustellen, dass die durch Röntgenstrahlung induzierten Veränderungen für die monochromatisierte Quelle fast zwei Größenordnungen geringer sind, obwohl der Photonenfluss auf die untersuchte Fläche für beide Quellen nahezu vergleichbar ist. Vergleicht man die Daten der Bestrahlung mit der monochromatisierten Quelle für 5 Tage mit der 2 Stunden Bestrahlung der nicht monochromatisierten Quelle, wodurch der Faktor von 60, wie er aus den QMS Messungen (siehe Abbildung 6.1) erhalten wurde, berücksichtigt ist, kann man bereits die Veränderungen, die von der nicht monochromatisierten Quelle ausgehen, erkennen. Im Gegensatz zur monochromatisierten Quelle bilden sich bei Nutzung der nicht monochromatisierten Quelle neue Komponenten in den hochaufgelösten Kernniveauspektren der einzelnen Elemente aus. Eine hohe Diffusion der gebildeten Spezies müsste zugrunde liegen um die unterschiedliche Zeitabhängigkeit von einem Faktor 60 zu erklären. Aufgrund der zeitlichen Stabi-

lität der Farbveränderung (siehe Abbildung 6.2) ist eine hohe Diffusion der gebildeten Spezies aber tendenziell auszuschließen. Außerdem wäre es möglich, dass die Zersetzung hauptsächlich an der IL-Gold-Grenzfläche stattfindet und durch Sekundärelektronen induziert ist, die im Substrat durch die Wechselwirkung mit Röntgenstrahlen generiert wurden und in die IL eindringen. In diesem Fall wäre die starke Farbveränderung proportional zur zeitlichen Einwirkung der Röntgenstrahlung und ein größerer Farbunterschied müsste für die monochromatisierte Quelle erwartet werden.

Zu ähnlichen Schlussfolgerungen gelangen auch Cremer et al. bei der Untersuchung von Strahlenschäden an ultradünnen IL-Filmen ([MMIm]Tf<sub>2</sub>N und [OMIm]Tf<sub>2</sub>N) [94]. Neben starken Intensitätsverlusten im C 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) und im F 1s Signal wurde im N 1s Spektrum, bei nahezu gleichbleibender Gesamtintensität, neben einem Rückgang des N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) Signals die Ausbildung einer neuen Komponente bei ~ 400 eV beobachtet, die durch Aufbrechen der N–S Bindung des Anions generiert wird. Die Signalreduktion im C 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) und im F 1s Zustand wird der Desorption kleinerer Anion-Fragmente (z.B. CF<sub>3</sub>) ins Vakuum zugeschrieben. Schichtdickenabhängige Untersuchungen zeigten, dass die strahlungsinduzierte Degradation bei geringen Schichtdicken deutlich schneller abläuft und am stärksten bei Molekülen im direkten Kontakt mit der Goldoberfläche ist. Hier wird die herausragende Rolle der Goldoberfläche für die Degradation des Anions deutlich, da gebildete Sekundärelektronen signifikant größere Eindringtiefen haben, als die in dieser Studie untersuchten Schichtdicken aufweisen.

Neben der weiter oben beschriebenen starken Aufladung nach intensiver Bestrahlung mit nicht monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung veränderten sich die fluidischen Eigenschaften (Viskosität) der Probe, was durch eine visuelle Prüfung nach dem Bestrahlungsexperiment festgestellt wurde. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Reaktionsprodukte ein geringeres Diffusionsvermögen aufweisen als die Selbstdiffusion der Ionen in der reinen Flüssigkeit. Die Bestrahlung der ionischen Flüssigkeit mit hochenergetischen Elektronen führte zu ähnlichen Farbveränderungen der Probe, obwohl hierbei die Elektronen nicht die IL-Substrat-Grenzfläche erreichten. Dadurch wird die Tendenz bekräftigt, dass die Farbveränderung nicht ausschließlich an der Grenzfläche abläuft.

Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Auswirkungen der genutzten Röntgenquellen auf die XPS Spektren könnte darin liegen, dass bei Verwendung der nicht monochromatischen Quelle zusätzlich Elektronen auf die Probe gelangen, die für weitere Strahlenschäden verantwortlich sind. Dies wird von der Beobachtung mit schnellen Elektronen unterstützt, die zu ähnlichen Farbveränderungen führten. Auf-

grund der nur geringen Temperaturänderung am Probenhalter während der Bestrahlung mit der nicht monochromatischen Quelle kann der Einfluss von thermischen Effekten ausgeschlossen werden, wie er beispielsweise von einem mit der Temperatur ansteigenden Diffusionsvermögen ausgehen könnte.

Im Folgenden werden die in den XPS Spektren beobachteten Veränderungen in Abhängigkeit von der genutzten Quelle im Detail diskutiert. Im Falle der monochromatisierten Quelle verliert das Sauerstoffsignal leicht an Intensität, wohingegen die Intensität des Schwefel-, Stickstoff-, Kohlenstoff- und Fluorsignals fast konstant bleibt. Die Kernniveauspektren liefern keine Hinweise auf die Bildung neuer Spezies während der Bestrahlung. Die Reduzierung des Sauerstoffsignals führt im Zusammenhang mit den im QMS beobachteten Anionfragmenten zu der Erkenntnis, dass die CF<sub>3</sub> Gruppen und die N–S Bindung sehr anfällig für Bindungsbrüche sind und aufgrund der resultierenden Anregung von desorbierenden Sauerstoffatomen des [Tf<sub>2</sub>N]<sup>−</sup> Anions begleitet werden. Reorientierungseffekte der verbleibenden Fragmente können nicht angemessen in der Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden, und so die geringe Abweichung der berechneten Zusammensetzung von den chemischen Veränderungen verursachen.

Für die nicht monochromatisierte Quelle verliert die Fluor-, Sauerstoff- und Schwefelzusammensetzung nach 12 Stunden Bestrahlung 10,3 at%, 8,3 at% und 4,8 at%, was einer Reduzierung um die Hälfte der Anfangswerte entspricht. Auf der anderen Seite erhöht sich die Menge an Kohlenstoff und Stickstoff um 16,6 at% und 6,9 at%. In Bezug auf die Veränderungen der chemischen Struktur unter dem Einfluss der nicht monochromatisierten Röntgenquelle können wichtige Aussagen aus den unterschiedlichen Beiträgen der C 1s, N 1s, O 1s, F 1s und S 2p Kernniveaus bzw. der Signalform getroffen werden. Wie bereits weiter oben erwähnt, bilden die F 1s und O 1s Spektren eine Schulter auf Seite niedrigerer Bindungsenergie aus, die aber keine direkten Hinweise auf die Ausbildung von anderen chemischen Bindungen liefert. Die totale Intensität des Sauerstoff- und Fluorsignals verringert sich dabei kontinuierlich.

Das Kation/Anion-Verhältnis, das man direkt aus dem Vergleich der verschiedenen Beiträge der N 1s und C 1s Spektren erhält (siehe Tabelle 6.1), steigt während fortlaufender Bestrahlung an. Lag das Signalverhältnis der Kohlenstoffatome von [EMIm]<sup>+</sup> zu [Tf<sub>2</sub>N]<sup>−</sup> zu Beginn der Bestrahlung noch bei 6:2, so veränderte sich das Verhältnis nach 12 Stunden Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten Quelle auf 24:2. Die C 1s Spektren zeigen mit zunehmender Bestrahlungsdauer auf der hochenergetischen Seite der zum [EMIm]<sup>+</sup> gehörenden Zustände eine Verbreiterung, deren Ursache eine Umori-

entierung der benachbarten Ionen oder Moleküle sein könnte. Auch im Stickstoffsignal wurde das Kation/Anion-Verhältnis anfänglich, wie erwartet, mit  $\sim 2:1$  bestimmt. Die Intensitätszunahme zwischen den beiden chemischen Komponenten der reinen Ionischen Flüssigkeit bei 402,1 eV und 399,5 eV erschwert jedoch eine klare Trennung der Zustände nach längerer Bestrahlungszeit. Der Ursprung dieser neuen Struktur bei  $\sim 400,5$  eV könnte auf die Bildung von neutralen Imidazoliumspezies zurückgeführt werden. Nolting et al. untersuchten wässriges Imidazol bei verschiedenen pH-Werten mit Photoelektronenspektroskopie. Dabei wurde ein einzelner Peak für kationisches Imidazolium, bei dem beide Stickstoffatome chemisch äquivalent sind, beobachtet und zwei Komponenten mit einer Bindungsenergie-Differenz von 2,7 eV, für neutrales Imidazol, bei dem nur ein Stickstoffatom mit einem Wasserstoff abgesättigt ist [164]. Sie bestimmten die chemische Verschiebung, die durch eine einzelne Wasserstoffbindung hervorgerufen wird, mit  $\sim 1,7$  eV und die Verschiebung, die aufgrund der delokalisierten Ladung verursacht wird, mit 1,0 eV. Eine ähnliche Struktur, die auf Strahlungsschäden zurückgeführt wurde, beobachteten Lovelock et al. während Wasseradsorptionsstudien an [OMIm]BF<sub>4</sub> [158]. Weiterhin deuteten Shkrob et al. an, dass aromatische Kationen, speziell substituierte Imidazolium-Kationen, als Elektronenfänger während der Radio-lyse dienen und so neutrale Radikale und radikale Ionen bilden [165, 166]. Die in Abschnitt 6.2 vorgestellten Degradationsstudien an verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen liefern weitere Indizien dafür, dass diese Komponente zumindest teilweise vom Kation verursacht wird.

Darüber hinaus liefert die Bildung der neuen Komponente bei 165 eV im S 2p Kern-niveau einen weiteren experimentellen Hinweis für eine Beschreibung des Degradati-onsprozesses. Offensichtlich ist das [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion starken Veränderungen aufgrund der Einwirkung von Röntgenphotonen oder Elektronen ausgesetzt. Fragmente des [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anions desorbieren von der IL-Oberfläche und neue chemische Spezies verbleiben in der Ionischen Flüssigkeit. So werden vor allem die CF<sub>3</sub> Gruppen abgespalten und Sauerstoff- und Schwefelatome entfernt. Die verbleibenden Schwefel- und Stickstoff-atome reorientieren sich an der Oberfläche und bilden mit dem [EMIm]<sup>+</sup> Kation neue Komplexstrukturen. Es konnten bei diesen Untersuchungen keine eindeutigen Indizien für eine direkte Zersetzung des [EMIm]<sup>+</sup> Kations während der Bestrahlung gefunden werden. Die veränderte chemische Umgebung sowie der Einfluss verbleibender geladener Moleküle führen zu einem Elektronentransfer insbesondere zu den Stickstoffatomen des Imidazoliumrings. Dieser effektive Ladungstransfer führt zu einer Verschiebung der N 1s Bindungsenergie und kann die anwachsende Struktur bei  $\sim 400,5$  eV im N 1s Spek-

trum erklären. Dies hat auch direkte Auswirkungen auf die Kohlenstoffbindungen im Imidazoliumring und führt zur Ausbildung einer Schulter bei höherer Bindungsenergie als die ursprüngliche N–C–N Bindung. Die Schwefelatome ändern teilweise ihren chemischen Zustand.

In Puls-Radiolyse-Studien wurden Hinweise auf die Formierung von neutralen Radikalen durch Elektronen, die den Ring von aromatischen Kationen wie Imidazolium oder Pyridinium angreifen, gefunden [165]. Aufgrund dieser Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass die Elektronen, die in der nicht monochromatisierten Röntgenquelle gebildet werden, tatsächlich für die Strahlenschäden verantwortlich sind.

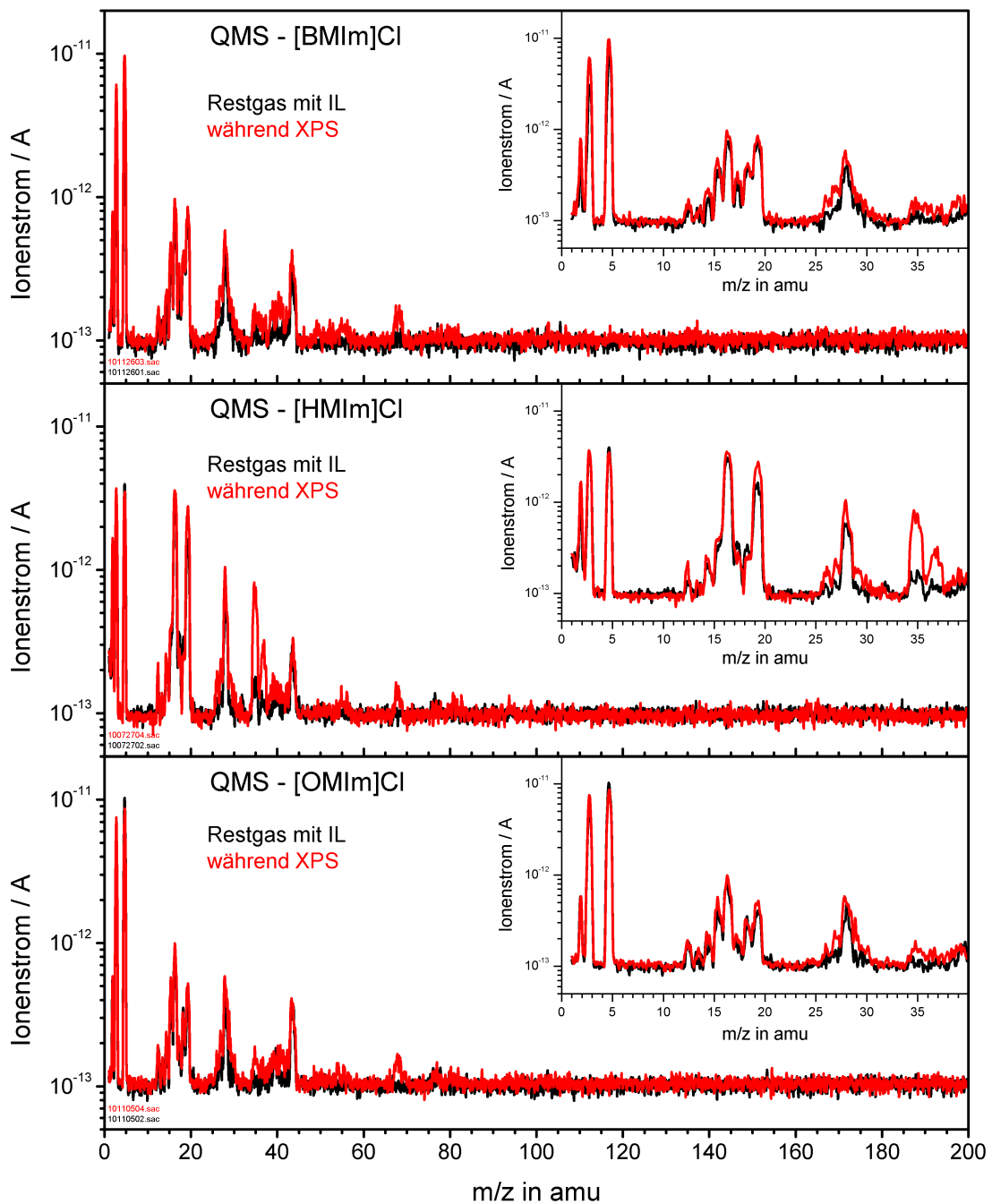
Wie auch im nächsten Abschnitt noch deutlich wird, muss man aber davon ausgehen, dass sowohl Photonen als auch Elektronen verantwortlich für die Degradationseffekte in IL-Filmen sind, wobei sie sich durchaus beträchtlich in ihren Reaktionsraten unterscheiden. Obwohl eine zuverlässige Identifizierung der gebildeten Spezies momentan nicht möglich ist, implizieren die Untersuchungen, dass intensive Bestrahlung mit nicht monochromatisierter Röntgenstrahlung die IL-Eigenschaften deutlich stärker beeinflusst als monochromatische Röntgenstrahlung.

## 6.2. Röntgenstrahl-induzierte Degradation Ionischer Flüssigkeiten

Der Einfluss von Röntgenstrahlung auf die Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeit ist nicht nur, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, abhängig von der genutzten Röntgenquelle sondern auch von der konkret untersuchten Ionischen Flüssigkeit. Zwar lieferten frühe XPS Studien an den Ionischen Flüssigkeiten ECOENG<sup>TM</sup>212, [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, [EMIm]EtSO<sub>4</sub>, [BMIm]BF<sub>4</sub>, [BMIm]PF<sub>6</sub>, [OMIm]Cl und [OMIm]PF<sub>6</sub> keine Anzeichen für Degradation bei kurzzeitiger Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung [50, 56], jedoch können strahlungsinduzierte Veränderungen für einige dieser ILs im Folgenden nachgewiesen werden. War die Degradation für [EMIm]Tf<sub>2</sub>N unter Verwendung der monochromatisierten Röntgenquelle vernachlässigbar (siehe Abschnitt 6.1), so tritt Degradation bei [XMIm]Cl (X = Butyl, Hexyl und Octyl), [BMIm]BF<sub>4</sub> und [EMIm]FAP bereits nach wenigen Stunden Bestrahlung auf. Jedoch sind auch andere Ionische Flüssigkeiten längere Zeit stabil gegenüber dem Eintrag der hier verwendeten monochromatisierten AlK $\alpha$  Strahlung (z.B. [BMIm]TfO). Erste Strahlenschäden können bereits auf Zeitskalen auftreten, die bei der hier verwendeten Apparatur üblicherweise für ein XPS Experiment benötigt werden. Deshalb ist es wichtig, bei jeder untersuchten IL sorgfältig auf Anzeichen für Degradation zu achten und diese gegebenenfalls in die Interpretation der Messdaten mit einzubeziehen.

Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben stieg während der Bestrahlung mit monochromatisiertem Röntgenlicht der Druck in der Analytikammer an und fiel direkt nach Ausschalten der Röntgenquelle auf das Anfangsniveau zurück. Der mit dem Einschalten der Röntgenstrahlung beobachtete Druckanstieg variiert je nach betrachteter Ionischer Flüssigkeit und überstieg in den meisten Fällen die 10<sup>-10</sup> mbar Marke nicht. [EMIm]FAP zeigte mit einem Druckanstieg von 1 · 10<sup>-10</sup> mbar auf 7 · 10<sup>-10</sup> mbar während der Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$  den stärksten Effekt der im Folgenden diskutierten ILs.

Diese Beobachtungen sensibilisieren dennoch für die genaue Analyse der Messungen in Bezug auf Strahlenschäden. Die während der XPS Untersuchung erhaltenen QMS Spektren geben Aufschluss über die Art der desorbierenden Spezies. Im Gegensatz zu den QMS Untersuchungen des Abschnitts 6.1, wo die Untersuchung der Degradation im Vordergrund stand, wurde bei den nun gezeigten QMS Spektren (Abbildungen 6.6, 6.7) das Ausgasen der Filamente (Röntgenröhre und QMS) nur in dem für den normalen Laborbetrieb üblichen Umfang vorgenommen, sodass vor allem der Massenbereich un-



**Abbildung 6.6.:** Die Gaszusammensetzung in der UHV Kammer mit eingebrachtem [BMIm]Cl (oben), [HMIm]Cl (mittig) und [OMIm]Cl (unten) ist als schwarze Linie und während der Bestrahlung mit mon.  $AlK\alpha$  Strahlung (XPS) als rote Linie dargestellt. Der Ionenstrom ist in logarithmischer Skalierung aufgetragen. Der Einsatz zeigt den Bereich zwischen 0 und 40 amu vergrößert.

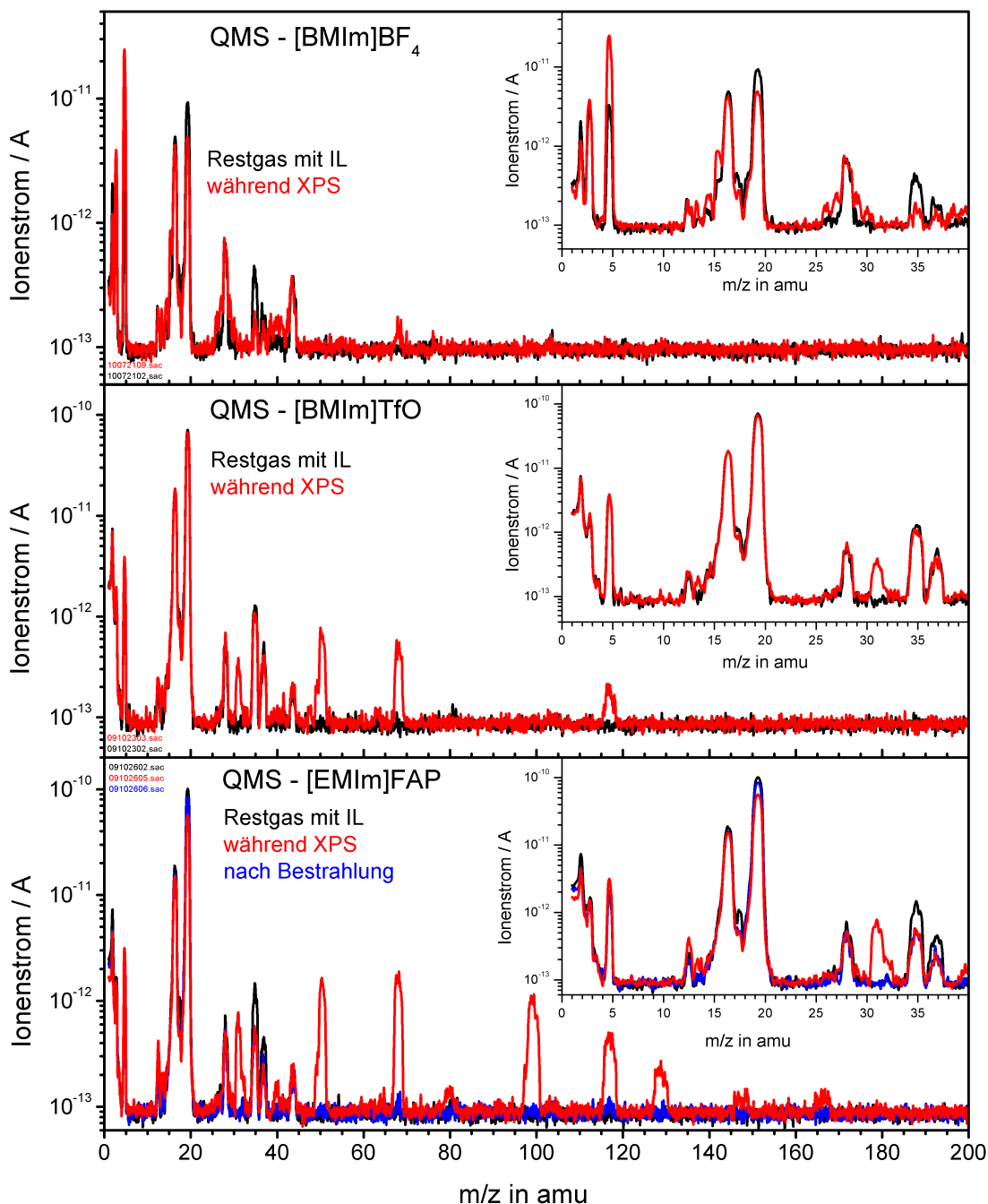
terhalb von  $\sim 40$  amu höhere Intensität zeigt, was aber auf die üblichen Restgaskomponenten der UHV Kammer zurückzuführen ist. Der direkte Vergleich der QMS Spektren mit in der UHV Kammer eingebrachter Ionischer Flüssigkeit und während des XPS Experiments ermöglicht es jedoch, Rückschlüsse auf die während des Strahlungseintrags desorbierenden Spezies zu ziehen. Um die bei Bestrahlung mit der monochromatisierten Quelle äußerst geringen Unterschiede darzustellen, wurde eine logarithmische Skalierung der y-Achse der Massenspektren gewählt und der Massenbereich zwischen 0 und 40 amu vergrößert dargestellt.

Die Abbildung 6.6 zeigt die QMS Spektren, die während der Bestrahlung der [XMIm]Cl Proben mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung aufgenommen wurden. Auf den ersten Blick ähneln sich die Spektren aller drei ILs stark und die Unterschiede zwischen der Restgaszusammensetzung mit ins UHV eingebrachtem [XMIm]Cl und während der Bestrahlung der Probe sind nur sehr gering. Allen gemeinsam ist eine leichte Intensitätszunahme in den Flanken des Signals bei 28 amu, welches im Restgas hauptsächlich von molekularem Stickstoff ( $N_2$ ) hervorgerufen wird. Ursache für die Intensitätszunahme könnten desorbierende  $C_xH_y$  Spezies sein. Außerdem zeigt sich bei allen drei ILs während der Bestrahlung bei 68 amu eine neue Komponente, die allerdings sehr geringe Intensität aufweist. Intensitätsveränderungen bei diesen Massezahlen wurden bereits bei [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abbildung 6.1), jedoch deutlich stärker ausgeprägt, beobachtet.

Für das [HMIm]Cl Spektrum ist der alles überragende Effekt das Auftreten der Signale bei 35 und 37 amu. Diese Signale stehen im Verhältnis von 3:1, was dem Isotopenverhältnis von  $^{35}Cl$  zu  $^{37}Cl$  entspricht. Diese Komponenten sind in den [BMIm]Cl und [OMIm]Cl Spektren nur sehr gering ausgeprägt. Ein weiterer Signalanstieg konnte für [HMIm]Cl bei 19 amu beobachtet werden.

Die Abbildung 6.7 zeigt eine Zusammenstellung der QMS Messungen mit ins Restgas eingebrachtem [BMIm]BF<sub>4</sub>, [BMIm]TfO und [EMIm]FAP sowie während der Bestrahlung dieser Proben mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung. Für [BMIm]BF<sub>4</sub> bildet sich während der Bestrahlung einzig als neue Komponente ein extrem schwacher Peak bei 68 amu aus. Die anderen spektralen Unterschiede können auf eine vorher in der Anlage stattgefundene UPS Untersuchung (4 amu, 13 – 15 amu, 26 – 30 amu, 40 amu) sowie Desorption vom heißen Filament (35 amu und 37 amu) zurückgeführt werden. Während der Bestrahlung von [BMIm]TfO mit Röntgenlicht treten bei 31 amu, 50 amu, 68 amu und 117 amu neue Signale auf, die auch in den [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Messungen (siehe Abbildung 6.1) die dominanten Peaks bilden. Diese Peaks dominieren auch das



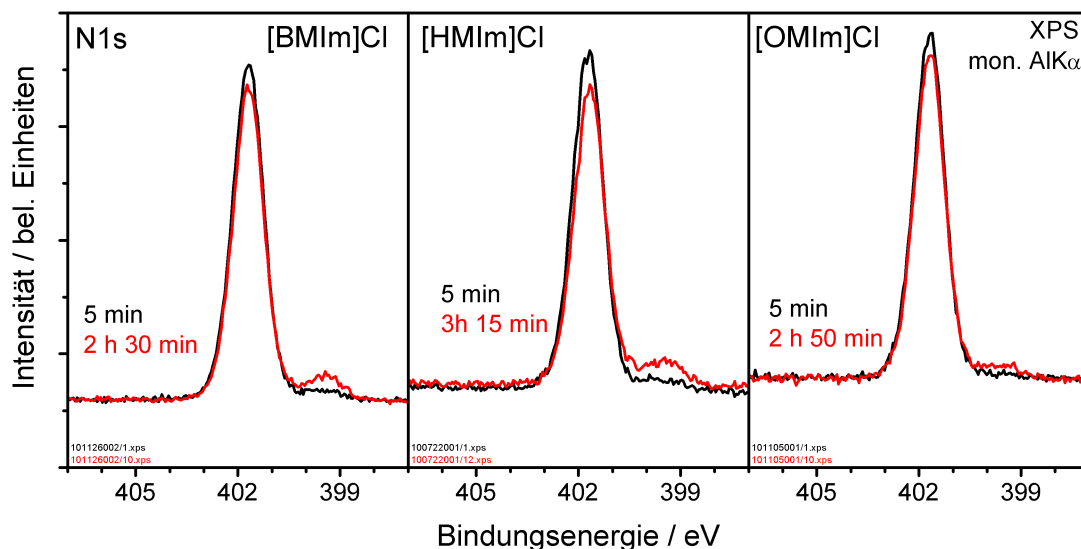


**Abbildung 6.7.:** Die Gaszusammensetzung in der UHV Kammer mit eingebrachtem [BMIm]BF<sub>4</sub> (oben), [BMIm]TfO (mittig) und [EMIm]FAP (unten) ist als schwarze und während Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$  Strahlung (XPS) als rote Linie dargestellt. Ein Spektrum nach Beendigung der Bestrahlung ist für [EMIm]FAP (blau) gezeigt. Der gemessene Ionenstrom ist in logarithmischer Skalierung aufgetragen. Der Einsatz zeigt vergrößert den Bereich zwischen 0 und 40 amu.

[EMIm]FAP Spektrum, wobei hier zusätzlich bei 99 amu und 128 amu starke Signale zu verzeichnen sind und bei 40 amu, 80 amu, 147 amu und 166 amu schwache Signale auftreten. [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, [BMIm]TfO und [EMIm]FAP besitzen im Anion mit der CF<sub>3</sub> Gruppe eine gemeinsame Struktureinheit, die für die Signale bei 31 amu (CF), 50 amu (CF<sub>2</sub>) und 68 amu (CF<sub>3</sub>) verantwortlich ist. Auch die Komponente bei 119 amu kann mit CF<sub>3</sub>SO auf eine gemeinsame Struktureinheit des Anions bei [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [BMIm]TfO zurückgeführt werden. Für [EMIm]FAP könnte eine Verbindung der Summenformel PCF<sub>5</sub> diesen Peak hervorrufen. Die Struktur bei 128 amu liegt ca. 12 Massezahlen über diesem Peak, was einem zusätzlichen Kohlenstoffatom entspricht und einer Summenformel von PC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>. Addiert man weitere 19 Massezahlen, was jeweils einem zusätzlichen Fluoratom entspricht, gelangt man zu den Signalen bei 147 amu und 166 amu, sodass die Vermutung nahe liegt, dass diese Signale von Fragmenten des [FAP]<sup>-</sup> Anions hervorgerufen werden.

Allen bisher diskutierten QMS Spektren ist das Signal bei 68 amu gemeinsam, das jedoch in Abhängigkeit von der untersuchten IL deutlich in der Signalintensität variiert. Die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten haben mit dem Imidazolium-Kation eine Gemeinsamkeit, sodass es wahrscheinlich ist, dass dieses Signal zumindest teilweise von einem Imidazolium-Radikal (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>) hervorgerufen wird. Aus dem Vergleich zwischen den [XMIm]Cl und [BMIm]BF<sub>4</sub> Spektren und den Spektren der fluorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten ([BMIm]TfO und [EMIm]FAP) folgt, dass der Beitrag des Kations zum QMS Signal bei 68 amu jedoch deutlich geringer als die vom fluorhaltigen Anion hervorgerufene Signalintensität ist. Die Alkylkettenlänge des substituierten Imidazolium-Kations zeigt ebenfalls keinen Einfluss auf die beobachteten Signale, sodass es sehr wahrscheinlich ist, dass geringe Mengen von Imidazolium-Radikalen (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>) während der Bestrahlung mit Röntgenlicht von der Oberfläche desorbieren. Der direkte Einfluss der Röntgenlichtbestrahlung auf Ionische Flüssigkeiten ist in Abbildung 6.7 exemplarisch in den [EMIm]FAP Spektren dargestellt. Hier ist gezeigt, dass direkt nach Beendigung der Bestrahlung mit Röntgenlicht keine weiteren Spezies von der Ionischen Flüssigkeit desorbieren.

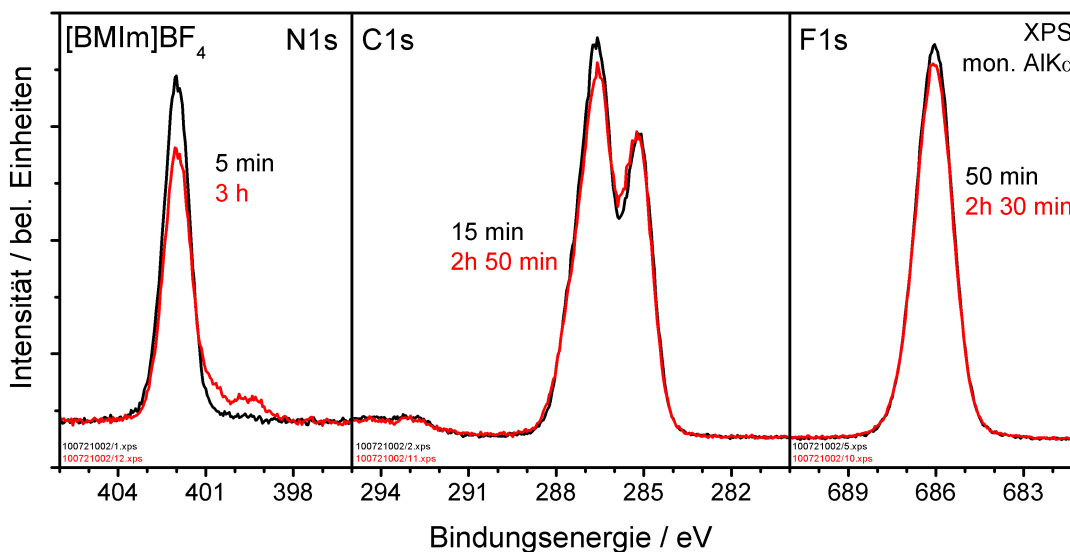
Die für die betrachteten Ionischen Flüssigkeiten äußerst geringen oder mit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N vergleichbaren Effekte in den QMS Spektren, während der Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung, legen die Vermutung nahe, dass die hier untersuchten Ionischen Flüssigkeiten stabil gegenüber dem Strahlungseintrag sind und Degradationseffekte somit vernachlässigt werden können. Jedoch zeigen die N 1s Spektren aller [XMIm]Cl Flüssigkeiten schon nach wenigen Stunden Bestrahlung mit der



**Abbildung 6.8.:** *N 1s Kernniveauspektren von [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl bei Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Röntgenstrahlung nach wenigen Minuten (schwarz) und nach mehreren Stunden (rot).*

monochromatisierten Quelle deutliche Veränderungen. Die Abbildung 6.8 zeigt die N 1s Spektren von [BMIm]Cl, [HMIm]Cl und [OMIm]Cl nach kurzer Bestrahlung und nach 2,5 h bis 3,25 h Bestrahlung. Zur Aufladungskorrektur wurde, wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, die Hauptkomponente des N 1s Zustands auf 401,7 eV geschoben [98]. Bei allen drei Ionischen Flüssigkeiten bildet sich während der Bestrahlung eine neue Komponente bei  $\sim 399,5$  eV aus, die wiederum einer neutralen Imidazoliumspezies zugeordnet wird. Im Gegensatz zu [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abschnitt 6.1) ist die Komponente hier nicht von einer weiteren Struktur überlagert, sondern kann direkt einer Peakflächenanalyse unterzogen werden. Nach 2,5 h Bestrahlung erhöht sich der Anteil der Komponente bezüglich der Gesamtfläche des N 1s auf  $\sim 8\%$  für [BMIm]Cl, nach 3,25 h für [HMIm]Cl auf  $\sim 8\%$  und für [OMIm]Cl nach ca. 3 h auf  $\sim 4\%$ . So zeigen sich im Gegensatz zu [EMIm]Tf<sub>2</sub>N bereits nach wenigen Stunden Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung deutliche Degradationseffekte. Die zur Analyse der elektronischen Struktur und der chemischen Komposition herangezogenen [XMIIm]Cl Spektren konnten innerhalb der ersten Stunde des Strahlungseintrags gewonnen werden, sodass die Degradation für die Auswertung der reinen ILs, wie sie in Abschnitt 4.1 vorgenommen wurde, noch vernachlässigbar ist.

[BMIm]BF<sub>4</sub> ist ein weiteres Beispiel für eine Ionische Flüssigkeit, die sensibel auf die genutzte Laborquellenstrahlung reagiert. In Abbildung 6.9 sind die N 1s, C 1s und



**Abbildung 6.9.:** *N1s, C1s und F1s Kernniveauspektren von [BMIm]BF<sub>4</sub> bei Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Röntgenstrahlung nach wenigen Minuten (schwarz) und nach mehreren Stunden (rot).*

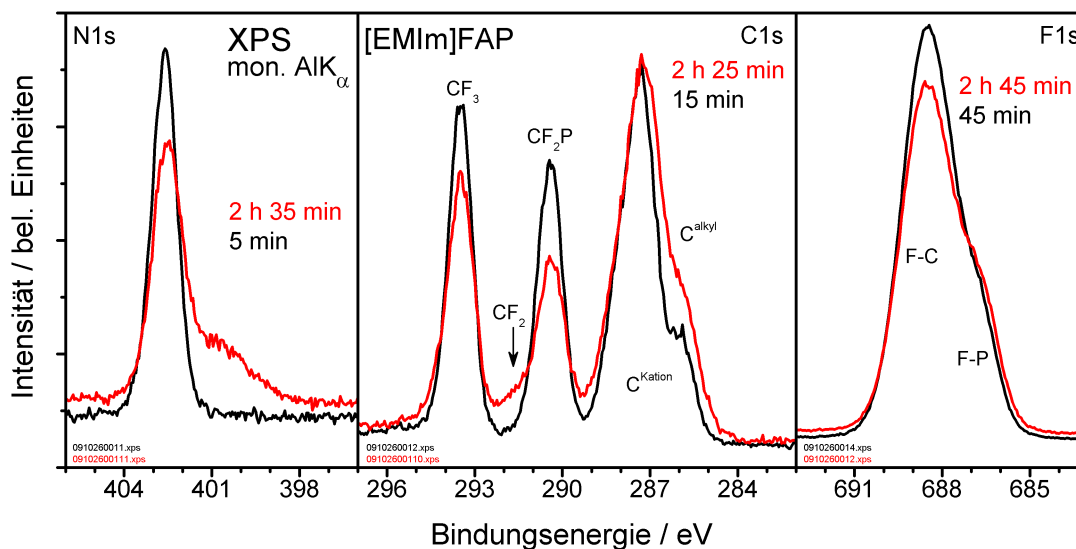
F1s Kernniveauspektren nach wenigen Minuten Bestrahlung und nach 2-3 Stunden Bestrahlung mit monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung gezeigt. Eine Aufladungskorrektur wurde, wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, vorgenommen. Analog zu den bisher beobachteten Strahlenschäden zeigt auch hier der N1s Zustand eine neue Komponente bei  $\sim 400$  eV. Die sich auf der niederenergetischen Peakflanke befindende Struktur macht nach 3 Stunden Bestrahlung bereits  $\sim 15\%$  der Gesamtintensität des N1s Signals aus. Die Ausbildung einer hierzu äquivalenten Struktur wurde beim Aufschmelzen von gekühltem [OMIm]BF<sub>4</sub>, das über einen längeren Zeitraum monochromatisierter AlK $\alpha$  Strahlung ausgesetzt wurde, detektiert [158]. Die beobachtete chemische Verschiebung von  $\sim 2,6$  eV der degradierten Stickstoffkomponente wird einer ungeladenen Stickstoffverbindung zugeschrieben.

Im C1s ist eine Reduzierung des Verhältnisses der  $C^{hetero}$  zu  $C^{alkyl}$  Komponenten erkennbar. War das  $C^{hetero}$  zu  $C^{alkyl}$  Verhältnis mit anfänglich 1,64 in guter Übereinstimmung mit dem aus der Strukturformel erhältlichen Atomverhältnis von 5:3, so verringert es sich nach ca. drei Stunden Bestrahlung auf 1,55. Die Intensität des F1s Zustands verringert sich während des betrachteten Bestrahlungszeitraums um ca. 10%. Obwohl im QMS keine signifikanten Veränderungen während der Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$  auftraten, weisen sowohl Anion als auch Kation deutliche Veränderungen in den zugehörigen XPS Spektren auf und belegen so die Degradation während der

Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung. Die durch den Strahlungseintrag gebildeten Spezies scheinen in der IL als Degradationsprodukte zu verbleiben. Während XPS Experimenten an  $[BMIm]BF_4$  sollte auf einen möglichst geringen Strahlungseintrag geachtet werden.

Die Kernniveauspektren von  $[BMIm]TfO$  (nicht gezeigt) weisen wie  $[EMIm]Tf_2N$  keinerlei Unterschiede nach mehreren Stunden Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung auf. Auch bei  $[XMIIm]Tf_2N$  ( $X=P,B,H$  und  $O$ ) und  $[OMIm]TfO$  wurden keine Anzeichen für Degradation während XPS gefunden. Sowohl die Kationen als auch die Anionen ähneln sich in ihrer Struktur stark, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Kombination von  $[XMIIm]^+$  Kationen und  $[TfO]^-$  bzw.  $[Tf_2N]^-$  Anionen gegenüber Bestrahlung mit der hier verwendeten Laborquelle stabile Ionische Flüssigkeiten bildet. Die Stabilität von  $[C_8C_1Pyrr]Tf_2N$  gegenüber monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung wurde über einen Zeitraum von  $\sim 1250$  min von Men et al. untersucht [93]. Sie beobachteten keine signifikanten Änderungen in den Kernniveauspektren und schlussfolgern daraus, dass  $[C_8C_1Pyrr]Tf_2N$  über einen längeren Zeitraum ohne Veränderungen in der Oberflächenkomposition mittels ARXPS untersucht werden kann. Auch in eigenen Studien an  $[XMP]Tf_2N$  ( $X=E,P,B$ ) konnten keine Anzeichen für Degradation während kurzer Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung mittels XPS gefunden werden.

Ionische Flüssigkeiten mit dem  $[FAP]^-$  Anion zeigen bei den in dieser Arbeit untersuchten ILs die stärksten Degradationseffekte während der XPS Messung. Die Abbildung 6.10 zeigt die N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von  $[EMIm]FAP$  nach kurzer Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  sowie nach mehreren Stunden Bestrahlung. Analog zu den bisher diskutierten Spektren bildet sich auch hier im N 1s auf Seite niedrigerer Bindungsenergie eine starke Schulter bei  $\sim 400$  eV aus, die nach 2,5 h Bestrahlung bereits 25 % der Gesamtpeakintensität ausmacht. Auch die komplexe C 1s Struktur zeigt nach längerer Bestrahlung deutliche Degradationseffekte. Die zum Anion gehörigen Signale ( $CF_3$  und  $CF_2$ ) bei 293,5 eV und 290,5 eV reduzieren sich im Vergleich zu dem Kationensignal (288 – 285 eV) deutlich. Konnte anfänglich das Kohlenstoffverhältnis des Anions zum Kation mit 5,86:6 bestimmt werden, was nahe am theoretischen Wert von 6:6 liegt, standen nach 2,5 h Bestrahlung nur noch 3,86 Anion-Kohlenstoffatome den 6 Kohlenstoffatomen des Kations gegenüber. Generell schirmt die  $CF_3$ -Endgruppe die  $CF_2$  Bindung ab, sodass diese eine geringere Signalintensität aufweist. Das Verhältnis von  $CF_3$  zu  $CF_2$  Kohlenstoff beträgt 3,17 zu 2,67 und verringert sich während der Bestrahlung auf 2,16 zu 1,70. Dies deutet auf eine Desorption



**Abbildung 6.10.:** *N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von [EMIm]FAP bei Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Röntgenstrahlung nach wenigen Minuten (schwarz) und nach mehreren Stunden (rot).*

von  $CF_3$ - $CF_2$ -Ketten hin. Außerdem bildet die  $CF_2$  Komponente eine Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie bei 291,6 eV aus, was die Bildung von  $CF_2$ -Gruppen, die nicht mehr an das Phosphor gebunden sind, bekräftigt. Dass  $CF_2$ -Gruppen aus reinen Fluor-Kohlenstoff-Schichten bei einer Bindungsenergie von 291,6 eV liegen und einen Abstand zu den  $CF_3$ -Gruppen von ca. 2 eV besitzen, wurde bereits in meiner Diplomarbeit und anderen Veröffentlichungen diskutiert [125, 126]. Auch die  $C 1s^{Kation}$  Struktur unterliegt mit Vergrößerung der Halbwertsbreite und einer Erhöhung der Intensität der  $C 1s^{alkyl}$  Komponente deutlichen Degradationseffekten. Das  $F 1s$  Kernniveau zeigt ebenfalls starke Veränderungen während der Bestrahlung. Neben einer Reduzierung der Gesamtintensität verringert sich das Peakflächenverhältnis der F–C zu F–P Bindungen von anfänglich 2,67 auf 2,14, was wiederum auf eine Abspaltung der  $CF_3$ - $CF_2$ -Ketten hindeutet. In Verbindung mit den Erkenntnissen, die aus den QMS Untersuchungen gewonnen wurden, legen diese Fakten die Vermutung nahe, dass durch die Röntgenstrahlung  $CF_3$ - $CF_2$ -Ketten vom Phosphor abgetrennt werden, über einen kurzen Zeitraum oder in geringer Konzentration in der Ionischen Flüssigkeit verweilen und abschließend ins Vakuum desorbieren.

Mehrere Ionische Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen bilden Strahlenschäden schon nach wenigen Stunden Bestrahlung mit monochromatisierter  $AlK\alpha$  Strahlung aus. Das Anion hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Stabi-

lität gegenüber Röntgenstrahlung. So bilden  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  und  $[\text{TfO}]^-$  mit  $[\text{XMIIm}]^+$  Kationen gegenüber der verwendeten monochromatisierten Röntgenstrahlung relativ stabile Systeme aus, wohingegen  $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$  und  $[\text{EMIm}]\text{FAP}$  stark degradierende Ionische Flüssigkeiten sind. Dieser Effekt wurde auch in einer XPS Studie bei Verwendung von nicht monochromatisierter  $\text{AlK}\alpha$  Strahlung bestätigt [53]. Bei allen dort untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{OMIm}]^+$  Kation wurde nach extensiver Bestrahlung Degradation beobachtet, wobei die stärksten Effekte bei  $[\text{OMIm}]\text{BF}_4$  und  $[\text{OMIm}]\text{FAP}$  auftraten.

Das N 1s Kernniveau bildet vor allem bei Ionischen Flüssigkeiten, in denen sich der Stickstoff in nur einer chemischen Umgebung befindet, einen guten Indikator für stattfindende Degradation. Dies wird durch die in vielen Veröffentlichungen beobachtete Ausbildung einer neutralen Stickstoffkomponente während der Bestrahlung mit Röntgenlicht belegt [53, 94, 158].

Basierend auf den in diesem Abschnitt gemachten Beobachtungen wird die Stabilität der Anionen gegenüber Röntgenstrahlung in der Reihenfolge  $[\text{Tf}_2\text{N}]^- \cong [\text{TfO}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{FAP}]^-$  attestiert. Prinzipiell ist bei der Untersuchung von Ionischen Flüssigkeiten auf einen möglichst geringen Strahlungseintrag zu achten.

### 6.3. Einfluss von Plasmabehandlung auf Ionische Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer Plasmabehandlung auf die 62 mmol/l  $\text{Cu}^{1+}$ -haltigen Ionischen Flüssigkeiten [EMIm] $\text{Tf}_2\text{N}$  und [BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$  mittels XPS charakterisiert. Hierzu wurden die bereits in Abschnitt 5.1 und 5.2 vorgestellten kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeiten an der TU Clausthal in einem Plasmareaktor, der sich in einer mit Argon betriebenen Glovebox befindet, einem Plasma ausgesetzt, das bei einem Druck von 100 Pa und einen Strom von 10 mA gezündet wurde [143]. Die Spannung während des Plasmaexperiments, das typischerweise 30 min dauert, betrug 450 – 500 V. Kurz nach Zünden des Plasmas verfärbt sich die Plasma/IL-Grenzfläche dunkel und mit fortschreitendem Experiment durchzieht diese Verfärbung immer mehr von der Ionischen Flüssigkeit. Für [BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$  ist die beobachtete Verfärbung heller als bei [EMIm] $\text{Tf}_2\text{N}$  und nimmt weniger stark mit der Zeit zu [145]. Außerdem beobachteten Brettholle et al. für [EMIm] $\text{Tf}_2\text{N}$  eine Blasenbildung an der Anode, die auf eine Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit hindeutet. Die Proben wurden unter Normalatmosphäre nach Ilmenau transportiert und gelagert. Der prinzipielle Aufbau des Plasmareaktors sowie Fotografien eines typischen Plasmaexperiments, in denen auch die zunehmende Verfärbung der Ionischen Flüssigkeit deutlich wird, können den Literaturzitaten [14] und [143] entnommen werden. Die plasma-elektrochemischen Experimente dienen der Erzeugung von Kupfernanopartikeln, wobei aus der Cu/[BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$ -Lösung Nanopartikel mit einer Partikelgröße von  $\sim 20$  nm und aus der Cu/[EMIm] $\text{Tf}_2\text{N}$ -Lösung Partikel mit Durchmesser von  $\sim 10$  nm hergestellt werden konnten [143].

Eine noch unzureichend beantwortete Frage ist, welche Wechselwirkungen zwischen Plasma und Ionischer Flüssigkeit stattfinden. Baba et al. beschreiben beispielsweise eine starke Gelbverfärbung von reinem [BMIm] $\text{BF}_4$  während des Einwirkens von Plasma-Ionen, die eine Energie von 200 eV besitzen, wobei eine solche Verfärbung nicht mit

IL	N 1s (2)	C 1s (11)	F 1s (6)	O 1s (4)	S 2s (2)	Cu 2p
[BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$	2,0	12,0	5,3	3,5	2,2	-
[BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$ + Cu + Plasma	2,0	12,1	5,4	3,6	2,0	-

**Tabelle 6.2.:** Experimentell bestimmte Elementzusammensetzung von kupferhaltigem [BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$  nach Plasmabehandlung im Vergleich mit reinem [BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$ . Die Elementzusammensetzung ist auf die Anzahl der Atome eines Ionenpaars bezogen. Die nominellen Werte sind in Klammern angegeben.



### 6.3 Einfluss von Plasmabehandlung auf Ionische Flüssigkeiten

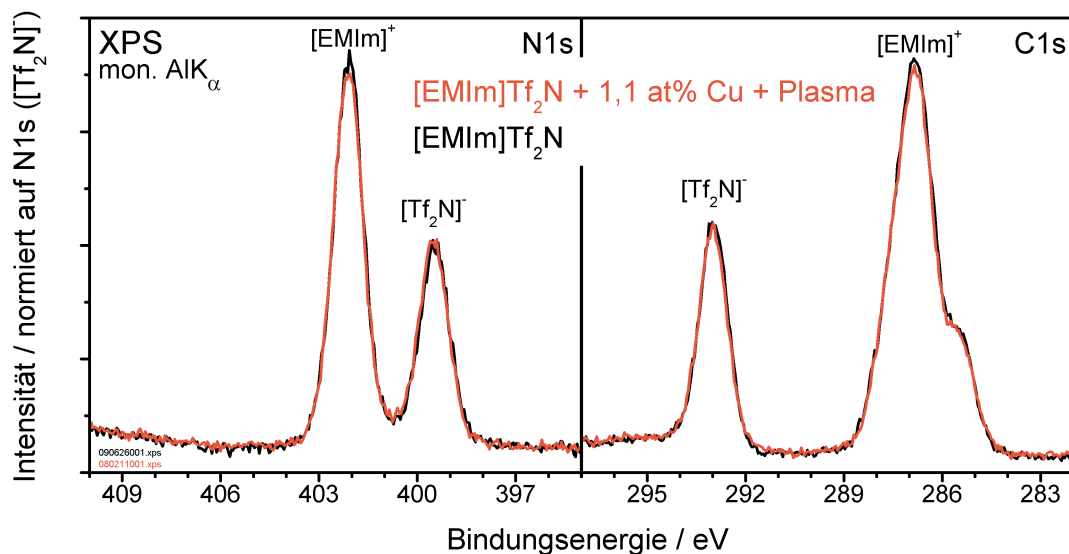
Probe	F	O	N		C		S	Cu
			[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	[EMIm] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N (schwarz)	23,5	15,9	13,0		38,5		9,1	-
			8,3	4,7	28,9	9,6		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 1,1 at% Cu + Plasma	23,4	16,8	12,5		37,2		9,1	1,1
			8,1	4,4	27,3	9,9		
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N + 1.3 at% Cu	23,4	20,4	11,7		33,7		9,6	1,3
			6,7	5,0	24,2	9,5		

**Tabelle 6.3.:** Elementzusammensetzung von reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N. Die Zusammensetzung ist in at% angegeben.

Plasma-Ionen einer Energie von 20 eV beobachtet werden konnte [167]. Xie et al. beobachteten in einer Studie zur Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten, dass während der Einwirkung einer Gasentladung die Struktur von Ionischen Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ion stabil gegenüber dem verwendeten Plasma ist [168]. Bei Zugabe von HAuCl<sub>4</sub> und PdCl<sub>2</sub> zur Ionischen Flüssigkeit [BMIm]BF<sub>4</sub> verfärbten sich diese ebenfalls während des Plasmaexperiments dunkel. Die Farbveränderung ist wahrscheinlich auf die Bildung von Gold- und Palladiumnanopartikeln zurückzuführen. Daneben wurde in einer Studie zur Synthese von Kupfernanopartikeln aus in [BMIm]DCA gelösten CuCl bzw. CuCl<sub>2</sub> Salzen während des plasma-elektrochemischen Prozesses eine starke Reaktion mit Gasentwicklung beobachtet [144]. Reines [BMIm]DCA und [BMP]Tf<sub>2</sub>N zeigten dagegen keine Gasentwicklung bei den gleichen Experimenten, wobei für beide Ionischen Flüssigkeiten eine Farbveränderung beobachtet wurde.

XPS Untersuchungen wurden an den plasmabehandelten, kupferhaltigen Ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [BMP]Tf<sub>2</sub>N durchgeführt, um so Hinweise auf die Wechselwirkung zwischen Plasma und Ionischer Flüssigkeit zu erhalten. Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wurden die Übersichtsspektren von [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [BMP]Tf<sub>2</sub>N aufgenommen und aus den Flächenverhältnissen der F 1s, O 1s, C 1s, N 1s und S 2s Kernniveauspektren die Elementzusammensetzung, die in den Tabellen 6.2 und 6.3 zusammengestellt ist, berechnet. Für beide kupferhaltigen, plasmabehandelten Ionischen Flüssigkeiten wurden keine Verunreinigungen detektiert.

Für die plasmabehandelte [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe konnte kein Kupfer nachgewiesen werden. Die detektierte Stöchiometrie ist in guter Übereinstimmung mit der nominell erwarteten sowie der für das reine [BMP]Tf<sub>2</sub>N ermittelten Elementzusammensetzung (siehe Tabelle 6.2). Weiterhin zeigen die Kernniveauspektren der kupferhaltigen, plasmabehandelten [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe keinerlei Veränderungen zu den Kernniveauspektren

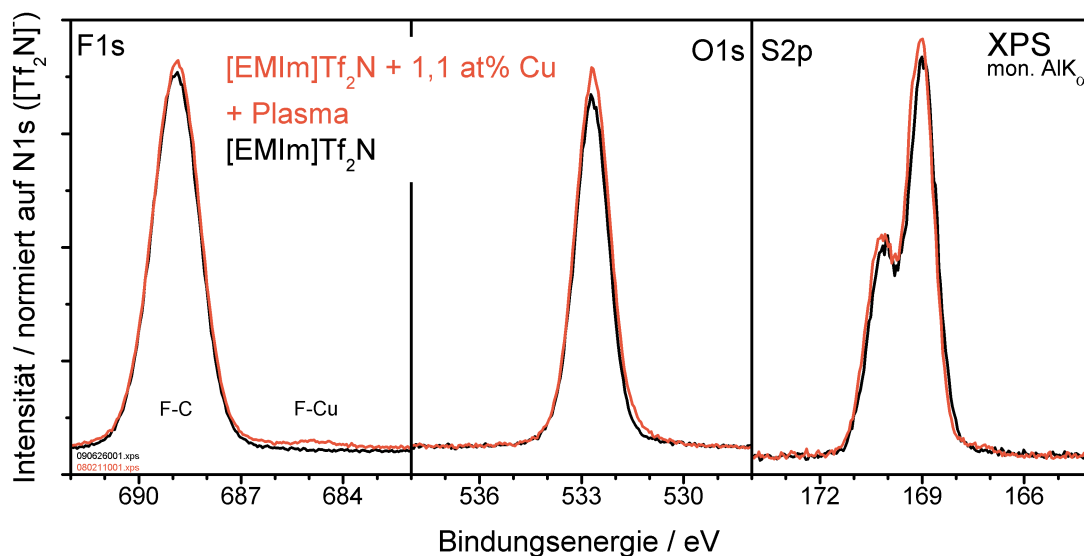


**Abbildung 6.11.:** N1s und C1s Spektren von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (rot) sowie reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz).

der reinen [BMP]Tf<sub>2</sub>N Probe, die in Abschnitt 4.4 diskutiert wurden. Für [BMP]Tf<sub>2</sub>N kann mit XPS keinerlei Veränderung in der chemischen Zusammensetzung als auch in der chemischen Umgebung der Probe nach Plasmabehandlung nachgewiesen werden.

Analog zu den in Abschnitt 5.1 vorgestellten Ergebnissen des kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, konnte auch für das plasmabehandelte [EMIm]Tf<sub>2</sub>N nur eine inhomogene Kupferverteilung an der Oberfläche beobachtet werden. Dies äußerte sich darin, dass das Kupfersignal nur an speziellen Messpositionen detektierbar war. In der plasmabehandelten [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe konnte eine Kupferkonzentration von 1,1 at% nachgewiesen werden. Die Tabelle 6.3 zeigt die Elementverteilung der plasmabehandelten, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe im Vergleich mit reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N<sup>1</sup>. Prinzipiell ähnelt die detektierte Elementzusammensetzung der plasmabehandelten, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe stark der reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe, wobei Unterschiede der einzelnen Elemente weniger als 1,5 at% betragen. Außer Sauerstoff und natürlicherweise Kupfer ist der Anteil aller Elemente im Vergleich zu der reinen IL reduziert. Dies ist ebenfalls bei der kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe der Fall. Es wurde bereits in Abschnitt 5.1 festgestellt, dass der Sauerstoffanteil mit steigender Kupferkonzentration zunimmt.

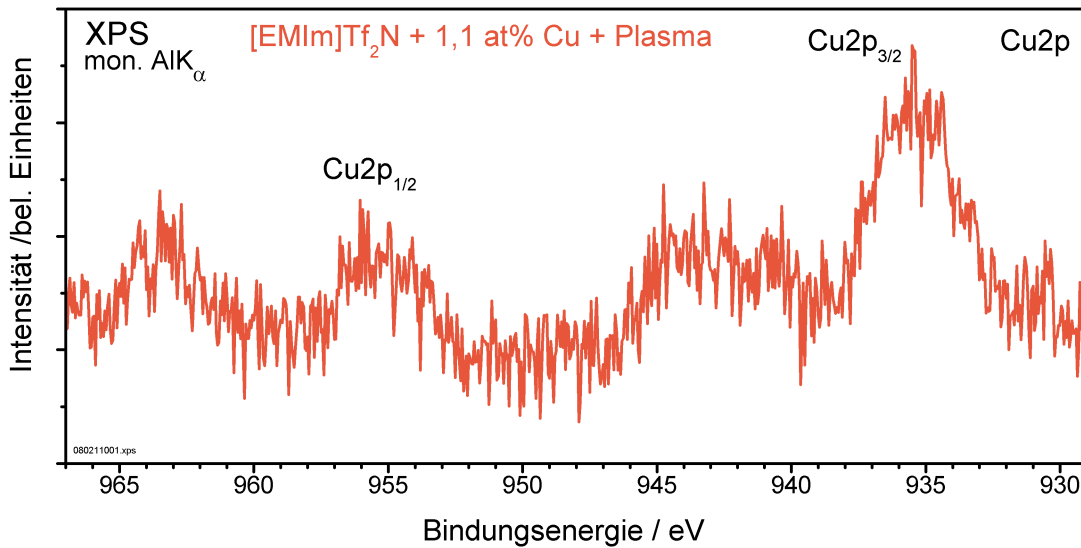
<sup>1</sup>Zum Vergleich wurde eine Messung aus der Serie der kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben (siehe Abschnitt 5.1) ausgesucht, bei der eine ähnliche Kupferkonzentration detektiert wurde.



**Abbildung 6.12.:** F 1s, O 1s und S 2p Spektren von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (rot) sowie reinem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (schwarz).

Eine genaue Betrachtung der Kernniveauspektren soll helfen, den Ursprung möglicher Veränderungen der Ionischen Flüssigkeit durch die Plasmabehandlung zu ermitteln. Die N 1s und C 1s Kernniveauspektren des plasmabehandelten, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N sind in Abbildung 6.11 im Vergleich zum reinen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N gezeigt. Alle gezeigten Spektren sind zur Ladungskorrektur auf die Bindungsenergie der N 1s ([EMIm]<sup>+</sup>) Struktur geschoben [98] und die Intensität ist auf die N 1s ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>) Komponente normiert. Die N 1s und C 1s Kernniveauspektren ähneln sich stark. Auch das Kation/Anion-Verhältnis, das aus der Peakfläche der beiden N 1s Komponenten ermittelt wurde, ist für beide Proben mit 1,8:1 nahe am theoretisch erwarteten Wert von 2:1.

Zieht man jedoch die ausschließlich vom Anion verursachten F 1s, O 1s und S 2p Kernniveauspektren (siehe Abbildung 6.12) mit in die Betrachtung ein, erkennt man deutliche Unterschiede zwischen der reinen Ionischen Flüssigkeit und der kupferhaltigen, plasmabehandelten Probe. Zunächst zeigen alle Strukturen eine erhöhte Intensität, obwohl die Normierung der Intensität auf einer Komponente des Anions basiert. Eine Erhöhung der Intensität dieser Strukturen ist auch bei den kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Proben nachweisbar (siehe Abbildung 5.4). Weiterhin besitzt der F 1s Zustand bei 685 eV eine neue Komponente, die analog zum kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N den F–Cu Bindungen zugeordnet werden kann. Das O 1s Kernniveau weist auf der Seite niedri-



**Abbildung 6.13.:** Cu 2p Kernniveauspektrum von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N.

gerer Bindungsenergie ( $\sim 531,5$  eV) eine leichte Schulter auf, die vergleichbar mit den Beobachtungen beim kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N (siehe Abbildung 5.4) ist.

Um weitere Hinweise zu erhalten, ob die Plasmabehandlung oder aber das in der Probe enthaltene Kupfer für die detektierten Veränderungen verantwortlich ist, wird im Folgenden das Cu 2p Kernniveauspektrum der kupferhaltigen, plasmabehandelten [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe genauer analysiert. Das Cu 2p Spektrum ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Die vier Strukturen des Spektrums können den Cu 2p<sub>1/2</sub> und Cu 2p<sub>3/2</sub> bei  $\sim 955$  eV und  $\sim 935$  eV und den zugehörigen Shake-up Strukturen bei  $\sim 963$  eV und  $\sim 943$  eV zugeordnet werden. Es befinden sich somit wiederum Cu<sup>2+</sup> Ionen in der Probe. Die generelle Struktur des Spektrums ist in guter Übereinstimmung mit dem Cu 2p Spektrum der kupferhaltigen [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Probe (siehe Abbildung 5.2). Für eine Oxidation der während der Plasmabehandlung gebildeten Nanopartikel oder der noch nicht vollständig umgesetzten Kupferionen während der Lagerung und des Transports unter atmosphärischen Bedingungen spricht einerseits die Präsenz der Cu<sup>2+</sup> Ionen und andererseits auch die erhöhte Sauerstoffintensität. Ebenfalls ist eine verstärkte Wechselwirkung der Kupferspezies mit dem Anion beobachtbar.

Zusammenfassend kann kein eindeutiger Einfluss der Plasmabehandlung auf die chemische Zusammensetzung als auch auf die Bindungsverhältnisse in den betrachteten Ionischen Flüssigkeiten [BMP]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]Tf<sub>2</sub>N mittels XPS festgestellt

werden. Für [BMP]Tf<sub>2</sub>N konnten keinerlei Veränderungen in den Kernniveauspektren nach der Plasmabehandlung detektiert werden. Die für [EMIm]Tf<sub>2</sub>N beobachteten Veränderungen können nicht eindeutig dem Einfluss des Plasmas zugeordnet werden. Vielmehr spricht vieles dafür, dass die Präsenz der Kupferspezies an der Oberfläche für die beobachteten Veränderungen der Kernniveauspektren verantwortlich sind. Die hier durchgeführte Plasmabehandlung hat auch auf das Kation/Anion-Verhältnis keinen Einfluss. Generell kann jedoch die Plasmabehandlung als Ursache für die beobachteten Veränderungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Weitere Studien zur Untersuchung der Wechselwirkung von Plasma und auch Elektronen mit Ionischen Flüssigkeiten sind notwendig, um die stattfindenden Prozesse besser zu verstehen und so das Potential von Plasmaanwendungen zur Materialsynthese vollständig ausschöpfen zu können.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächeneigenschaften ausgewählter Ionischer Flüssigkeiten, deren Wechselwirkung mit unterschiedlichen Kupferspezies sowie der Einfluss von Röntgenstrahlung und Plasmabehandlung untersucht. Hierbei kamen vor allem die elektronenspektroskopischen Methoden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und Metastable Induced Electron Spectroscopy zum Einsatz. Durch die Bestimmung der elektronischen und chemischen Struktur mit diesen unterschiedlich oberflächensensitiven Messmethoden, deren Nutzung nur unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) möglich ist, konnten Aussagen zu Volumen- und Oberflächeneigenschaften getroffen werden.

Zunächst wurde eine Reihe Ionischer Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen betrachtet, wobei ausgehend vom Chlorion und dem komplexeren  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion eine einfache Strukturänderung durch Variation der Alkylkette ( $X = \text{Ethyl, Butyl, Hexyl und Octyl}$ ) des  $[\text{XMIm}]^+$  Kations untersucht wurde. Winkelabhängige XPS Untersuchungen an  $[\text{XMIm}]\text{Cl}$  weisen, in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur, auf eine bevorzugte Ausrichtung der Alkylketten in Richtung Vakuum hin. Beim  $[\text{XMIm}]\text{Cl}$  Valenzband tragen sowohl Kation als auch Anion signifikant zum Spektrum bei. Durch den Vergleich mit Berechnungen konnte jedoch eine immer stärkere Abschirmung des Chlorions mit wachsender Alkylkettenlänge nachgewiesen werden, die darin gipfelt, dass das MIES Spektrum, als oberflächensensitivste Methode, von  $[\text{OMIm}]\text{Cl}$  keinerlei Beiträge des Chlorions zeigt. Dies stellt einen Kontrast zum komplexeren  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Anion dar, wo auch in den MIES Spektren der langkettigen ILs immer noch Beiträge des Anions sichtbar sind. Auch die Valenzbandspektren von Ionischen Flüssigkeiten mit substituiertem Imidazolium-Ion und variierendem Anion ( $[\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{TfO}]^-$  und  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) weisen sowohl Beiträge des Anions als auch des Kations im oberflächennahen Bereich auf. Generell führt dies zur Vermutung, dass sich sowohl Kation als auch Anion in der obersten Lage der Ionischen Flüssigkeit befinden, wobei die Alkylkette in Richtung Vakuum zeigt. Literaturdaten besagen, dass mit wachsender Alkylkette immer mehr vom Anion abgeschirmt wird, wobei hier kleinere Anio-

nen stärker bedeckt werden als größere. Aus der Ähnlichkeit der Valenzbandspektren der Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  Ion und unterschiedlichen Kationen ( $[\text{BMP}]^+$ ,  $[\text{1E23MIm}]^+$ ,  $[\text{BMIm}]^+$  und  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]^+$ ) kann man deutlich erkennen, wie das Anion die Valenzbandspektren dieser Ionischen Flüssigkeiten dominiert. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Ionischen Flüssigkeiten weist die IL  $[\text{Me}(\text{EG})_2\text{MIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  keine Anreicherung der Seitenkette an der Oberfläche auf, sondern eine identische Zusammensetzung im Volumen- und Oberflächenbereich, was auch in Einklang mit Literaturdaten steht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Kupferspezies mit unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten untersucht. Hierzu wurden zum einen Kupferionen ( $\text{Cu}^{1+}$ ) elektrochemisch in die Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  eingebracht, zum anderen metallische Kupferspezies auf  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  aufgedampft und Kupfersalze ( $\text{CuCl}$  und  $\text{CuCl}_2$ ) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}]\text{DCA}$  gelöst. Es standen somit Systeme aus metallischem Kupfer,  $\text{Cu}^{1+}$  und/oder  $\text{Cu}^{2+}$  und Ionischer Flüssigkeit zur Verfügung. Nachdem bei den Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  und  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  eine Umwandlung der gelösten  $\text{Cu}^{1+}$  Ionen in  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen nachgewiesen werden konnte, ist metallisches Kupfer in  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  stabil und die  $\text{Cu}^{1+}$  Ionen in  $[\text{BMIm}]\text{DCA}$  ändern ihren Oxidationszustand auch nicht bei Kontakt mit atmosphärischen Bedingungen. Prinzipiell ist die Kupferverteilung an der Oberfläche eher inhomogen und deutet auf eine Aggregation der detektierten Kupferspezies hin. Die elektrochemisch gelösten Kupferspezies reichern sich im oberflächennahen Bereich derart stark an, dass sogar eine Verdrängung des Kations aus dem oberflächennahen Bereich beobachtet wurde. Das elektrochemisch gelöste  $\text{Cu}^{1+}$  ändert jedoch nach Lagerung und Transport unter Umgebungsbedingungen den Oxidationszustand in  $\text{Cu}^{2+}$ , wobei ein deutlich erhöhtes Sauerstoffsignal auf die Bildung von Kupferoxidspezies hindeutet. In  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  ist diese Umwandlung jedoch in der UHV-Kammer und während Bestrahlung mit Röntgenlicht zumindest teilweise umkehrbar. Weiterhin wechselwirken die elektrochemisch gelösten Kupferspezies stark mit den Anionen der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.  $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$  zeigt keinen Einfluss auf den Oxidationszustand von metallisch aufgedampftem Kupfer. In der für Verunreinigungen empfindlichen Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}]\text{DCA}$  konnte keine Oberflächenanreicherung der gelösten Kupferspezies nachgewiesen werden. Die detektierte Kupferkonzentration ist geringer als erwartet und hat keinen Einfluss auf das Kation/Anion-Verhältnis. Kupfer kann in  $[\text{BMIM}]\text{DCA}$  sowohl als  $\text{Cu}^{1+}$  als auch  $\text{Cu}^{2+}$  eingebracht werden.



Im letzten Teil dieser Arbeit wurde einerseits der Einfluss von Röntgenstrahlung, wie sie typischerweise in XPS Experimenten zum Einsatz kommt, und andererseits der Einfluss von Plasmabehandlung, wie sie zur Synthese von Nanopartikeln angewandt wird, auf Ionische Flüssigkeiten untersucht. Die Bestrahlung der Ionischen Flüssigkeit [EMIm]Tf<sub>2</sub>N, die als Modellsubstanz detailliert betrachtet wurde, mit monochromatischer AlK $\alpha$  Strahlung führt auch nach intensivem Strahlungseintrag über einen langen Zeitraum zu vernachlässigbaren Degradationseffekten. Dagegen zeigt die Bestrahlung mit der nicht monochromatisierten AlK $\alpha$  Quelle, die einen 1,3-fach höheren Photonenfluss besitzt, schon nach wenigen Stunden Bestrahlung starke Degradationseffekte. Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass die Elektronen, die bei Nutzung der nicht monochromatischen Röntgenquelle zusätzlich generiert werden, die Degradation der Ionischen Flüssigkeit stark beeinflussen. Prinzipiell scheint das [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> Anion stärker von Degradation betroffen zu sein, als das Imidazolium-Kation. Aber auch das Kation von Ionischen Flüssigkeiten mit substituiertem Imidazolium-Ion zeigt Veränderungen während der Bestrahlung mit monochromatisiertem Röntgenlicht. Jedoch scheint das Anion einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der IL gegenüber Röntgenstrahlung zu haben. So bilden [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> und [TfO]<sup>-</sup> Anionen mit substituierten Imidazolium-Kationen gegenüber der monochromatisierten Röntgenstrahlung relativ stabile Ionische Flüssigkeiten, wohingegen [BMIm]BF<sub>4</sub> und [EMIm]FAP stark degradierende Ionische Flüssigkeiten sind. Ein Druckanstieg in der UHV-Kammer während des XPS Experiments ist ein guter Indikator für Degradation, wobei die desorbierenden Spezies mithilfe von QMS identifiziert werden können. Für Ionische Flüssigkeiten mit substituierten Imidazolium-Ionen ist das Zeitfenster, in dem zuverlässige Messungen mit monochromatisierter Röntgenstrahlung durchgeführt werden können, deutlich größer als bei Nutzung der nicht monochromatisierten Röntgenquelle. Prinzipiell muss aber bei jeder neu zu untersuchenden Ionischen Flüssigkeit sorgfältig auf Anzeichen von Degradation geachtet werden.

Die untersuchte Plasmabehandlung führte bei kupferhaltigen [BMP]Tf<sub>2</sub>N zu keinen chemischen Veränderungen, die mittels XPS detektiert werden konnten. Die bei kupferhaltigem [EMIm]Tf<sub>2</sub>N beobachteten geringen Veränderungen können nicht eindeutig auf die Plasmabehandlung zurückgeführt werden. Vielmehr scheint die Präsenz der Kupferspezies an der Oberfläche für die leichten Modifikationen in der Zusammensetzung verantwortlich zu sein. Um die Beeinflussung der Ionischen Flüssigkeiten durch das Plasma auszuschließen, sind jedoch weitere Studien notwendig.

Zur Ergänzung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente stellt gerade bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung von Kupferspezies mit Ionischen Flüssigkeiten die Nutzung von ortsaufgelöstem XPS einen vielversprechenden Ansatzpunkt dar, um einerseits die mögliche Aggregation der Kupferspezies genauer zu beleuchten und andererseits genaueren Einblick in die Wechselwirkung der Kupferspezies mit den Kationen und Anionen der Ionischen Flüssigkeit zu erhalten. Weiterhin wäre es in diesem Bereich wünschenswert, die Probenpräparation und den Probentransfer, gerade von den elektrochemisch gelösten Kupferspezies, unter Inertgas zu realisieren, um so den Einfluss der Umgebung auf die stattfindenden Wechselwirkungen auszuschließen.

Neben der Wechselwirkung von Kupferspezies mit Ionischen Flüssigkeiten ist auch die Interaktion mit anderen Metallspezies wie beispielsweise Tantal- und Niobverbindungen oder aber Halbleitern wie Germanium mit Ionischen Flüssigkeiten für viele technische Anwendungen von großer Bedeutung. Die Abscheidung von Tantal, Niob und Germanium aus Ionischen Flüssigkeiten wurde bereits erfolgreich realisiert [169–171]. Erste XPS Untersuchungen zur Wechselwirkung von Germanium mit den Ionischen Flüssigkeiten [EMIm]Tf<sub>2</sub>N und [EMIm]FAP sowie von Tantalfluorid bzw. Niobfluorid mit [PMIm]Tf<sub>2</sub>N bzw. [BMP]Tf<sub>2</sub>N wurden bereits durchgeführt [170]. Eine kontinuierliche Erweiterung der hier durchgeführten Untersuchungen auf für potentielle Anwendungen interessante Materialsysteme liefert sicher einen wichtigen Beitrag, um einen tieferen Einblick in die zugrundeliegenden Wechselwirkungsmechanismen zu erlangen.

Weiterhin stellt die Charakterisierung der chemischen und elektronischen Eigenschaften von neuen Ionischen Flüssigkeiten, wobei hier der Fokus vorrangig auf bisher nicht mittels Elektronenspektroskopie untersuchten Kationen, Anionen oder neuer funktionalisierter ILs gelegt werden sollte, einen reizvollen Arbeitsschwerpunkt dar. Zahlreiche Erkenntnisse zu den Oberflächeneigenschaften können erwartet werden.

## Anhang A.

# Abkürzungen von Ionischen Flüssigkeiten

### Ionische Flüssigkeiten

[1E23MIm] Tf <sub>2</sub> N	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[BmIm]BF <sub>4</sub>	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate
[BmIm]Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[BmIm]DCA	1-Butyl-3-methylimidazoliumdicyanamide
[BmIm]PF <sub>6</sub>	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
[BmIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[BmIm]TfO	1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethansulfonat
[BMP]Tf <sub>2</sub> N	1-Methyl-1-butylpyrrolidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[C <sub>1</sub> Py]Cl	1-Methylpyridiniumchlorid
ECOENG™212	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat
[EMIm]Cl	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
[EMIm]EtSO <sub>4</sub>	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat
[EMIm]FAP	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide

[HMIm]Cl	1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid
[HMIm]FAP	1-Hexyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphat
[HMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Hexyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[N <sub>2111</sub> ]Cl	Monoethyl-trimethylammoniumchlorid
[Me(EG) <sub>2</sub> MIm] Tf <sub>2</sub> N	1-Methyldiethylenglycol-3-methyl-imidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[MMIm]Cl	1-Methyl-3-methylimidazoliumchlorid
[MMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Methyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[OMIm]Cl	1-Octyl-3-methylimidazoliumchlorid
[OMIm]PF <sub>6</sub>	1-Octyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
[OMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Methyl-3-octylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[PMIm]Cl	1-Propyl-3-methylimidazoliumchlorid
[XMIIm]Cl	1-Alkyl-3-methylimidazoliumchlorid
[XMIIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide

### Kationen

[BMIm] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
[BMP] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[EMIm] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[EMP] <sup>+</sup>	1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium
[HMIm] <sup>+</sup>	1-Hexyl-3-methylimidazolium
[N <sub>ijkl</sub> ] <sup>+</sup>	Tetraalkylammonium
[OMIm] <sup>+</sup>	1-Octyl-3-methylimidazolium
[P <sub>ijkl</sub> ] <sup>+</sup>	Tetraalkylphosphonium
[PMIm] <sup>+</sup>	1-Propyl-3-methylimidazolium
[PMP] <sup>+</sup>	1-Propyl-1-methylpyrrolidinium
[RR'P] <sup>+</sup>	Dialkylpyrrolidinium
[XMIIm] <sup>+</sup>	1-Alkyl-3-Methylimidazolium

**Anionen**

$[\text{BF}_4]^-$	Tetrafluoroborat
$[\text{Br}]^-$	Bromion
$[\text{Cl}]^-$	Chlorion
$[\text{DCA}]^-$	Dicyanamid
$[\text{FAP}]^-$	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	Bis(trifluoromethyl)sulfonylimid
$[\text{TfO}]^-$	Trifluoromethansulfonat
$[\text{PF}_6]^-$	Hexafluorophosphat

## Anhang B.

# Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie durch quantitative XPS Analyse

Basierend auf der bereits im Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Gleichung 2.2, zur Intensität eines elektronischen Zustandes  $i$ , die am Detektor des Analysators registriert wird, kann die Berechnung der chemischen Zusammensetzung einer Probe aus den Photoemissionsspektren ermittelt werden. Die Intensität eines elektronischen Zustandes wird aus dem Flächeninhalt einer charakteristischen Photoelektronenemissionslinie (z.B. C 1s bei Kohlenstoff, S 2s bei Schwefel oder Cu 2p bei Kupfer) bestimmt. Hierzu muss zunächst ein entsprechender Untergrundabzug vorgenommen werden. In dieser Arbeit wurde eine Untergrundberechnung nach Shirley durchgeführt.

Im Folgenden werden Näherungen vorgestellt, die bei den hier durchgeführten Untersuchungen angewandt werden können und das Berechnungsverfahren stark vereinfachen.

- Die laterale Intensitätsverteilung des einfallenden Röntgenstrahls  $J_0$  kann unter der Annahme, dass die Probe gleichmäßig ausgeleuchtet wird, als konstant angesehen werden.
- Die Transmission des Analysators  $T(E_i)$  ist abhängig vom Analysatortyp und der kinetischen Energie der Photoelektronen. Für den hier genutzten hemisphärischen Halbkugelanalysator, der bei konstanter Passenergie betrieben wird, ist  $T(E_i) \sim \frac{1}{E_i}$ .
- Die Detektionseffizienz  $D(E_i)$  des Spektrometers ist bei Aufnahme der relevanten Kernniveauspektren mit gleicher Passenergie konstant für alle Zustände  $i$ .

- Die mittlere inelastische freie Weglänge  $\lambda_m$  ist im relevanten Energiebereich in erster Näherung proportional zur Wurzel aus der kinetischen Energie der Photoelektronen ( $\lambda_m \sim \sqrt{E_i}$ ).
- Die Winkelabhängigkeit der Emission der Photoelektronen  $L_i$  (siehe Gleichung 2.3) hängt neben dem Winkel-Asymmetrie-Parameter  $\beta_i$  auch vom Winkel  $\gamma$  zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Analysatoröffnung ab.  $\gamma$  beträgt bei Nutzung der monochromatisierten Röntgenquelle in der vorliegenden Arbeit  $80^\circ$ .  $\beta_i$  ist eine vom betrachteten elektronischen Zustand abhängige Konstante, die jeweils aus dem Literaturzitat [86] entnommen wurde.
- Der Photoionisationswirkungsquerschnitt  $\sigma_i(\hbar\omega)$  des Elements  $i$  bei einer Photonenenergie  $\hbar\omega = 1486,7 \text{ eV}$  wurde ebenfalls aus dem Literaturzitat [86] entnommen.
- Eine wesentliche Voraussetzung des hier skizzierten Berechnungsverfahrens ist, dass es sich bei der untersuchten Probe um eine homogene Schicht handelt, mit einer über den analysierten Bereich gleichbleibenden Zusammensetzung [172]. Die Verteilung des Elementes  $i$  wird somit  $N_i(z) = N_i = \text{const.}$

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Elemente innerhalb des untersuchten Probenbereichs ist die Intensität des Elements  $i$  somit

$$I_i = C \cdot \frac{N_i \cdot \sigma_i(\hbar\omega) \cdot L_i(\gamma)}{\sqrt{E_i}} \quad (\text{B.1})$$

Die Konzentration des Elements  $i$  in der Probe hängt neben den elementspezifischen Faktoren ( $\sigma_i(\hbar\omega)$ ,  $L_i(\gamma)$ ) in erster Näherung von der kinetischen Energie der betrachteten Photoelektronen  $E_i$  und direkt von der Intensität der Photoelektronenlinie des Elements  $i$  ab:

$$N_i = C \cdot \frac{I_i \cdot \sqrt{E_i}}{\sigma_i(\hbar\omega) \cdot L_i(\gamma)} \quad (\text{B.2})$$

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde die Intensität der Photoelektronenlinien der einzelnen Elemente zur Gesamtintensität aller vorkommenden Elemente ins Verhältnis gesetzt. Und für die atomare Konzentration eines Elements  $C_i$  folgt:

$$C_i(\text{at}\%) = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \cdot 100\% \quad (\text{B.3})$$

## Anhang C.

# Herkunft der Ionischen Flüssigkeiten

Abkürzung	Ionische Flüssigkeit	Bezugsquelle	Abschnitt
[EMIm]Cl	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	Prof. P. Wasserscheid, FAU <sup>1</sup>	4.1
[BMIm]Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	Prof. P. Wasserscheid, FAU	4.1, 4.3, 6.2
[HMIm]Cl	1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid	Prof. P. Wasserscheid, FAU	4.1, 6.2
[OMIm]Cl	1-Methyl-3-octylimidazoliumchlorid	Prof. P. Wasserscheid, FAU	4.1, 6.2
[EMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.2, 5.1, 5.3, 6.1, 6.3
[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.2, 4.3, 4.4
[HMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.2
[OMIm]Tf <sub>2</sub> N	1-Methyl-3-octylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.2
[BMIm]DCA	1-Butyl-3-methylimidazoliumdicyanamide	Prof. F. Endres, TU Clausthal	4.3, 5.4



## C Herkunft der Ionischen Flüssigkeiten

---

[BMIm]BF <sub>4</sub>	1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate	Io-Li-Tec	4.3,6.2
[BMIm]TfO	1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluoromethansulfonat	Referenzprobe SPP 1191	4.3, 6.2
[EMIm]FAP	1-Ethyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat	Referenzprobe SPP 1191	4.3, 6.2
[HMIm]FAP	1-Hexyl-3-methylimidazolium-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat	Merck	4.3
[1E23MIm] Tf <sub>2</sub> N	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.4
[Me(EG) <sub>2</sub> MIm] Tf <sub>2</sub> N	1-Methyldiethylenglycol-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Prof. P. Wasserscheid, FAU	4.4
[BMP]Tf <sub>2</sub> N	1-Methyl-1-butylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Io-Li-Tec	4.4, 5.2, 6.3

---

<sup>1</sup> Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

## Anhang D.

# Abkürzungen und Symbole

$\alpha$	Akzeptanzwinkel
$\beta$	Winkel-Asymmetrie-Parameter
$\gamma$	Winkel zwischen einfallender Strahlung und Analysatorachse
$\delta$	Winkel zwischen Photonen und Oberflächennormale
$\theta$	Winkel zwischen Oberflächennormale und Analysator
$\lambda$	Mittlere freie Weglänge (engl. IMFP - Inelastic Mean Free Path)
$\sigma_i$	Photoionisationswirkungsquerschnitt des Elements i
$\phi$	Austrittsarbeit
$\hbar\omega$	Photonenenergie
at %	Atomprozent
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
ARXPS	winkelaufgelöste Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ASF	atomarer Sensitivitätsfaktor
CHA	hemisphärischer Elektronenenergieanalysator (engl. Concentric Hemispherical Analyzer)
$D(E_i)$	Detektionseffizienz des Spektrometers
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte (engl. Density of States)
$E_{Bin}$	Bindungsenergie
$E_F$	Fermienergie
$E_{kin}$	kinetische Energie
$E_P$	Passenergie
$E_{vac}$	Energie des Vakuumniveaus

FWHM	Halbwertsbreite (engl. Full Width at Half Maximum)
He*	metastabiles Helium
HRBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. RBS - Rutherford Backscattering Spectrometry)
HREELS	hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)
I(z)	Intensität
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. Ionic Liquid)
IP	Ionisierungspotential
J <sub>0</sub>	Primärphotonenfluss
L <sub>i</sub>	Winkelabhängigkeit der Emission der Photoelektronen
LBM	Leitungsbandminimum
LEED	Beugung langsamer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction)
N <sub>i</sub>	Verteilung des Elements i im untersuchten Materialbereich
NICISS	Ionenstreuspektroskopie (engl. Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)
pDOS	Zustandsdichte einzelner Atome oder Atomgruppen (engl. partial Density of States)
PEEM	Photoelektronenemissionsmikroskopie
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition)
QMS	Quadrupolmassenspektrometrie
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (engl. Reflection High Energy Electron Diffraction)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy)
SFG	Summenfrequenzspektroskopie (engl. Sum Frequency Generation Spectroscopy)
T(E <sub>i</sub> )	Transmissionsfunktion des Analysators
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
z	Probtiefe



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Struktur, Name und Abkürzung ausgewählter Kationen und Anionen. . . . .	4
2.2. Prinzip der Photoelektronenemission . . . . .	11
2.3. Mittlere inelastische freie Weglänge in Abhängigkeit von $E_{kin}$ . . . . .	13
2.4. Wechselwirkungsprozesse zwischen $He^*$ und der Oberfläche . . . . .	19
3.1. Wachstums- und Oberflächenanalytikmodul . . . . .	24
3.2. MIES-Apparatur . . . . .	25
3.3. Prinzipskizze einer monochromatisierten Röntgenquelle . . . . .	27
3.4. Schematischer Aufbau der MIES-Quelle . . . . .	29
3.5. Aufbau eines hemisphärischen Elektronenenergieanalysators . . . . .	31
4.1. XPS Übersichtsspektren von $[XMIm]Cl$ . . . . .	36
4.2. C 1s Kernniveauspektrum am Beispiel von $[OMIm]Cl$ . . . . .	39
4.3. N 1s, C 1s und Cl 2p Kernniveauspektren von $[XMIm]Cl$ . . . . .	42
4.4. Valenzbandspektren von $[XMIm]Cl$ . . . . .	45
4.5. DOS und pDOS von $[OMIm]Cl$ . . . . .	46
4.6. MIES Valenzband von $[OMIm]Cl$ und $[EMIm]Cl$ . . . . .	47
4.7. XPS Übersichtsspektren von $[XMIm]Tf_2N$ . . . . .	50
4.8. N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von $[XMIm]Tf_2N$ . . . . .	52
4.9. Valenzbandspektren von $[XMIm]Tf_2N$ . . . . .	54
4.10. N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von $[XMIm]A$ . . . . .	64
4.11. XPS und UPS He II Valenzbandspektren von $[XMIm]A$ . . . . .	69
4.12. N 1s, C 1s und F 1s Kernniveauspektren von $[X]Tf_2N$ . . . . .	73
4.13. XPS und UPS He II Valenzbandspektren von $[X]Tf_2N$ . . . . .	76
4.14. Valenzbandspektren von $[Me(EG)_2MIm]Tf_2N$ . . . . .	78
5.1. Übersichtsspektren von $[EMIm]Tf_2N$ und kupferhaltigem $[EMIm]Tf_2N$ . . . . .	81
5.2. Cu 2p von Kupfer, oxidiertem Kupfer, Kupferoxid und kupferhaltigem $[EMIm]Tf_2N$ . . . . .	83

---

5.3.	N 1s und C 1s Spektren von reinem und kupferhaltigem [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . . .	84
5.4.	O 1s und F 1s Spektren von reinem und kupferhaltigem [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . . .	85
5.5.	Übersichtsspektren von reinem und kupferhaltigem [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	88
5.6.	Cu 2p Spektren von kupferhaltigem [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	90
5.7.	N 1s und C 1s von reinem und kupferhaltigem [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	91
5.8.	F 1s, O 1s und S 2p von reinem und kupferhaltigem [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	92
5.9.	Übersichtsspektren von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N und [EMIm]Tf <sub>2</sub> N+Cu (aufgedampft)	94
5.10.	N 1s, C 1s und O 1s von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N und [EMIm]Tf <sub>2</sub> N + Cu (aufgedampft)	96
5.11.	Cu 2p von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N + Cu (aufgedampft) . . . . .	97
5.12.	Übersichtsspektren von [BMIm]DCA mit gelösten Kupfersalzen . . . . .	99
5.13.	N 1s, C 1s und O 1s von [BMIm]DCA mit gelösten Kupfersalzen . . . . .	100
5.14.	Cu 2p von [BMIm]DCA mit gelösten Kupfersalzen . . . . .	101
6.1.	Gaszusammensetzung während Bestrahlung von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N mit Röntgenlicht . . . . .	106
6.2.	Fotografien von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N nach Bestrahlung mit Röntgenlicht . . . . .	107
6.3.	C 1s, N 1s und S 2p von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N bei Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$ . . .	110
6.4.	C 1s, N 1s und S 2p von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N bei Bestrahlung mit nicht mon. AlK $\alpha$	111
6.5.	F 1s und O 1s von [EMIm]Tf <sub>2</sub> N bei Bestrahlung nicht mon. AlK $\alpha$ . . . . .	113
6.6.	Restgaszusammensetzung während XPS an [XMIm]Cl . . . . .	119
6.7.	Gaszusammensetzung während XPS an [BMIm]BF <sub>4</sub> , [BMIm]TfO und [EMIm]FAP . . . . .	121
6.8.	N 1s von [XMIm]Cl bei Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$ . . . . .	123
6.9.	N 1s, C 1s und F 1s von [BMIm]BF <sub>4</sub> bei Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$ . . .	124
6.10.	N 1s, C 1s und F 1s von [EMIm]FAP bei Bestrahlung mit mon. AlK $\alpha$ . . .	126
6.11.	N 1s und C 1s von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	130
6.12.	F 1s, O 1s und S 2p von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf <sub>2</sub> N	131
6.13.	Cu 2p Spektrum von plasmabehandeltem, kupferhaltigen [EMIm]Tf <sub>2</sub> N.	132

# Tabellenverzeichnis

3.1. Photonenenergie, relative Intensität und Satelliten-Shift der He I und He II Photonen . . . . .	28
3.2. Betriebsparameter der MIES-Quelle . . . . .	30
3.3. Eigenschaften der Energieanalysatoren EA 125 und EA 10/100 . . . . .	32
4.1. Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMI]Cl . . . . .	38
4.2. C 1s Bindungsenergien und $\Delta E_{Bin}$ von [XMI]Cl . . . . .	41
4.3. Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMI]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	50
4.4. C 1s und N 1s Bindungsenergien und Stöchiometrie von [XMI]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	53
4.5. Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [XMI]A . . . . .	61
4.6. C 1s und N 1s Bindungsenergien und Stöchiometrie von [XMI]A . . . . .	66
4.7. Elementzusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten [X]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	72
4.8. C 1s Bindungsenergien und Stöchiometrie der [X]Tf <sub>2</sub> N Proben . . . . .	74
5.1. Elementzusammensetzung von reinem und kupferhaltigem [EMI]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	82
5.2. Elementzusammensetzung von reinem und kupferhaltigem [BMP]Tf <sub>2</sub> N . . . . .	89
5.3. Elementzusammensetzung von [EMI]Tf <sub>2</sub> N + Cu (aufgedampft) . . . . .	95
5.4. Elementzusammensetzung der kupferhaltigen [BMI]DCA Proben . . . . .	100
6.1. Elementzusammensetzung von [EMI]Tf <sub>2</sub> N während der Bestrahlung . . . . .	112
6.2. Elementzusammensetzung von [BMP]Tf <sub>2</sub> N nach Plasmabehandlung . . . . .	128
6.3. Elementzusammensetzung von [EMI]Tf <sub>2</sub> N nach Plasmabehandlung . . . . .	129





## Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid. Chemistry - Volatile times for ionic liquids. *Nature*, 439(7078):797–797, 2006.
- [2] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperanca, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon und J.A. Widegren. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078):831–834, 2006.
- [3] D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin und A. Heintz. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(22):7303–7306, 2006.
- [4] K.R. Seddon. Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 68(4):351–356, 1997.
- [5] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram und M. Gratzel. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, 35(5):1168–1178, 1996.
- [6] P. Wasserscheid und W. Keim. Ionische Flüssigkeiten - neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse. *Angewandte Chemie*, 112(21):3926–3945, 2000.
- [7] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki und J.F. Brennecke. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4):954–964, 2004.
- [8] F. Endres und S.Z. El Abedin. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18):2101–2116, 2006.
- [9] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser und M. Gratzel. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(48):13280–13285, 2003.

- [10] M.J. Earle und K.R. Seddon. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7):1391–1398, 2000.
- [11] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki und S. Kuwabata. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Advanced Materials*, 22(11):1196–1221, 2010.
- [12] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno und B. Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8(8):621–629, 2009.
- [13] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil und E.I. Izgorodina. Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial Electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 40(11):1165–1173, 2007.
- [14] O. Höfft und F. Endres. Plasma electrochemistry in ionic liquids: an alternative route to generate nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(30):13472–13478, 2011.
- [15] S. Kuwabata, T. Tsuda und T. Torimoto. Room-Temperature Ionic Liquid. A New Medium for Material Production and Analyses under Vacuum Conditions. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21):3177–3188, 2010.
- [16] P. Walden. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de St.-Petersbourg*, 8:405–422, 1914.
- [17] M. Galinski, A. Lewandowski und I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26):5567–5580, 2006.
- [18] W. Sundermeyer. Salzschnmelzen und ihre Verwendung als Reaktionsmedien. *Angewandte Chemie*, 77:241–258, 1965.
- [19] T. Welton. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, 99(8):2071–2083, 1999.
- [20] J.S. Wilkes und M.J. Zaworotko. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13):965–967, 1992.

- [21] N.V. Plechkova und K.R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37(1):123–150, 2008.
- [22] R. Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, (23):2399–2407, 2001.
- [23] P. Wasserscheid und T. Welton, Editoren. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [24] F. Endres, A.P. Abbott und D.R. MacFarlane, Editoren. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley-VHC Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2008.
- [25] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson und C.L. Hussey. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts - A New Class of Room-temperature Ionic Liquids For Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3):1263–1264, 1982.
- [26] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar und M. Gratzel. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 125(5):1166–1167, 2003.
- [27] W.M. Liu, C.F. Ye, Q.Y. Gong, H.Z. Wang und P. Wang. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribology Letters*, 13(2):81–85, 2002.
- [28] D. Wei und A. Ivaska. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Analytica Chimica Acta*, 607(2):126–135, 2008.
- [29] B. Kirchner, Editor. *Ionic Liquids*. Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2009.
- [30] J.S. Wilkes. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4(2):73–80, 2002.
- [31] P.M. Dean, J.M. Pringle und D.R. MacFarlane. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(32):9144–9153, 2010.

- [32] C. Kolbeck, M. Killian, F. Maier, N. Paape, P. Wasserscheid und H.-P. Steinrück. Surface characterization of functionalized imidazolium-based ionic liquids. *Langmuir*, 24(17):9500–9507, 2008.
- [33] J.D. Holbrey und K.R. Seddon. Ionic liquids. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1:223–236, 1999.
- [34] E.W. Castner und J.F. Wishart. Spotlight on ionic liquids. *Journal of Chemical Physics*, 132(12):120901, 2010.
- [35] J.M.S.S. Esperanca, J.N. Canongia Lopes, M. Tariq, L.M.N.B.F. Santos, J.W. Magee und L.P.N. Rebelo. Volatility of Aprotic Ionic Liquids - A Review. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(1):3–12, 2010.
- [36] M.C. Buzzeo, R.G. Evans und R.G. Compton. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review. *ChemPhysChem*, 5(8):1106–1120, 2004.
- [37] D.M. Fox, J.W. Gilman, A.B. Morgan, J.R. Shields, P.H. Maupin, R.E. Lyon, H.C. De Long und P.C. Trulove. Flammability and thermal analysis characterization of imidazolium-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(16):6327–6332, 2008.
- [38] M. Smiglak, W.M. Reichert, J.D. Holbrey, J.S. Wilkes, L.Y. Sun, J.S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A.R. Katritzky und R.D. Rogers. Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? *Chemical Communications*, (24):2554–2556, 2006.
- [39] G.J. Kabo, A.V. Blokhin, Y.U. Paulechka, A.G. Kabo, M.P. Shymanovich und J.W. Magee. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(3):453–461, 2004.
- [40] J.P. Armstrong, C. Hurst, R.G. Jones, P. Licence, K.R.J. Lovelock, C.J. Satterley und I.J. Villar-Garcia. Vapourisation of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(8):982–990, 2007.
- [41] T. Cremer, M. Killian, J.M. Gottfried, N. Paape, P. Wasserscheid, F. Maier und H.-P. Steinrück. Physical Vapor Deposition of [EMIM][Tf<sub>2</sub>N]: A New Approach

- to the Modification of Surface Properties with Ultrathin Ionic Liquid Films. *ChemPhysChem*, 9(15):2185–2190, 2008.
- [42] H.-P. Steinrück. Surface science goes liquid! *Surface Science*, 604(5-6):481 – 484, 2010.
- [43] H. Weingärtner. Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(4):654–670, 2008.
- [44] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens und A.B. McEwen. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357:97–102, 2000.
- [45] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker und R.D. Rogers. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 3(4):156–164, 2001.
- [46] C. Aliaga, G.A. Baker und S. Baldelli. Sum frequency generation studies of ammonium and pyrrolidinium ionic liquids based on the bis-trifluoromethanesulfonimide anion. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(6):1676–1684, 2008.
- [47] S. Zahn, G. Bruns, J. Thar und B. Kirchner. What keeps ionic liquids in flow? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(46):6921–6924, 2008.
- [48] S. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann und B. Kirchner. Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(19):3639–3641, 2008.
- [49] H. Tokuda, S. Tsuzuki, Md. A.B.H. Susan, K. Hayamizu und M. Watanabe. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19593–19600, 2006.
- [50] E.F. Smith, I.J. Villar Garcia, D. Briggs und P. Licence. Ionic liquids in vacuo; solution-phase X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Communications*, (45):5633–5635, 2005.
- [51] F. Endres. Ionic Liquids for Electrochemical Deposition: Prospects and Challenges. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(9):1485–1492, 2011.

- [52] K.R.J. Lovelock, C. Kolbeck, T. Cremer, N. Paape, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier und H.-P. Steinrück. Influence of Different Substituents on the Surface Composition of Ionic Liquids Studied Using ARXPS. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(9):2854–2864, 2009.
- [53] C. Kolbeck, T. Cremer, K.R.J. Lovelock, N. Paape, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier und H.-P. Steinrück. Influence of Different Anions on the Surface Composition of Ionic Liquids Studied Using ARXPS. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(25):8682–8688, 2009.
- [54] D. Yoshimura, T. Yokoyama, T. Nishi, H. Ishii, R. Ozawa, H. Hamaguchi und K. Seki. Electronic structure of ionic liquids at the surface studied by UV photoemission. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 144:319–322, 2005.
- [55] O. Höfft, S. Bahr, M. Himmerlich, S. Krischok, J.A. Schaefer und V. Kempter. Electronic Structure of the Surface of the Ionic Liquid [EMIM][Tf<sub>2</sub>N] Studied by Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES), UPS, and XPS. *Langmuir*, 22(17):7120–7123, 2006.
- [56] E.F. Smith, F.J.M. Rutten, I.J. Villar-Garcia, D. Briggs und P. Licence. Ionic Liquids in Vacuo: Analysis of Liquid Surfaces Using Ultra-High-Vacuum Techniques. *Langmuir*, 22(22):9386–9392, 2006.
- [57] D.S. Silvester, T.L. Broder, L. Aldous, C. Hardacre, A. Crossley und R.G. Compton. Using XPS to determine solute solubility in room temperature ionic liquids. *Analyst*, 132(3):196–198, 2007.
- [58] V. Lockett, R. Sedev, C. Bassell und J. Ralston. Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy of the surface of imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(9):1330–1335, 2008.
- [59] J.M. Gottfried, F. Maier, J. Rossa, D. Gerhard, P.S. Schulz, P. Wasserscheid und H.-P. Steinrück. Surface Studies on the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate Using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(10-11):1439–1453, 2006.
- [60] S. Krischok, M. Eremtchenko, M. Himmerlich, P. Lorenz, J. Uhlig, A. Neumann, R. Oettking, W.J.D. Beenken, O. Höfft, S. Bahr, V. Kempter und J.A. Schaefer.

- Temperature-Dependent Electronic and Vibrational Structure of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Room-Temperature Ionic Liquid Surface: A Study with XPS, UPS, MIES, and HREELS. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4801–4806, 2007.
- [61] S. Caporali, U. Bardi und A. Lavacchi. X-ray photoelectron spectroscopy and low energy ion scattering studies on 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethane)sulfonimide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(1):4–8, 2006.
- [62] Q.H. Zhang, S.M. Liu, Z.P. Li, J. Li, Z.J. Chen, R.F. Wang, L.J. Lu und Y.Q. Deng. Novel Cyclic Sulfonium-Based Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties. *Chemistry - A European Journal*, 15:765, 2009.
- [63] N. Paape, W. Wei, A. Bosmann, C. Kolbeck, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid und P.S. Schulz. Chloroalkylsulfonate ionic liquids by ring opening of sultones with organic chloride salts. *Chemical Communications*, (33):3867–3869, 2008.
- [64] T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim und Y. Ouchi. Surface Structural Study on Ionic Liquids Using Metastable Atom Electron Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(44):19237–19243, 2009.
- [65] T. Ikari, A. Keppler, M. Reinmöller, W.J.D. Beenken, S. Krischok, M. Marschewski, W. Maus-Friedrichs, O. Höfft und F. Endres. Surface Electronic Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Electron Spectroscopy. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 8:241–245, 2009.
- [66] M. Reinmöller, A. Ulbrich, T. Ikari, J. Preiß, O. Höfft, F. Endres, S. Krischok und W.J.D. Beenken. Theoretical reconstruction and elementwise analysis of photoelectron spectra for imidazolium-based ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(43):19526–19533, 2011.
- [67] G. Law, P.R. Watson, A.J. Carmichael, K.R. Seddon und B. Seddon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:2879, 2001.
- [68] T.J. Gannon, G. Law, P.R. Watson, A.J. Carmichael und K.R. Seddon. First observation of molecular composition and orientation at the surface of a room-temperature ionic liquid. *Langmuir*, 15:8429, 1999.

- [69] T. Iimori, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, J. H. Sung, D. Kim, H. O. Hamaguchi und Y. Ouchi. Local structure at the air/liquid interface of room-temperature ionic liquids probed by infrared-visible sum frequency generation vibrational spectroscopy: 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(18):4860–4866, 2007.
- [70] C. Aliaga und S. Baldelli. Sum frequency generation spectroscopy of dicyanamide based room-temperature ionic liquids. Orientation of the cation and the anion at the gas-liquid interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(33):9733–9740, 2007.
- [71] C.S. Santos und S. Baldelli. Gas-liquid interface of hydrophobic and hydrophilic room-temperature ionic liquids and benzene: Sum frequency generation and surface tension studies. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(30):11459–11467, 2008.
- [72] Y. Jeon, J. Sung, W. Bu, D. Vaknin, Y. Ouchi und D. Kim. Interfacial Restructuring of Ionic Liquids Determined by Sum-Frequency Generation Spectroscopy and X-Ray Reflectivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:19649, 2008.
- [73] C.S. Santos und S. Baldelli. Alkyl Chain Interaction at the Surface of Room Temperature Ionic Liquids: Systematic Variation of Alkyl Chain Length ( $R = C_1$ - $C_4$ ,  $C_8$ ) in both Cation and Anion of [RMIM][R-OSO<sub>3</sub>] by Sum Frequency Generation and Surface Tension. *Journal of Physical Chemistry B1*, 113(4):923–933, 2009.
- [74] J. Bowers, M. C. Vergara-Gutierrez und J. R. P. Webster. Surface ordering of amphiphilic ionic liquids. *Langmuir*, 20:309–312, 2004.
- [75] E. Sloutskin, B.M. Ocko, L. Taman, I. Kuzmenko, T. Gog und M. Deutsch. Surface layering in ionic liquids: an X-ray reflectivity study. *Journal of the American Chemical Society*, 127:7796, 2005.
- [76] C. Ridings, V. Lockett und G. Andersson. Effect of the aliphatic chain length on electrical double layer formation at the liquid/vacuum interface in the [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>] ionic liquid series. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(38):17177–17184, 2011.
- [77] Y. F. Yano und H. Yamada. Surface Structure of a Neat Ionic Liquid Investigated by Grazing-incidence X-ray Diffraction. *Analytical Sciences*, 24:1269–1271, 2008.



- [78] D.B. Zhao, M. Wu, Y. Kou und E. Min. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, 74(1-2):157–189, 2002.
- [79] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey und R.D. Rogers. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 124(18):4974–4975, 2002.
- [80] H. Ohno, Editor. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-Interscience, 2005.
- [81] D. Wei und T.W. Ng. Application of novel room temperature ionic liquids in flexible supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(10):1996–1999, 2009.
- [82] J. Dupont und J.D. Scholten. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(5):1780–1804, 2010.
- [83] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. Springer Berlin, 2003.
- [84] D. Briggs und J.T. Grant, Editoren. *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications and Surface Spectra Limited, 2003.
- [85] D. Briggs und M.P. Seah. *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1990.
- [86] J.J. Yeh und I. Lindau. Atomic Subshell Photoionization Cross-sections and Asymmetry Parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32(1):1–155, 1985.
- [87] M.P. Seah. The quantitative analysis of surfaces by XPS. A review. *Surface and Interface Analysis*, 2(6):222–39, 1980.
- [88] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Groning, L. Schlapbach, P. Groning, Q.C. Herd, D. Funnemann und J. Westermann. Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer. *Review of Scientific Instruments*, 71(10):3634–3639, 2000.

- [89] M.P. Seah und W.A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [90] R.F. Roberts, D.L. Allara, C.A. Pryde, D.N.E. Buchanan und N.D. Hobbins. Mean free path for inelastic scattering of 1.2 keV electrons in thin poly(methylmethacrylate) films. *Surface and Interface Analysis*, 2(1):5–10, 1980.
- [91] S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surface Interface Analysis*, 21(3):165–176, 1994.
- [92] S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone und M. Bowker. Surface oxidation and reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O studied using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis*, 24(12):811–820, 1996.
- [93] S. Men, B.B. Hurisso, K.R.J. Lovelock und P. Licence. Does the influence of substituents impact upon the surface composition of pyrrolidinium-based ionic liquids? An angle resolved XPS study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15):5229–5238, 2012.
- [94] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H.-P. Steinrück und F. Maier. Liquid/Solid Interface of Ultrathin Ionic Liquid Films: [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] and [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] on Au(111). *Langmuir*, 27(7):3662–3671, 2011.
- [95] T. Hammer, M. Reichelt und H. Morgner. Influence of the aliphatic chain length of imidazolium based ionic liquids on the surface structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(36):11070–11080, 2010.
- [96] F. Bart, M.J. Guittet, M. Henriot, N. Thomat, M. Gautier und J.P. Duraud. Surface-analysis of Wide-gap Insulators with XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 69(3):245–258, 1994.
- [97] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol und K.D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Inc, 1995.
- [98] I.J. Villar-Garcia, E.F. Smith, A.W. Taylor, F. Qiu, K.R.J. Lovelock, R.G. Jones und P. Licence. Charging of ionic liquid surfaces under X-ray irradiation: the measurement of absolute binding energies by XPS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:2797–2808, 2011.

- [99] T. Cremer, C. Kolbeck, K.R.J. Lovelock, N. Paape, R. Woelfel, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Weber, J. Thar, B. Kirchner, F. Maier und H.-P. Steinrück. Towards a Molecular Understanding of Cation-Anion Interactions-Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *Chemistry - A European Journal*, 16(30):9018–9033, 2010.
- [100] H.D. Hagstrum. Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions. *Physical Reviews*, 96:336–365, 1954.
- [101] Y. Harada, S. Masuda und H. Ozaki. Electron spectroscopy using metastable atoms as probes for solid surfaces. *Chemical Reviews*, 97(6):1897–1952, 1997.
- [102] G. Doyen. Quantum-theory for the Reflection of Metastable Atoms at Surfaces. *Surface Science*, 117(1-3):85–97, 1982.
- [103] M. Onellion, M.W. Hart, F.B. Dunning und G.K. Walters. Spin-polarized Metastable-atom Deexcitation Spectroscopy - A New Probe of Surface Magnetism. *Physical Review Letters*, 52(5):380–383, 1984.
- [104] R. Hemmen und H. Conrad. New interpretation of Penning spectra from alkali-metal atoms chemisorbed on metal surfaces. *Physical Review Letter*, 67:1314–1317, 1991.
- [105] H. Brenten, H. Müller, A. Niehaus und V. Kempter. Autoionization and auto-detachment in collisions of slow inert-gas ions with partially K-covered W(110) surfaces. *Surface Science*, 278(1-2):183–192, 1992.
- [106] W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Kuppers, G. Ertl und H. Haberland. Interaction of metastable noble-gas atoms with transition-metal surfaces - resonance ionization and auger neutralization. *Physical Review B*, 35(4):1547–1559, 1987.
- [107] J. Stultz, S. Krischok und D.W. Goodman. Orientation determination of 2- and 4-chlorobenzylmercaptan self-assembled monolayers using metastable impact electron spectroscopy. *Langmuir*, 18(8):2962–2963, 2002.
- [108] Omicron. *X-ray Monochromators XM500 and XM1000 User's Guide, Version 2.2*, 2003.

- [109] Omicron, Taunusstein, Germany. *Instruction Manual VUV Source HIS 13*, 2.0 edition, May 2003.
- [110] S. Krischok. *Wechselwirkung zwischen  $TiO_2$  -Oberflächen und verschiedenen Adsorbatatomen und -molekülen (am Beispiel von Alkaliatomen,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  u.a. sowie deren Kombination)*. Dissertation, TU Clausthal, 2001.
- [111] P.R. Stracke. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metalladsorption auf  $MgO$* . Dissertation, TU Clausthal, 2000.
- [112] Omicron, Taunusstein, Germany. *EA 125 Energy Analyser User's Guide*, Version 2.0 edition, 17. April 2001.
- [113] C. Jogl. *Quasi-in-situ Photoelektronen-Spektroskopie an elektrochemisch hergestellten Filmen*. Dissertation, TU Wien, 2005.
- [114] Pfeiffer Vacuum. *QMS 200 Quadrupol-Massenspektrometer Prisma*.
- [115] A. Ulbrich, M. Reinmöller, W.J.D. Beenken und S. Krischok. Surface Electronic Structure of [XMI<sub>m</sub>]Cl Probed by Surface-Sensitive Spectroscopy. *ChemPhys-Chem*, 13(7):1718–1724, 2012.
- [116] K.R. Seddon, A. Stark und M.J. Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 72(12):2275–2287, 2000.
- [117] K.R.J. Lovelock, I.J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück und P. Licence. Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-Based Interfaces. *Chemical Reviews*, 110(9):5158–5190, 2010.
- [118] R.M. Lynden-Bell und M. Del Popolo. Simulation of the surface structure of butylmethylimidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8:949, 2006.
- [119] M. Reichelt, T. Hammer und H. Morgner. Influence of water on the surface structure of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride. *Surface Science*, 605(15-16):1402–1411, 2011.
- [120] A. Borodin, O. Höfft, S. Krischok und V. Kemper. Ionization and solvation of CsCl interacting with solid water. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(35):9357–9362, 2003.

- [121] V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne und T. Rodopoulos. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(41):13816–13827, 2010.
- [122] F. Maier, T. Cremer, C. Kolbeck, K. R. J. Lovelock, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid und H.-P. Steinrueck. Insights into the surface composition and enrichment effects of ionic liquids and ionic liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8):1905–1915, 2010.
- [123] E. Bodo, L. Gontrani, R. Caminiti, N.V. Plechkova, K.R. Seddon und A. Triolo. Structural Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylamide Ionic Liquids: X-ray Diffraction Data and Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(49):16398–16407, 2010.
- [124] S. Krischok, R. Öttking, W.J.D. Beenken, M. Himmerlich, P. Lorenz, O. Höfft, S. Bahr, V. Kempter und J.A. Schaefer. A Comparative Study on the Electronic Structure of the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide RT-Ionic Liquid by Electron Spectroscopy and First Principles Calculations. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(10-11):1407–1416, 2006.
- [125] M. Himmerlich, V. Yanev, A. Opitz, A. Keppler, J.A. Schaefer und S. Krischok. Effects of X-ray radiation on the surface chemical composition of plasma deposited thin fluorocarbon films. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3):700–706, 2008.
- [126] A. Keppler. Oberflächeneigenschaften und Modifizierung von Polymeren und organischen Funktionsschichten für opto-fluidische Mikrosysteme. Diplomarbeit, TU Ilmenau, 2008.
- [127] C.S. Santos und S. Baldelli. Gas-liquid interface of room-temperature ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(6):2136–2145, 2010.
- [128] H. Hashimoto, A. Ohno, K. Nakajima, M. Suzuki, H. Tsuji und K. Kimura. Surface characterization of imidazolium ionic liquids by high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 604(3-4):464–469, 2010.

- [129] K. Nakajima, A. Ohno, H. Hashimoto, M. Suzuki und K. Kimura. Observation of surface structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide using high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 133(4):044702, 2010.
- [130] S. Baldelli. Influence of water on the orientation of cations at the surface of a room-temperature ionic liquid: A sum frequency generation vibrational spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(25):6148–6152, 2003.
- [131] A. Foelske-Schmitz, D. Weingarth und R. Koetz. XPS analysis of activated carbon supported ionic liquids: Enhanced purity and reduced charging. *Surface Science*, 605(23-24):1979–1985, 2011.
- [132] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond und L.H. Gale. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*, 3(5):211–225, 1981.
- [133] R. Dedryvere, S. Leroy, H. Martinez, F. Blanchard, D. Lemordant und D. Gonbeau. XPS valence characterization of lithium salts as a tool to study electrode/electrolyte interfaces of Li-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(26):12986–12992, 2006.
- [134] S. Men, K.R.J. Lovelock und P. Licence. X-ray photoelectron spectroscopy of pyrrolidinium-based ionic liquids: cation-anion interactions and a comparison to imidazolium-based analogues. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(33):15244–15255, 2011.
- [135] G. Beamson, D. Briggs. *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*. John Wiley & Sons, 1992.
- [136] H. Sun, K. Harms und J. Sundermeyer. Aerobic Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol to Trimethyl-1,4-benzoquinone with Copper(II) Chloride as Catalyst in Ionic Liquid and Structure of the Active Species. *Journal of the American Chemical Society*, 126(31):9550–9551, 2004.
- [137] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers und J. Sundermeyer. Cu(I)/(II) based catalytic ionic liquids, their metallo-laminate solid state structures and catalytic activities in oxidative methanol carbonylation. *Green Chemistry*, 12:1589–1598, 2010.

- [138] C. Peng, L. Yang, S. Fang, J. Wang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang und S. Zhao. Electrochemical behavior of copper current collector in imidazolium-based ionic liquid electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40:653–662, 2010.
- [139] G. Giovannelli, L. D’Urzo, G. Maggiulli, S. Natali, C. Pagliara, I. Sgura und B. Bozzini. Cathodic chloride extraction treatment of a late bronze-age artifact affected by bronze disease in room-temperature ionic-liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3):479–494, 2010.
- [140] J.A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey und G.A. Lawrance. Application of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 88(1-4):109–120, 2007.
- [141] F. Qiu, A. W. Taylor, S. Men, I. J. Villar-Garcia und P. Licence. An ultra high vacuum spectroelectrochemical study of the dissolution of copper in the ionic liquid (N-methylacetate)-4-picolinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8):1982–1990, 2010.
- [142] N. Liu, D. Wu, H. Wu, F. Luo und J. Chen. Controllable synthesis of metal hydroxide and oxide nanostructures by ionic liquids assisted electrochemical corrosion method. *Solid State Sciences*, 10(8):1049–1055, 2008.
- [143] M. Brettholle, O. Höfft, L. Klarhöfer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S.Z. El Abedin, S. Krischok, J. Janek und F. Endres. Plasma electrochemistry in ionic liquids: deposition of copper nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8):1750–1755, 2010.
- [144] N. Kulbe, O. Höfft, A. Ulbrich, S.Z. El Abedin, S. Krischok, J. Janek, M. Pölleth und F. Endres. Plasma Electrochemistry in 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Copper nanoparticles from CuCl and CuCl<sub>2</sub>. *Plasma Processes and Polymers*, 8:32–37, 2010.
- [145] M. Brettholle. Plasmaelektrochemische Herstellung von metallischen Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten. Diplomarbeit, TU Clausthal, 2007.
- [146] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. Vanelp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky und M.T. Czyzyk. Electronic Structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO. *Physical Review B*, 38(16):11322–11330, 1988.

- [147] A.S. Ismail, S.Z. El Abedin, O. Höfft und F. Endres. Unexpected decomposition of the bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion during electrochemical copper oxidation in an ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, 12(7):909–911, 2010.
- [148] G. Schön. Esca Studies of Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO. *Surface Science*, 35(1):96–108, 1973.
- [149] J.P. Tobin, W. Hirschwald und J. Cunningham. XPS and XAES Studies of Transient Enhancement of Cu<sup>I</sup> at CuO Surfaces during Vacuum Outgassing. *Applications of Surface Science*, 16(3-4):441–452, 1983.
- [150] S.K. Chawla, N. Sankarraman und J.H. Payer. Diagnostic Spectra For XPS Analysis of Cu-O-S-H Compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 61(1):1–18, 1992.
- [151] M.-J. Deng, P.-Y. Chen, T.-I. Leong, I.-W. Sun, J.-K. Chang und W.-T. Tsai. Dicyanamide anion based ionic liquids for electrodeposition of metals. *Electrochemistry Communications*, 10(2):213–216, 2008.
- [152] O. Höfft, S. Bahr und V. Kempter. RAIRS Investigations on Films of the Ionic Liquid [EMIM]Tf<sub>2</sub>N. *Analytical Sciences*, 24(10):1273–1277, 2008.
- [153] Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Fukuda, T. Mitsugi, M. Takeuchi, K. Fujii und S. Ishiguro. Raman Spectroscopic Study on Alkaline Metal Ion Solvation in 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid. *Analytical Sciences*, 24(10):1297–1304, 2008.
- [154] A. Imanishi, M. Tamura und S. Kuwabata. Formation of Au nanoparticles in an ionic liquid by electron beam irradiation. *Chemical Communications*, (13):1775–1777, 2009.
- [155] L. Berthon, S.I. Nikitenko, I. Bisel, C. Berthon, M. Faucon, B. Saucerotte, N. Zorz und P. Moisy. Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm]PF<sub>6</sub> and [BuMeIm](CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. *Dalton Transactions*, (21):2526–2534, 2006.
- [156] G. Le Rouzo, C. Lamouroux, V. Dauvois, A. Dannoux, S. Legand, D. Durand, P. Moisy und G. Moutiers. Anion effect on radiochemical stability of



- room-temperature ionic liquids under gamma irradiation. *Dalton Transactions*, (31):6175–6184, 2009.
- [157] E. Bosse, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legand und P. Moisy. Stability of [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N] under gamma irradiation. *Dalton Transactions*, (7):924–931, 2008.
- [158] K.R.J. Lovelock, E.F. Smith, A. Deyko, I.J. Villar-Garcia, P. Licence und R.G. Jones. Water adsorption on a liquid surface. *Chemical Communications*, (46):4866–4868, 2007.
- [159] A. Keppler, M. Himmerlich, T. Ikari, M. Marschewski, E. Pachomow, O. Höfft, W. Maus-Friedrichs, F. Endres und S. Krischok. Changes of the near-surface chemical composition of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquid under the influence of irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:1174–1181, 2011.
- [160] Omicron / Physical Electronics. *XM 1000 monochromated X-ray source*, 2000.
- [161] J. Günster, O. Höfft, S. Krischok und R. Souda. A time-of-flight secondary ion mass spectroscopy study of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide RT-ionic liquid. *Surface Science*, 602(21):3403–3407, 2008.
- [162] A. Tolstogouzov, U. Bardi, O. Nishikawa und M. Taniguchi. Study on imidazolium-based ionic liquids with scanning atom probe and Knudsen effusion mass spectrometry. *Surface and Interface Analysis*, 40(13):1614–1618, 2008.
- [163] A. Tolstogouzov, U. Bardi, O. Nishikawa und M. Taniguchi. Mass spectrometric analysis of imidazolium-based ionic liquids by scanning atom probe. *International Journal of Mass Spectrometry*, 281(1-2):37–40, 2009.
- [164] D. Nolting, N. Ottosson, M. Faubel, I.V. Hertel und B. Winter. Pseudoequivalent nitrogen atoms in aqueous imidazole distinguished by chemical shifts in photoelectron spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 130(26):8150–8151, 2008.
- [165] I.A. Shkrob, S.D. Chemerisov und J.F. Wishart. The initial stages of radiation damage in ionic liquids and ionic liquid-based extraction systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(40):11786–11793, 2007.

- [166] I.A. Shkrob und J.F. Wishart. Charge Trapping in Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(16):5582–5592, 2009.
- [167] K. Baba, T. Kaneko und R. Hatakeyama. Ion irradiation effects on ionic liquids interfaced with rf discharge plasmas. *Applied Physics Letters*, 90(20):201501, 2007.
- [168] Y.-B. Xie und C.-J. Liu. Stability of ionic liquids under the influence of glow discharge plasmas. *Plasma Processes and Polymers*, 5(3):239–245, 2008.
- [169] A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund und F. Endres. On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide anion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8):1793–1803, 2010.
- [170] S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund und F. Endres. Ta and nb electrodeposition from ionic liquids. *ECS Transactions*, 50(11):229–237, 2013.
- [171] A. Lahiri, S.Z. El Abedin und F. Endres. UV-Assisted Electrodeposition of Germanium from an Air- and Water-Stable Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(33):17739–17745, 2012.
- [172] M. Grasserbauer, H.J. Dudek und M.F. Ebel. *Angewandte Oberflächenanalyse*. Springer, 1985.

# Publikationsliste

## Zeitschriftenbeiträge

- *Effects of X-ray radiation on the surface chemical composition of plasma deposited thin fluorocarbon films*  
M. Himmerlich, V. Yanev, A. Opitz, A. Keppler, J. A. Schaefer, S. Krischok  
Polymer Degradation and Stability, 93 (2008), 700-706
- *Surface Electronic Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Electron Spectroscopy*  
T. Ikari, A. Keppler, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, S. Krischok,  
M. Marschewski, W. Maus-Friedrichs, O. Höfft, F. Endres  
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 8 (2010), 241
- *Changes of the Near-Surface Chemical Composition of the [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Room Temperature Ionic Liquid under the Influence of Irradiation*  
A. Keppler, M. Himmerlich, T. Ikari, M. Marschewski, E. Pachomow, O. Höfft,  
W. Maus-Friedrichs, F. Endres, S. Krischok  
Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011), 1174
- *The Formation of Silicon Grass: Nanomasking by Carbon Clusters in Cyclic DRIE*  
S. Leopold, C. Kremin, A. Keppler, S. Krischok, M. Hoffmann  
Journal of Vacuum Science and Technology B, 29 (2011), 011002
- *Plasma Electrochemistry in 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Copper nanoparticles from CuCl and CuCl<sub>2</sub>*  
N. Kulbe, O. Höfft, A. Ulbrich, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek,  
M. Pölleth, F. Endres  
Plasma Processes and Polymers, 8 (2011), 32

- 
- *Theoretical Reconstruction and Elementwise Analysis of Photoelectron Spectra for Imidazolium-Based Ionic Liquids*  
M. Reinmöller, A. Ulbrich, T. Ikari, J. Preiß, O. Höfft, F. Endres, S. Krischok, W. J. D. Beenken  
Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011), 19526
  - *Surface Electronic Structure of [XMIIm]Cl Probed by Surface-Sensitive Spectroscopy*  
A. Ulbrich, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, S. Krischok  
ChemPhysChem, 13 (2012), 1718
  - *Kombinierte Fest- und Flüssigkeitsschmierung für Nanopositionier- und Nanomessmaschinen*  
T. Haensel, X. Zhang, T. Wüstehoff, X. Zhang, M. Kosinskiy, A. Ulbrich, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed  
Tribologie und Schmierungstechnik, 59 (2012), 30
  - *Ta and Nb Electrodeposition from Ionic Liquids*  
S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, and F. Endres  
ECS Transactions, 50 (2013), 229
  - *Photoelectron Spectroscopy on Ionic Liquid Surfaces - Theory and Experiment*  
A. Ulbrich, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, S. Krischok  
Journal of Molecular Liquids, 192 (2014), 77

### Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

- *Chemical modification and radiation induced degradation of the photoresist SU-8*  
A. Keppler, M. Himmerlich, C. Kremin, J. T. Schumacher, A. Grodrian, J. A. Schaefer, J. Metze, M. Hoffmann, S. Krischok  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Berlin, 2008
- *Plasma treatment of Cu ions dissolved in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N investigated by X-ray photoelectron spectroscopy*  
M. Himmerlich, A. Keppler, J. A. Schaefer, M. Brettholle, O. Höfft, F. Endres, S. Krischok  
ECOSS 25 - The 25th European Conference on Surface Science, Liverpool, 2008

- *Oberflächenmodifizierung von Materialien opto-fluidischer Mikrosysteme durch Bestrahlung und Behandlung mit Chemikalien*  
A. Keppler, M. Himmerlich, C. Kremin, J. T. Schumacher, A. Grodrian,  
J. A. Schäfer, J. Metze, M. Hoffmann, S. Krischok  
14. Heiligenstädter Kolloquium, Heilbad Heiligenstadt, 2008
- *Changes of the Near-Surface Chemical Composition of the [EMIm]Tf<sub>2</sub>N Room Temperature Ionic Liquid under the Influence of Irradiation*  
A. Keppler, M. Marschewski, M. Himmerlich, S. I.-U. Ahmed, J. A. Schaefer,  
E. Pachomow, W. Maus-Friedrichs, O. Höfft, F. Endres, S. Krischok  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Dresden, 2009
- *Influence of copper on the surface electronic structure of [EMIm]Tf<sub>2</sub>N*  
A. Keppler, T. Ikari, O. Höfft, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, F. Endres,  
S. Krischok  
Coil-3 - 3rd Congress on Ionic Liquids, Cairns Australia, 2009
- *Surface electronic structure of imidazolium-based ionic liquids studied by electron spectroscopy*  
T. Ikari, A. Keppler, O. Höfft, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, M. Marschewski,  
W. Maus-Friedrichs, F. Endres, S. Krischok  
10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces,  
Granada Spanien, 2009
- *Surface Electronic Valence Band Structure of Imidazolium Based Ionic Liquids*  
A. Keppler, T. Ikari, M. Marschewski, O. Höfft, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken,  
T. Cremer, C. Kolbeck, K. R. J. Lovelock, F. Maier, F. Endres, H.P. Steinrück,  
S. Krischok  
EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg, 2010
- *Influence of copper on the surface electronic structure of [EMIm]Tf<sub>2</sub>N*  
A. Keppler, T. Ikari, O. Höfft, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, F. Endres,  
S. Krischok  
EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg, 2010
- *Quantum-Chemical Calculations of Properties from Ionic Liquids*  
M. Reinmöller, A. Keppler, S. Krischok, W. J. D. Beenken  
EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg, 2010

- *Liquid and Solid Lubrication for Nanopositioning and Nanomeasuring Systems*  
T. Haensel, X. Zhang, X. Zhang, A. Keppler, S. Krischok, S. I.-U. Ahmed  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg, 2010
- *Surface electronic structure of imidazolium-based ionic liquid films on Au(111)/Mica*  
M. Marschewski, T. Ikari, A. Keppler, O. Höfft, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, W. Maus-Friedrichs, S. Krischok, F. Endres  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg, 2010
- *Partial oxidation of Cu(I) based ionic liquids under aerobic conditions monitored by XPS*  
A. Ulbrich, M. Himmerlich, M. Stricker, J. Sundermeyer, S. Krischok  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Dresden, 2011
- *Generation of semiconductor nanoparticles with plasma electrochemistry*  
O. Höfft, N. Spitzcok v. Brisinski, A. Ulbrich, S. Krischok, F. Endres  
Coil-4 - 4th Congress on Ionic Liquids, Washington DC, 2011
- *DFT-reconstructed photoelectron spectra for metals in ionic liquids*  
M. Reinmöller, A. Ulbrich, A. Zühlsdorff, S. Krischok, E. Runge, W. J. D. Beenken  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Berlin, 2012
- *Electron spectroscopy study of the interaction of copper with [EMIm]Tf<sub>2</sub>N under the influence of aerobic conditions*  
A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, M. Reinmöller, W. J. D. Beenken, S. Krischok  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Berlin, 2012
- *Interaction of Ta and Nb based salts with ionic liquids*  
S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, F. Endres  
DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg, 2013
- *Interaction of TaF<sub>5</sub> and NbF<sub>5</sub> with two different ionic liquids containing an imidazolium- and a pyrrolidinium cation*  
S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, F. Endres  
Coil-5 - 5th Congress on Ionic Liquids, Algarve (Portugal), 2013

**Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen**

(präsentierender Autor)

- *Changes of the surface electronic structure of [EMIm]Tf<sub>2</sub>N room temperature ionic liquid induced by copper ions*

A. Keppler, T. Ikari, O. Höfft, M. Reinmöller, W.J.D. Beenken, F. Endres,  
S. Krischok

DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg, 2010





## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Priv.-Doz. Dr. Stefan Krischok für die hervorragende Betreuung während der Promotionszeit und für das in mich gesetzte Vertrauen und die daraus resultierende Freiheit, mit der ich wissenschaftlich Arbeiten durfte.

Priv.-Doz. Dr. Wichard J. D. Beenken und Markus Reinmöller danke ich neben den zahlreichen konstruktiven Besprechungen auch für die Berechnungen, welche die Diskussion meiner Messdaten bereicherten.

Dr. Marcel Himmerlich, Dr. Anja Eisenhardt und Dr. Pierre Lorenz unterstützten mich im Laboralltag und gaben mir in zahlreichen Diskussionen gute Hinweise, die meine Arbeit stets vorantrieben. Vielen Dank! Gerd Hartung danke ich für die oft notwendige Unterstützung bei Reparaturen an der MIES-Apparatur sowie für die Hilfe beim Betreiben der Anlage. Für viele Hinweise, Hilfe im Labor und das gute Miteinander im Büro sei Dr. Thomas Hänsel gedankt. Prof. Dr.-Ing. Imad Ahmed danke ich vor allem dafür, dass ich an der Tsinghua Universität in Peking eine andere Wissenskultur kennenlernen durfte. Für die Unterstützung in allen bürokratischen Belangen danke ich Karin Schiller und Jana Spindler. Für die gute Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Forschergruppe Oberflächenphysik funktioneller Nanostrukturen, des Fachgebietes Technische Physik I sowie des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien bedanken.

Allen Partnern innerhalb des Schwerpunktprogramms SPP 1191 Ionic Liquids danke ich für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Projekttreffen. Für den aktiven Austausch gilt mein besonderer Dank Dr. Oliver Höfft und „seinen“ Studenten. Prof. Endres, Prof. Wasserscheid und Prof. Steinrück danke ich außerdem für die Bereitstellung vieler Proben.

Dr. Tomonori Ikari sei gedankt für die Hilfe bei der Bearbeitung der Messaufgaben während seines Gastaufenthalts in Ilmenau.

Ein besonderer Dank gilt allen, die mich im Alltag durch die Promotionszeit begleiteten und auf vielfältige Weise unterstützten.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Ilmenau, den 23.08.2013

Angela Ulbrich