

**Grundlagenuntersuchungen zur Wirkweise und Kontrolle
von Katalysatoren in autokatalytischen Bädern zur
Metallabscheidung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)

vorgelegt
der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. (FH) Sebastian Hahn
geboren am 29. Juli 1984 in Idar-Oberstein

Gutachter:
Prof. Dr. rer. nat. Andreas Bund
Prof. Dr. Timo Sörgel
Dr. Arnd Kilian

Tag der Einreichung: 01.10.2013
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.05.2014

Meiner Frau und meinen Kindern
gewidmet.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen November 2009 und Oktober 2013 in der Abteilung BTT SF der Firma Atotech Deutschland GmbH und der Technischen Universität Ilmenau (FG Elektrochemie und Galvanotechnik).

Herrn Prof. Dr. Andreas Bund danke ich für die freundliche Betreuung und die wissenschaftlichen Diskussionen. Dem gesamten Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik der TU Ilmenau gebührt Dank für die nette Kommunikation.

Herrn Dr. Arnd Kilian danke ich für die freundliche Betreuung, die Hilfestellungen, die praktischen Ratschläge und die Vielzahl an wissenschaftlichen Diskussionen.

Der Firma Atotech Deutschland GmbH danke ich für die Bereitstellung des Themas. Der Abteilung BTT SF für die Unterstützung, die freundliche Aufnahme in die Abteilung und die hilfsbereiten Kollegen.

Der Abteilung GMF R&D Electrochemistry gebührt Dank für die Unterstützung im Labor, namentlich bei Frau Dr. Constanze Donner, Herrn Günter Bauer und Herr Dr. Matthias Wünsche für die Unterstützung während der Labortätigkeit und der wissenschaftlichen Diskussionen.

Meiner Familie für die tatkräftige und moralische Unterstützung.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Strömungszelle für in-situ mikrogravimetrische Untersuchungen entwickelt und charakterisiert. Während sich an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) ausbildende homogene Diffusionsgrenzschicht gut für die Charakterisierung von elektrochemischen Prozessen eignet, ist eine in situ Schichtendickenmessung nicht möglich. Dieser gerade für Messungen von Abscheidungsprozessen wichtige Parameter ist mit einer QCM gut messbar, hierbei ist aber die Erzeugung einer homogenen Diffusionsgrenzschicht durch Rotation nur schwer realisierbar. Die Kombination einer Strömungszelle mit der Quarzmikrowaage (QCM) erlaubt die Untersuchung transportabhängiger Metallabscheidungen bei gleichzeitiger in situ Messung der Schichtdickenänderung. Zur Optimierung der Strömungszelle wird die Simulationssoftware „Comsol Multiphysics“ verwendet. Mithilfe der Simulation werden unterschiedliche Strömungen und der Stoffumsatz der Elektrode berechnet.

Zur Charakterisierung wird die Grenzstromdichte des Redoxsystem Hexacyanoferrat II/III an der RDE verwendet. Die Ergebnisse der QCM in der Strömungszelle werden jeweils mit den Simulationsergebnissen und den Versuchsergebnissen der RDE verglichen und ausgewertet.

Als wichtigste technische Anwendung wird die autokatalytische Nickelphosphorabscheidung untersucht. Stabilisatoren verhindern eine spontane Elektrolytzersetzung. Die Inhibierung der Abscheidegeschwindigkeit bei unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten wird aufgezeigt. Als Stabilisatoren werden Blei und Thioharnstoff verwendet.

Im gleichen Aufbau wird der Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf die abgeschiedene NiP-Schicht wird durch eine elektrochemische Auflösung untersucht. Das Auflösepotential der NiP-Schicht nimmt mit höherer Stabilisatorkonzentration im Abscheideelektrolyten ab. Durch Messung des Auflösepotentials können die NiP-Schicht der hochphosphorhaltigen NiP-Schicht mit 11 Gew.-%, die mittelposphorhaltige NiP-Schicht mit 7 Gew.-% Phosphor mit und ohne Schwefel unterschieden werden. Der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf das Auflösepotential erlaubt die Abschätzung der Thioharnstoffkonzentration zwischen 0-0,5 ppm und >1 ppm.

Schlagwörter: Strömungszelle, RDE, QCM, NiP, autokatalytische Abscheidung, Stabilisatoren, Blei, Thioharnstoff, galvanostatische Auflösung

Abstract

In this work, a flow cell for in-situ microgravimetric and electrochemical investigations is introduced and characterized. The well understood homogeneous diffusion boundary layer of a rotating disk electrode (RDE) is well suited for the study of electrochemical processes, but the in-situ measurement of layer thickness is not possible. This parameter is important for the characterization of deposition processes and can be measured with a quartz crystal microbalance (QCM), but rotation for generating a homogeneous flow and diffusion boundary layer is hardly feasible. Instead, we build a combination of a flow cell with a QCM to allow the investigation of diffusion effects on electrochemical metal deposition speed.

For the flow cell design and optimization, the "Comsol Multiphysics" software was used to calculate flow conditions and concentration gradients at the electrode. Calculation results were checked by measuring current limiting density values of the redox system Hexacyanoferrate II/III in our flow cell/QCM combinations and comparing them to values obtained with an RDE.

The main application of the experimental assembly is the characterization of the autocatalytic NiP-deposition. In this process, stabilizers are used to prevent the spontaneous decomposition of the electrolyte. The inhibition of the deposition rate as a function of stabilizer concentration and its dependence on flow conditions is examined. Lead and thiourea are used as stabilizers in this work.

In the same experimental arrangement, the electrochemical dissolution potential of the previously deposited NiP-layer was measured in a variety of dissolution electrolytes. It was found that the NiP-layer's dissolution potential is influenced by the type of stabilizer, its concentration and the flow conditions during the deposition step. After optimizing the dissolution electrolyte, the measurement of the dissolution potential allowed the estimation of the thiourea concentration in the deposition electrolyte in a range between 0-0,5 ppm and >1 ppm.

Keywords: flow cell, RDE, QCM, NiP, autocatalytic deposition, stabilizer, lead, thiourea, galvanostatic dissolution

Abkürzungsverzeichnis und Verzeichnis der verwendeten Symbole

Abkürzungen/Symbol	Beschreibung	Einheit
Δ	Differenz	
Δf	Frequenzänderung	[1/s]
Δm	Massenänderung	[g]
Δt	Messzeitdifferenz	[s]
μ_q	Schermodul des Quarzes	[g/(m*s)]
A	aktive Quarzfläche	[m ²]
a	Durchmesser Düse	[m]
A1	alternative Strömungszelle 1	
A2	alternative Strömungszelle 2	
Abb.	Abbildung	
AE	Arbeitselektrode	
\emptyset	Mittel	
At-%	Atomprozent	[%]
B	lokal katalytischer Bereich	
BS	British Standards	
bspw.	Beispielsweise	
c	Konzentration	[mol/L]
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>	
c_f	integrale Schichtwägemepfindlichkeit	[Hz/(g·m ²)]
chds	Transport, verdünnter Spezies	
c_i	Konzentration der Spezies i	[mol/L]
c_m	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
c_{max}	maximale Strömungsgeschwindigkeit	[m/s]
CN	Koordinationsnummer (<i>Coordination Number</i>)	
CR	<i>Chemical reduction</i>	
cs	Stabilisatorkonzentration	[ppm]
CV	Zyklische Voltammetrie (<i>Cyclic Voltammetry</i>)	
d	Schichtdicke	[m]
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i	[m ² /s]
E	Potential	[V]
e^-	Elektron	
$E^{0_{Mz+}}$	Gleichgewichtspotential der Oxidation	[V]
$E^{0_{Red}}$	Gleichgewichtspotential der Reduktion	[V]
ECE	indirekter Mechanismus (elektrochemische, chemisch, elektrochemisch)	
ECTFE	Ethylenchlorotrifluorethylen (Polymer)	
EMP	Mischpotential	[V]
EO	<i>Electrochemical Oxidation</i>	
ER	<i>Electrochemical Reduction</i>	
et al.	<i>et alteri</i>	
etc.	<i>et cetera</i>	
ϵ	mittlere Größe der Hohlräume	[m]
F	Fine (Diffusorporosität)	
f	Frequenz	[Hz]

Abkürzungen/Symbol	Beschreibung	Einheit
f_0	Resonanzfrequenz	[1/s]
FEM	<i>Finite-Elemente-Methode</i>	
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>	
galv.	Galvanostatisch	
GE	Gegenelektrode	
Gew.-%	Gewichtsprozent	[%]
Gl.	Gleichung	
GW	Grundwerkstoff	
h	Spalthöhe	[m]
I	Strom	[A]
i_a	anodischer Strom	[A]
i_c	kathodischer Strom	[A]
IHP	Innere Helmholtzschicht (<i>Inner Helmholtz Layer</i>)	
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	
j	Stromdichte	[A/m ²]
J_A	anodische Teilstromdichte	[A/m ²]
$j_{Gr.A}$	anodischen Grenzstromdichten	[A/m ²]
$J_{i(x,t)}$	Teilchenstromdichte der Spezies i	[A/m ²]
J_K	kathodische Teilstromdichte	[A/m ²]
Kap.	Kapitel	
K_x	katalytisches Abscheidopotential	[V]
Me	Metall	
Me^{2+}	Metallion	
MP	Messpunkt	
MPT	Mischpotentialtheorie (<i>Mixed Potential Theory</i>)	
MTs	Metallothioneins	
n	Anzahl	
NHE	Normalwasserstoffelektrode (<i>Normal hydrogen electrode</i>)	
NiP	Nickel-Phosphor	
NP	Netzpunkte	
OCP	Ruhepotential (<i>Open Circuit Potential</i>)	[V]
OHP	Äußere Helmholtzschicht (<i>Outer Helmholtz Layer</i>)	
Pb	Blei	
ρ_f	Dichte der Schicht	[g/m ³]
PID	Proportional-Integral-Differential (<i>Proportional-Integral-Derivative</i>)	
ppm	parts per million	
ρ_q	Dichte des Quarzes	g/m ³
PTFE	Polytetrafluorethylen (Polymer)	
Q	Ladungsmenge	[A*s]
QCM	Quarzmikrowaage (<i>Quartz Crystal Microbalance</i>)	
r	Radius	[m]
R ²	Korrelationskoeffizient	
R	Radius (S. 6)	[m]
R	Reduktionsmittel (S. 13)	
R	Abscheiderate (S. 26)	[mg/cm ² hr]
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (<i>Rotating Disk Electrode</i>)	
Re	<i>Reynoldszahl</i>	
RE	Referenzelektrode	

Abkürzungen/Symbol	Beschreibung	Einheit
r_{Eingang}	Eingangsradius	[m]
$r_{\text{Elektrode}}$	Elektrodenradius	[m]
REM	Rasterelektronenmikroskop	
R_M	Dynamischer Verlustwiderstand	[Ω]
rpm	<i>Revolutions per minute</i>	
RQCM	Rotierende Quarzmikrowaage (<i>Rotating Quartz Crystal Microbalance</i>)	
RSAI	Relativer Oberflächenzuwachs (<i>Relative Surface Area Increase</i>)	[%]
RT	Raumtemperatur	[K]
SA	mittlere Rauheit (Average Roughness)	[m]
spf2	Laminare Strömung	
SQ	quadratische Rauheit (Root Mean Square Roughness)	[m]
SRS	Stanford Research Systems	
ST	maximaler Höhenunterschied der Rauheit	[m]
STEP	Simultaneous Thickness und Electrochemical Potential	
t_1	kritische Auflösezeit	[s]
t	Zeit	[s]
T_f	Schichtdicke	[m]
TU	Thioharnstoff	
u	radiale Geschwindigkeitskomponente	
U_1	Mischpotential 1	[V]
U_2	Mischpotential 2	[V]
v_A	Abscheiderate	[m/s]
v	azimutale Geschwindigkeitskomponente (S. 5)	
ν	kinematische Viskosität (S. 7)	[m ² /s]
VE	Vollentsalzt	
VF	Very fine (Diffusorporosität)	
v_f	Strömungsgeschwindigkeit	[l/s]
v_f	Abscheidegeschwindigkeit	[m/s]
vgl.	vergleiche	
w	axiale Geschwindigkeitskomponente (S. 5)	
ω	Winkelgeschwindigkeit (S. 6)	[1/s]
XPS	<i>X-ray fluorescence spectrometer</i>	
XRF	Röntgenfluoreszenz (<i>X-ray fluorescence</i>)	
Z	Ladungszahl	
z_i	Ladungszahl der Spezies i	
δ	Grenzschichtdicke	[m]
δ_N	Diffusionsgrenzschicht (<i>Nernstsche Grenzschicht</i>)	[m]
δ_{Pr}	Strömungsgrenzschicht (<i>Prandtlsche Grenzschicht</i>)	[m]
Φ	Potential	[V]
ϕ_M	Potential des Metalls	[V]
ϕ_S	Potential im Elektrolytinnern	[V]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Elektrochemie und Konvektion.....	3
2.1.1	Diffusion und Stofftransport.....	3
2.1.2	Strömungslehre und Grenzschichttheorie	4
2.1.2.1	Rotierende Scheibenelektrode.....	5
2.1.2.2	Strömungszellen.....	7
2.1.3	Redoxreaktion Hexacyanoferrat.....	11
2.2	Grundlagen der autokatalytischen NiP-Abscheidung.....	12
2.2.1	Mischpotentialtheorie	13
2.2.2	Reaktionsmechanismen der autokatalytischen NiP-Abscheidung.....	13
2.2.3	Einfluss Abscheidetemperatur und pH-Wert auf die Abscheiderate.....	18
2.2.4	Stabilisatoren.....	20
2.2.4.1	Model der Wirkweise von Stabilisatoren nach Urlberger.....	23
2.2.4.2	Beschreibung des Stabilisators Blei	25
2.2.4.3	Beschreibung des Stabilisators Thioharnstoff	26
2.2.5	Einfluss der Konvektion und Diffusion auf die autokatalytische NiP-Abscheidung ...	28
2.2.6	Charakterisierung der NiP-Auflösung	30
2.3	Methodik.....	33
2.3.1	Numerische Simulation der Versuchsbedingungen (Konvektion und Diffusion).....	33
2.3.2	In situ Messung der Abscheidegeschwindigkeit – Quarzmikrowaage.....	33
2.3.3	Ex situ Messung der Schichtdicke – Röntgenfluoreszenzanalyse.....	35
2.3.4	Interferenzmikroskopie.....	35
3	Experimentelles	36
3.1	Versuchsaufbau	36
3.2	Elektrolytzusammensetzung/Prozessparameter.....	40
3.3	Methodik.....	41
3.3.1	Ortsaufgelöste Schichtdickenmessung	41
3.3.2	Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung.....	42
3.3.3	Einfluss der Schichtdickenverteilung auf QCM-Messung.....	43
4	Numerische Simulation	45
4.1	Strömungszelle 1	46
4.2	Strömungszelle 2.1.....	48
4.3	Strömungszelle 2.2.....	51
4.4	Strömungszelle 3	52
4.5	Strömungszelle A1	54
4.6	Strömungszelle A2	55
4.7	Einfluss Netzpunkanzahl auf die Simulation des Stoffumsatzes.....	56
4.8	Zusammenfassung	57
5	Charakterisierung der Strömungsgeschwindigkeit	58
5.1	Charakterisierung der Elektrodenanströmung innerhalb der Strömungszellen.....	60
5.2	Vergleich der Versuche mit der Strömungszelle und der Simulationsergebnisse	63
5.3	Zusammenfassung	64
6	Charakterisierung der galvanostatischen Aktivierung	65
6.1	Schichtdickenverteilung	65
6.2	Einfluss Abscheidestromdichte und Abscheidezeit	67
6.3	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe	69
6.4	Einfluss Pb- und TU-Konzentration	71

6.5	Vergleich Strömungszellen vs. Becherglas.....	74
6.6	Zusammenfassung	76
7	Autokatalytische NiP-Abscheidung	77
7.1	Einfluss der Abscheidetemperatur.....	77
7.2	Einfluss des pH-Werts	78
7.3	Einfluss der Elektrolytalterung.....	79
7.4	Einfluss der Aktivierung	80
7.5	Beurteilung der Schichtdickenverteilung innerhalb der Strömungszellen	82
7.6	Einfluss des Versuchsaufbaus.....	84
7.7	Zusammenfassung	86
8	Elektrochemische NiP-Auflösung.....	87
8.1	Optische Beschreibung der Auflösung.....	87
8.2	Einfluss der Auflösung auf die Schichtdickenverteilung	91
8.3	Elektrochemische Charakterisierung.....	93
	8.3.1 Galvanostatische Auflösung	93
	8.3.1.1 Einfluss der Auflösetemperatur.....	95
	8.3.1.2 Einfluss der Auflösestromdichte	96
	8.3.1.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit.....	97
	8.3.2 Galvanodynamische Auflösung	98
	8.3.2.1 Einfluss der Startstromdichte der galvanodynamischen Auflösung.....	99
	8.3.2.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	99
8.4	Zusammenfassung	100
9	Einfluss der Bleikonzentration	101
9.1	Schichtdickenverteilung	101
9.2	Einfluss Bleikonzentration im Becherglas.....	103
9.3	Einfluss Bleikonzentration in der Strömungszelle 2.2.....	106
9.4	Einfluss Bleikonzentration in der Strömungszelle 3.....	107
9.5	Einfluss durch den Versuchsaufbau	108
9.6	Einfluss der Bleikonzentration auf die Auflösung.....	109
9.7	Zusammenfassung	112
10	Einfluss von Thioharnstoff.....	113
10.1	Einfluss von Thioharnstoff auf die Abscheidung und Auflösung	113
10.2	Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die Schichtdickenverteilung	115
10.3	Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die autokatalytische Abscheidung.....	116
10.4	Einfluss von Pb mit TU.....	118
10.5	Galvanostatische Auflösung	119
10.6	Galvanodynamische Auflösung in Abhängigkeit von verschiedenen Auflöselektrolyte.....	120
10.7	Einfluss des Phosphorgehaltes und des Schwefelgehaltes auf das Auflösepotential.....	125
10.8	Zusammenfassung	126
11	Strömungsabhängigkeit	127
11.1	Strömungszelle 2.1.....	127
11.2	Strömungszelle 2.2.....	130
11.3	Strömungszelle 3	134
11.4	Vergleich der Strömungszelle 2.2 und 3.....	138
11.5	Vergleich der Inhibierung durch die Bleikonzentration und die Strömungsgeschwindigkeit.....	139
12	Zusammenfassung.....	140
13	Anhang.....	142
14	Literaturverzeichnis	143

1 Einleitung

Die Schichtdickenbestimmung der elektrochemischen Metallabscheidung ist durch den Zusammenhang der geflossenen Ladung und der dadurch reduzierten Metallmenge möglich (Faraday'sches Gesetz). Die autokatalytische Metallabscheidung ist ein Beispiel für die außenstromlose Metallabscheidung. Die anodische Oxidation des Reduktionsmittels liefert die Elektronen für die Reduktion der Metallionen. Eine Berechnung der Schichtdicke ist durch die Messung des geflossenen Stroms nicht möglich.

Der Einsatz der Quarzmikrowaage (Quartz Crystal Microbalance, QCM) erlaubt die Schichtdicke *in situ* zu bestimmen. Sauerbrey [1] bestimmte die Dicke dünner Metallschichten durch Messung in der Gasphase. In den achtziger Jahren wurde die QCM erstmals *in situ* zur Schichtdickenmessung während der elektrochemischen Metallabscheidung eingesetzt. Einen Überblick über die Entwicklung der elektrochemischen QCM gibt Buttry [2].

Der Stofftransport lässt sich für rotierende Scheibenelektroden (RDE) exakt bestimmen [3]. Durch die Rotation der RDE wird die Elektrode gleichmäßig angeströmt. Die Strömungsgrenzschicht der Elektrode bildet sich bei laminaren Bedingungen gleichmäßig aus. Transportabhängige Reaktionen können mit der RDE sehr gut untersucht werden. Eine Übersicht über die RDE bietet Opekar [4] in seiner Arbeit.

Jeffrey et al. [5] beschreiben eine rotierende Quarzmikrowaage (rotating quartz crystal microbalance, RQCM). Die Autoren untersuchten die cyanidische Kupferabscheidung und Auflösung. Eine Rotation der QCM ist nur schwer realisierbar. Der Einsatz einer Strömungszelle ermöglicht die hydrodynamischen Bedingungen an der Elektrode zu untersuchen. In der Literatur werden verschiedene Strömungszellen mit unterschiedlichen Aufgabengebieten beschrieben. Die Kombination von einer Strömungszelle mit der QCM werden von Itagaki et al. [6] und Jusys et al. [7] beschrieben. Die hydrodynamischen Bedingungen sind für die Untersuchung transportabhängiger Reaktionen nicht ausreichend. Die Strömungsgrenzschicht ist in den verwendeten Strömungszellen nicht gleichmäßig über die gesamte Elektrode.

Die autokatalytische Nickelphosphorabscheidung (NiP-Abscheidung) wird erstmals von Wurtz 1845 beschrieben [8]. Die Abscheidung erfolgte pulverförmig bereits bei der Elektrolytzusammenführung. Brenner und Riddell [9] entwickelten 1946 einen alkalischen autokatalytischen NiP-Elektrolyten mit dem eine gezielte NiP-Abscheidung möglich war. Gutzeit [10, 11, 12, 13, 14] zeigte in seinen Publikationen die wissenschaftlichen Grundlagen der NiP-Abscheidung auf. Gutzeit beschrieb als Stabilisator u.a. Blei. Bielinski [15] beschrieb in seiner Arbeit die Wirkweise von Stabilisatoren und ordnete die Stabilisatoren in verschiedene Gruppen.

Der Einfluss der Strömung auf die autokatalytische NiP-Abscheidung ist mehrfach in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Urlberger [16] beschreibt in seiner Arbeit, dass die Diffusionsgrenzschichtdicke durch die Elektrolytbewegung verkleinert wird und dadurch die Abscheidung inhibiert werden kann. Die Arbeit

von van der Putten [17] beschreibt die ungleichmäßige NiP-Abscheidung auf Kupferpads und beschreibt den Einfluss der Diffusion.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer QCM-Strömungszelle, die zur Untersuchung der autokatalytischen NiP-Abscheidung eingesetzt werden kann. Der Vergleich zu dem bekannten Versuchsaufbau der RDE wird beschrieben. Der transportabhängige Einfluss der Stabilisatoren Blei und Thioharnstoff werden überprüft und beschrieben. Die Quarzmikrowaage wird zur *in situ* Schichtdickenmessung eingesetzt. Das elektrochemische Auflöseverhalten der NiP-Schicht wird zur Charakterisierung der Stabilisatoren verwendet.

2 Grundlagen

2.1 Elektrochemie und Konvektion

Die Verwendung einer Strömungszelle zur Untersuchung der Nickelphosphorabscheidung erfordert Kenntnisse über die hydrodynamischen Bedingungen an der angeströmten Elektrode. Die Grenzschichttheorie in Kapitel 2.1.2 beschreibt die Bedingungen an Elektroden aufgrund von Konzentrationsgradienten und Strömungen. Als Referenzsystem wird die Methodik der rotierenden Scheibenelektrode (Kap. 2.1.2.1) dargestellt. Elektrochemische Grundlagen zur Charakterisierung der Versuchsbedingungen werden in Kapitel 2.1.3 aufgezeigt. Sie beschreiben die Redoxreaktionen und die Elektrodenkinetik während der elektrochemischen Metallabscheidung. In Kapitel 2.2 befinden sich die Grundlagen der NiP-Abscheidung, die Beschreibung der Stabilisatoren und die Auflösung der NiP-Schicht. Die numerische Simulation und die Quarzmikrowaage werden in Kapitel 2.3 dargestellt.

2.1.1 Diffusion und Stofftransport

Wird an einer Elektrode ein Metall abgeschieden, müssen die Metallionen an die Grenzfläche der Elektrolyt-Elektrode gelangen. Durch den Stoffumsatz an der Elektrode verringert sich die Konzentration des Elektrolyten innerhalb der Grenzschicht. Der entstehende Konzentrationsgradient wird als Triebkraft der Diffusion angesehen. Die Diffusion kann durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden [18]. Das erste Ficksche Gesetz beschreibt, dass der Teilchenfluss proportional zum Konzentrationsgradienten ist (Gl. 1). Das zweite Ficksche Gesetz berücksichtigt die zeitliche Änderung des Konzentrationsgradienten (Gl. 2).

	1. Ficksches Gesetz	$J_i(x,t) = \text{Teilchenstromdichte der Spezies } i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$
Gl. 1	$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x}$	$D_i = \text{Diffusionskoeffizient der Spezies } i \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$
	2. Ficksches Gesetz	$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} = \text{Konzentrationsgradient []}$
Gl. 2	$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} \right)$	$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = \text{zeitliche Konzentrationsänderung der Spezies } i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$

Die Diffusion ist für die Beschreibung des Teilchenflusses innerhalb eines Elektrolyten zu einer Elektrode nicht ausreichend. Neben der Diffusion sind die Migration und Konvektion für den Teilchenfluss innerhalb des Elektrolyten zu berücksichtigen. Die Nernst-Planck-Gleichung [19] beschreibt den Teilchenfluss in einem Elektrolyten durch drei Terme (vgl. Gl. 3 a-c) und ist in der folgenden Gleichung aufgezeigt:

Nernst-Planck-Gleichung

Gl. 3
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + c_i v(x)$$

Gl. 3 a Diffusion:
$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$$

Gl. 3 b Migration:
$$J_i(x) = -\frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

Gl. 3 c Konvektion:
$$J_i(x) = c_i v(x)$$

J_i = Teilchenstromdichte der Spezies i $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$

D_i = Diffusionskoeffizient der Spezies i $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$

$\frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$ = Konzentrationsgradient []

z_i = Ladungszahl der Spezies i []

F = Faradaykonstante $\left[\frac{\text{A}}{\text{mol}} \right]$

$\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ = Potentialgradient []

Der erste Term der Nernst-Planck-Gleichung beschreibt die Diffusion (Gl. 3 a), die durch das Ficksche Gesetz (Gl. 1) definiert ist. Der zweite Term (Gl. 3 b) beschreibt die Migration, die Geschwindigkeit aufgrund des elektrischen Potentials. Durch eine ausreichende Leitsalzkonzentration in einem Elektrolyten kann die Migration vernachlässigt werden. Die hydrodynamischen Strömungsbedingungen werden durch den dritten Term der Konvektion (Gl. 3 c) beschrieben.

2.1.2 Strömungslehre und Grenzschichttheorie

Beim Eintauchen einer Elektrode in einen Elektrolyten bildet sich eine Grenzschicht aus. Der Potentialverlauf der Grenzschicht entsteht durch die Ausrichtung und Anordnung von Ionen innerhalb der Grenzfläche. Das Stern Modell kombiniert einzelne Modelle, um den Potentialverlauf an der Grenzfläche möglichst genau zu beschreiben. Stern kombiniert das Helmholtzmodell der starren Doppelschicht mit dem Modell nach Gouy-Chapman. Die Abb. 1 zeigt die Anordnung der Ionen an einer Grenzfläche und den Potentialverlauf der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt nach Stern. Die Ionen sind innerhalb der äußeren Helmholtzschicht (*outer Helmholtz plane - OHP*) fest an die Oberfläche gebunden. Der starren Anordnung der Ionen innerhalb der OHP folgt eine diffuse Anordnung. Diese diffuse Anordnung der Moleküle beschreibt das Gouy-Chapman-Modell. Das Modell nach Stern berücksichtigt nicht die innere Helmholtz-Schicht (*inner Helmholtz plane - IHP*). Innerhalb der IHP sind die Ionen an der Elektrode chemische gebunden und besitzen keine Solvathülle. Die Erweiterung des Stern-Modells mit der IHP von Graham ermöglicht eine genauere Beschreibung der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt.

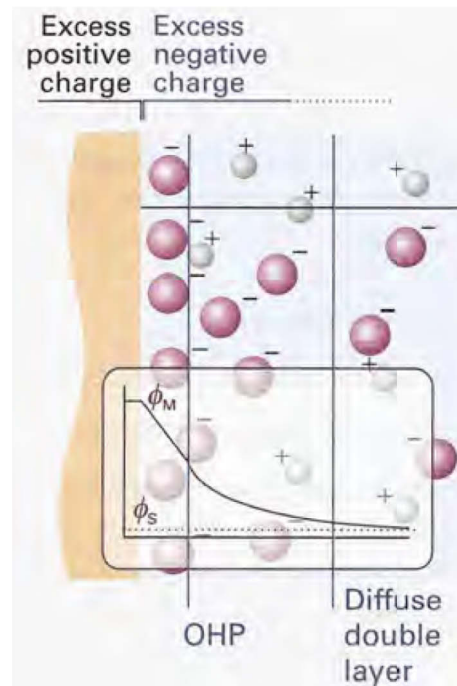


Abb. 1: Stern-Modell, Grenzschicht einer Elektrode mit Potentialverlauf nach [20]. OHP = Äußere Helmholtzschicht, ϕ_M = Potential des Metalls, ϕ_S = Potential im Elektrolyten.

Wird an einer Elektrode ein Stoff umgesetzt entsteht ein Konzentrationsgradient. Dieser Konzentrationsgradient kann durch die Nernstsche Diffusionsschicht modelliert werden. Die Reaktanden gelangen durch Diffusion und durch Konvektion an die Elektrodenoberfläche (vgl. Kap. 2.1.1). Neben der Diffusionsgrenzschicht kann eine Strömungsgrenzschicht definiert werden. Diese Strömungsgrenzschicht wird als Prandtlsche Grenzschicht beschrieben. Die Abb. 2 zeigt schematisch den Verlauf den Konzentrationsverlauf und der Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit an der Grenzschicht Elektrolyt-Elektrode.

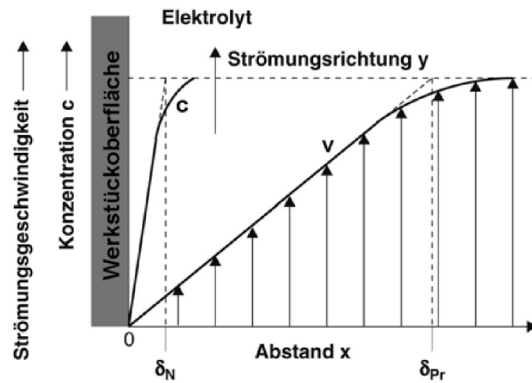


Abb. 2: Schematische Darstellung der Diffusionsgrenzschicht (Nernstsche Grenzschicht - δ_N) und Strömungsgrenzschicht (Prandtlsche Grenzschicht δ_{Pr}) nach [3].

Die Gl. 4 zeigt den Zusammenhang der Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} und der Diffusionsgrenzschicht δ_N und gilt unabhängig von der Geometrie [3].

Gl. 4
$$\delta_N = \delta_{Pr} \cdot \left(\frac{v}{D}\right)^{-1/3}$$

$$\delta_N = \text{Nernstsche Grenzschicht [m]} \quad v = \text{kinematische Viskosität [m}^2/\text{s]}$$

$$\delta_{Pr} = \text{Prandtlsche Grenzschicht [m]} \quad D = \text{Diffusionskoeffizient [m}^2/\text{s]}$$

Die Abhängigkeit der Diffusionsgrenzschicht von der Strömungsgrenzschicht beschreibt den Einfluss der Konvektion auf diffusionsabhängige Reaktionen. Durch eine stärkere Anströmung der Elektrode wird die Strömungsgrenzschichtdicke und damit die Diffusionsgrenzschicht geringer. Der Stoffumsatz an der Elektrode kann mit einer stärkeren Anströmung gesteigert werden.

2.1.2.1 Rotierende Scheibenelektrode

Die Strömungsbedingungen der rotierenden Scheibenelektrode (*rotating disc electrode* - RDE) wird in der Literatur beschrieben [vgl. 21]. Die Strömung an einer RDE wird durch Reibung verursacht, die Flüssigkeit an dem rotierenden Zylinder wird aufgrund von Reibung mitgerissen. Die Strömungsbedingungen an einer RDE zeigt die folgende Abbildung (Abb. 3). Die Anströmung der RDE setzt sich aus drei verschiedenen Geschwindigkeitskomponenten zusammen. Die radiale u , azimutale v und axiale w Geschwindigkeitskomponente zeigen die Strömungsbedingungen am rotierenden Körper.

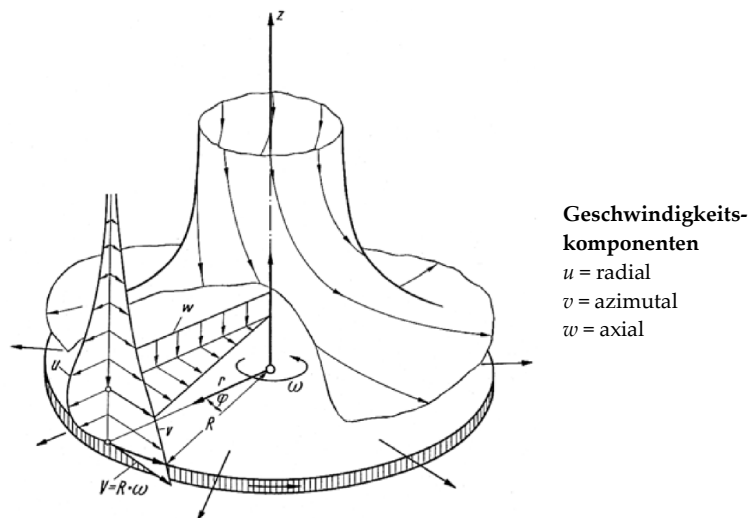


Abb. 3: Schematische Darstellung der Strömung infolge der Rotation einer RDE nach [21].

Definitionsgemäß ist die Strömungsgrenzschichtdicke als Abstand von der rotierenden Elektrode definiert, bei dem die Umfangsgeschwindigkeit auf 1 % im Vergleich zu der Scheibengeschwindigkeit abgenommen hat. Die folgende Gleichung bestimmt die Strömungsgrenzschichtdicke der rotierenden Scheibenelektrode nach Schlichting [21]:

$$\text{Gl. 5} \quad \delta = 5,5 \cdot \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

δ = Grenzschichtdicke [m]
 ν = kinematische Viskosität [m²/s]
 ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s]

Die Strömungsgrenzschicht δ ist von der kinematischen Viskosität ν und von der Winkelgeschwindigkeit ω abhängig. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit nimmt die Grenzschichtdicke ab. Die Strömungsgrenzschicht ist unabhängig von dem Radius r der RDE und somit über die gesamte Elektrodenfläche gleich. Die Winkelgeschwindigkeit wird durch folgende Gleichung beschrieben und zeigt den Zusammenhang zu der Rotation:

$$\text{Gl. 6} \quad \omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s] f = Frequenz [1/s]

Die Rotation der RDE wird durch die Frequenz f beschrieben und zeigt den Zusammenhang der Winkelgeschwindigkeit ω und der Rotation. Die Voraussetzung für die Berechnung der Strömungsgrenzschicht ist eine laminare Strömung. Mithilfe der Reynoldszahl wird die Strömung an der RDE als laminar oder turbulent bewertet. Ab einer kritischen Reynoldszahl $Re_{crit.}$ ist die Strömung turbulent ($Re > Re_{crit.}$), ist $Re < Re_{crit.}$, ist die Strömung laminar. Die Reynoldszahl kann durch folgende Gleichung berechnet werden:

$$\text{Gl. 7} \quad Re = \frac{R^2 \cdot \omega}{\nu}$$

Re = Reynoldszahl ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s]
 R = Radius [m] ν = kinematische Viskosität [m²/s]

Die Reynoldszahl wird mit dem Radius R , der Winkelgeschwindigkeit ω und der kinematischen Viskosität ν bestimmt.

Die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht δ_N der RDE kann nach [22] mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{Gl. 8} \quad \delta_N = 1.61 \cdot \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + 0.35 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{0.36}\right)$$

δ_N = Nernstsche Grenzschicht [m]
 D = Diffusionskoeffizient [m²/s]
 ν = kinematische Viskosität [m²/s]
 ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s]

Die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht δ_N ist von dem Diffusionskoeffizienten D , der kinematischen Viskosität ν und der Winkelgeschwindigkeit ω abhängig. Die Winkelgeschwindigkeit ω der RDE beschreibt die Abhängigkeit der Diffusionsgrenzschicht von der Rotation und der daraus resultierenden Konvektion (vgl. Gl. 6).

Die Levich Gleichung [4] beschreibt den Zusammenhang zwischen der Rotationsgeschwindigkeit der RDE und der Grenzstromdichte j_{gr} :

$$\text{Gl. 9} \quad j_{gr} = 0.62 \cdot z \cdot F \cdot c_{El} \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot A$$

j_{Gr} = Grenzstrom [A] D = Diffusionskoeffizient [m²/s]
 z = Ladungszahl [] ν = kinematische Viskosität [m²/s]
 F = Faradaykonstante [A/mol] ω = Winkelgeschwindigkeit [1/s]
 c_{El} = Elektrolytkonzentration [mol/L] A = Fläche [m²]

Die Grenzstromdichte ist von der Konzentration innerhalb des Elektrolyten c_{El} , dem Diffusionskoeffizienten D , der kinematischen Viskosität ν und der Winkelgeschwindigkeit ω abhängig.

2.1.2.2 Strömungszellen

Die Abb. 4 zeigt schematisch die ebene Staupunktströmung. Die Strömung setzt sich aus zwei Geschwindigkeitskomponenten zusammen, der radialen (u) und der azimuthalen (v) Komponente.

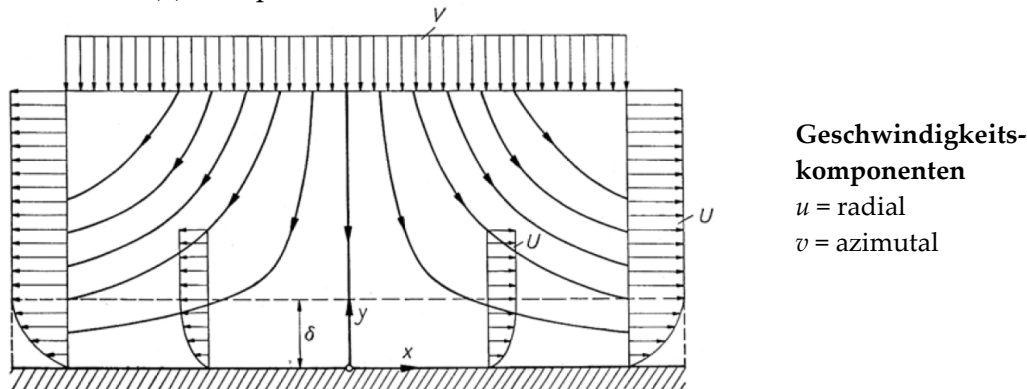


Abb. 4: Schematische Darstellung der ebenen Staupunktströmung nach [21]. Geschwindigkeitskomponenten der ebenen Staupunktströmung sind u = radial und v = azimuthal.

Im Vergleich zu den Strömungsbedingungen an der RDE entfällt die axiale Geschwindigkeitskomponente. Die axialsymmetrische, ebene Staupunktströmung beschreibt die mittige Anströmung der Elektrode. Die in dieser Arbeit verwendeten Strömungszellen können durch die ebene Staupunktströmung beschrieben werden.

Die nachstehende Formel definiert die Strömungsgrenzschicht für die ebene Staupunktströmung [21]:

$$\text{Gl. 10} \quad \delta = 2.8 \sqrt{\frac{\nu}{a}} \quad \begin{array}{l} \delta = \text{Grenzschichtdicke [m]} \\ \nu = \text{kinematische Viskosität [m}^2\text{/s]} \end{array} \quad \begin{array}{l} a = \text{Geschwindigkeitsgradient der} \\ \text{reibungsfreien Außenströmung [m/s]} \end{array}$$

Die Strömungsgrenzschicht ist von der kinematischen Viskosität ν und der Geschwindigkeitskomponente der reibungsfreien Außenströmung a abhängig. Voraussetzung für die Berechnung der Strömungsgrenzschicht sind laminare Strömungsbedingungen.

In der Literatur werden verschiedene Strömungszellen beschrieben [23, 24, 25, 26]. Die Verwendung von Strömungszellen und der Quarzmikrowaage sind ebenfalls beschrieben [6, 7, 27].

Itagaki et al. [6] verwenden eine Strömungszelle kombiniert mit einer QCM. Die Abb. 5 zeigt den Versuchsaufbau von Itagaki et al. [6].

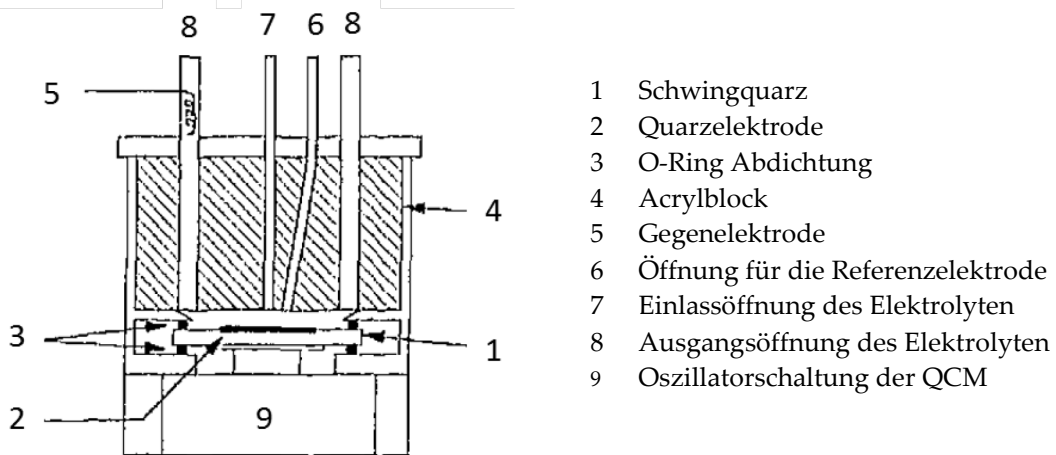


Abb. 5: Schematische Darstellung der QCM mit Strömungszelle nach Itagaki et al. [6].

Die Autoren untersuchen mit der angeströmten Elektrode die aktive Auflösung von Kupfer in saurer Perchloratlösung. Die laminare Strömung variiert zwischen 5,4-37,8 ml/min. Der Abstand zwischen Elektrode und der Einströmöffnung beträgt 4,5 mm.

Jusys et al. [7] verwenden eine andere Strömungszelle mit der QCM. Die Anströmung der Quarzelektrode erfolgt durch eine Kapillare oberhalb der Elektrode. Die Abb. 6 zeigt Strömungszelle von Jusys et al. Die Kapillardurchmesser des verwendeten Versuchsaufbaus von Jusys et al. ist 0,8 mm, der Abstand zwischen Kapillare und Elektrode beträgt 2 mm. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde zwischen 0 und 54 ml/min variiert. Jusys et al. untersuchten die Oxidation von Kobalt an einer Kupferelektrode. Karyakin et al. beschreiben in ihrer Arbeit [28] die Abhängigkeit der Grenzschicht von dem Elektrodenradius einer *wall-jet electrode* (vgl. Abb. 7). Die Eingangsöffnung der Anströmdüse (*nozzle*) ist im Vergleich zu der Elektrodenfläche kleiner. Die Größe der Eingangsöffnung und die Strömungsgeschwindigkeit werden variiert.

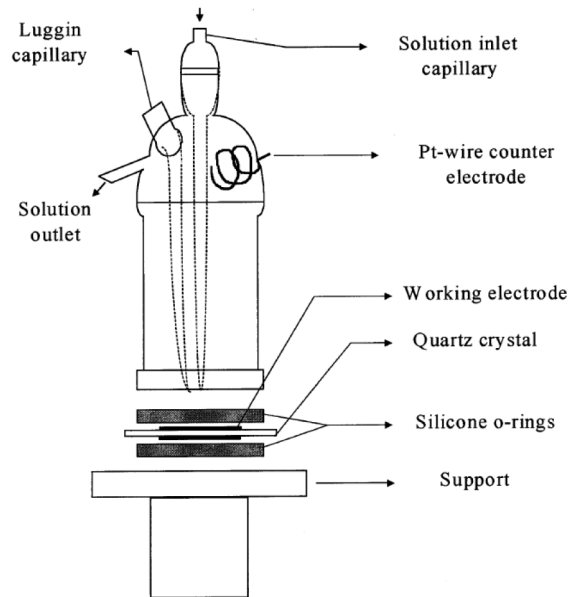
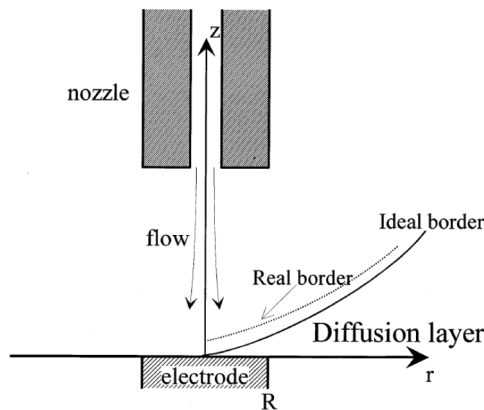


Abb. 6: Schematische Darstellung der QCM mit Strömungszelle nach Jusys et al. [7].

a) Schematische Darstellung



b) Grenzstromdichte vs. Elektrodenradius

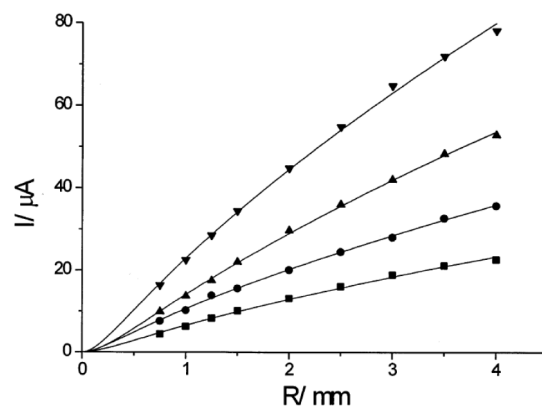


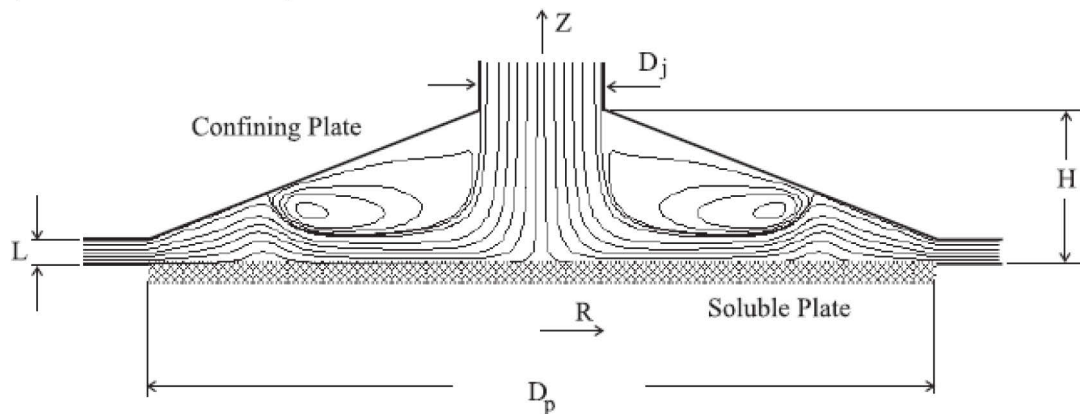
Abb. 7: Schematische Darstellung der Strömungsgrenzschicht der wall-jet electrode [28] und die theoretische Grenzstromdichte in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius [29]. Variation der Strömungsgeschwindigkeit v_f und des Düsendurchmessers a : (■) $v_f = 1,9$ ml/min; $a = 0,7$ mm (●) $v_f = 1,9$ ml/min; $a = 0,3$ mm (▲) $v_f = 6,5$ ml/min; $a = 0,7$ mm (▼) $v_f = 6,5$ ml/min; $a = 0,3$ mm.

Die Abb. 7 a) zeigt, dass die Diffusionsschichtdicke mit zunehmendem Elektrodenradius größer wird. Dies kann durch eine geringe Anströmung in der Elektrodenmitte und einer starken Anströmung in den Randbereichen der Elektrode erklärt werden. Das Diagramm in Abb. 7 b) zeigt den Grenzstrom des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von dem Elektrodendurchmesser. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und zunehmendem Düsendurchmesser

nimmt die mittlere Grenzstromdichte zu. Die Grenzstromdichte ist im Mittelpunkt der Elektrode null und nimmt mit zunehmendem Elektrodenradius zu. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit steigt der Unterschied der Grenzstromdichte in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius. Ein gleichmäßiger Stoffumsatz der Elektrode wird nicht beschrieben.

Miranda et al. zeigen in ihrer Arbeit [30] eine Strömungszelle mit einem Begrenzungskörper (*Confining Plate*). Die Anströmung der Elektrode erfolgt mittig, ein schräger Begrenzungskörper ist oberhalb der Elektrode angeordnet. Eine schematische Darstellung und simulierte Strömungsverteilung zeigt die folgende Abbildung:

a) Schematische Darstellung



b) Strömungsverteilung

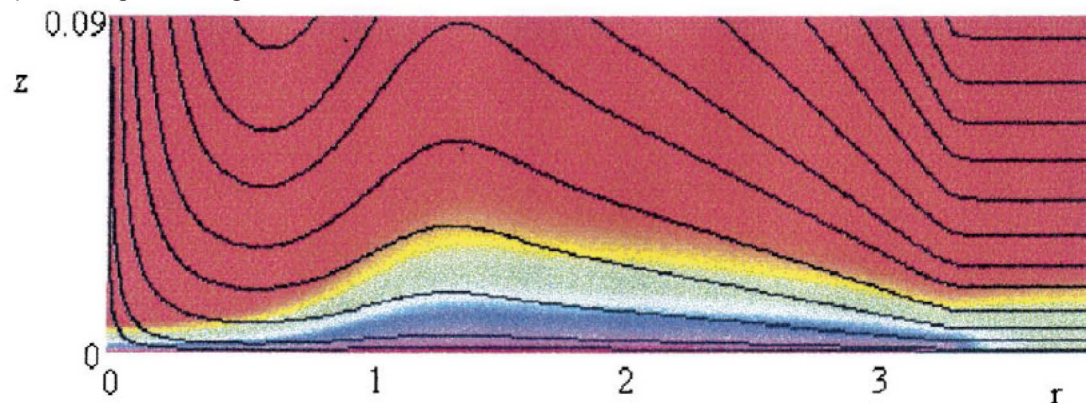


Abb. 8: Schematische Darstellung der Strömungszelle mit Begrenzungskörper (Confining Plate) a) und der Strömungsverteilung b) [30].

Die schematische Darstellung (Abb. 8 a) zeigt die angeströmte Elektrode und den Gegenkörper. Der Gegenkörper beeinflusst den Verlauf der Strömungslinien (Abb. 8 b). Die Strömungslinien verlaufen nicht parallel zu der Elektrode, eine gleichmäßige Anströmung ist nicht vorhanden.

Briseno et al. [27] verwenden in ihrer Arbeit eine schräg angeströmte QCM mit Strömungszelle. Die Anströmung erfolgt durch einen Einströmkanal, der einen Winkel von ca. 60° zur Ausgangsöffnung aufweist (Abb. 9).

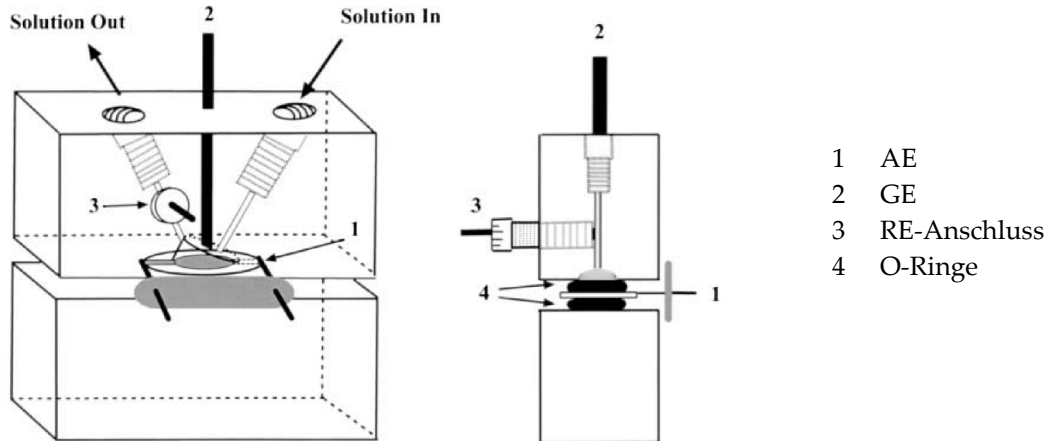


Abb. 9: Schematische Darstellung der QCM mit Strömungszelle nach Briseno [27].

Das Elektrolytvolumen der Strömungszelle ist $70 \mu\text{l}$, die Strömungsgeschwindigkeit beträgt $0,0133 \text{ ml/min}$. Mit dem Versuchsaufbau wurde die Adsorption von Metallothioneins (MTs) auf einer Quecksilberelektrode untersucht.

Schuppert et al. [26] beschreiben in ihrer Arbeit eine *scanning flow cell*. Die Strömungskanäle weisen einen Durchmesser von 1 mm auf und einen Winkel von 60° zwischen dem Einströmkanal und dem Ausströmkanal (Abb. 10). Die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der *scanning flow cell* wurde zwischen $0,47 \text{ ml/min}$ und $1,1 \text{ ml/min}$ variiert. Als Vergleichssystem zwischen der Strömungszelle und der RDE wurde die Sauerstoffreduktionsreaktion an Platin verwendet.

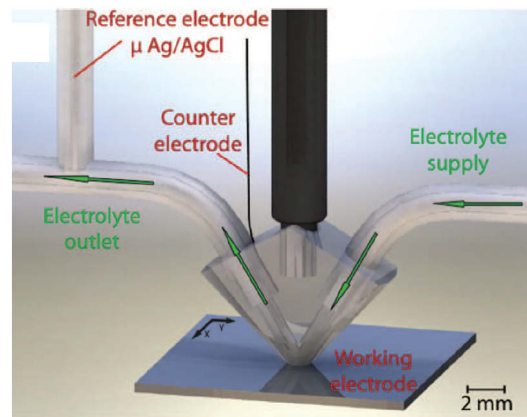
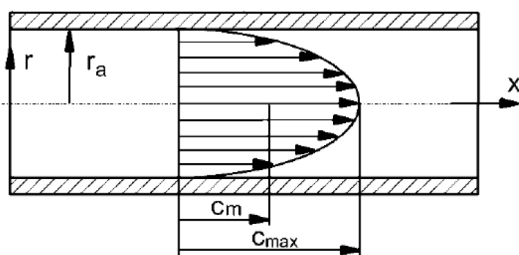


Abb. 10: CAD Model der Strömungszelle (scanning flow cell) [26].

Wird ein Rohr durchströmt bildet sich ein Geschwindigkeitsprofil aufgrund der Wandreibung aus. Das Geschwindigkeitsprofil für laminare Strömung wird als Hagen-Poiseuille-Strömung beschrieben und ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Die parabolische Geschwindigkeitsverteilung zeigt die maximale Strömungsgeschwindigkeit c_{max} und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit c_m (vgl. Gl. 11).

a) Rohrströmung



b) Diffusor Strömung

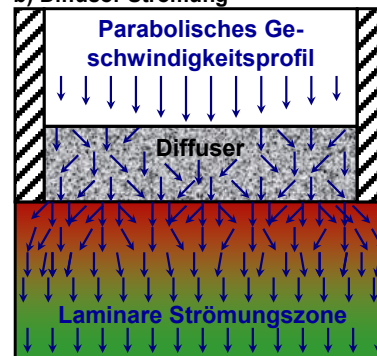


Abb. 11: Geschwindigkeitsprofil der laminaren Rohrströmung (Hagen-Poiseuille-Strömung) [31] und schematische Darstellung der Diffusorströmung.

Gl. 11 $c_m = \frac{c_{\max}}{2}$ c_{\max} = maximale Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
 c_m = mittlere Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Die größere Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrmitte wird durch den Einsatz eines Diffusors verhindert (vgl. Abb. 11, S. 10). Als Diffusor wird in dieser Arbeit ein poröses Filterglas in die Rohrleitung eingesetzt (vgl. Kap. 3.1). Der Elektrolyt durchströmt den Diffusor und erzeugt aus beliebigen Eintrittsgeschwindigkeitsprofilen eine ortsunabhängige gleichstarke Austrittsströmung. Ein ausreichender erzeugter Druckabfall des Diffusors und eine gleichmäßige Porenverteilung sind für die gleichmäßige Austrittsströmung nötig. Am Diffusoraustritt addieren sich die einzelnen Porenströmungen, so dass nach sehr kurzer Strecke eine laminare, homogene Strömung entsteht (Laminare Strömungszone).

2.1.3 Redoxreaktion Hexacyanoferrat

Die Elektrodenkinetik des reversiblen Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III ermöglicht die elektrochemische Charakterisierung der hydrodynamischen Bedingungen. Die Redoxreaktion ist in der folgenden Gleichung dargestellt:



Die zyklische Voltammetrie (*cyclic voltammetry*, CV) ermöglicht die Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge an einer Elektrode. Das Potential wird dabei zyklisch zwischen zwei Grenzpotentialen mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit variiert. Der resultierende Strom wird aufgezeichnet. Als Startpunkt eines CVs wird das Ruhepotential (*open circuit potential*, OCP) gewählt. Wird das Potential verändert, kann eine elektrochemische Reaktion erzwungen werden und der Strom steigt an. Die Form des zyklischen Voltammogramms ist von dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Redoxreaktion abhängig.

Folgende Abbildung zeigt beispielhaft potentiodynamische Strom-Spannungskurven für verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte einer elektrochemischen Reaktion.

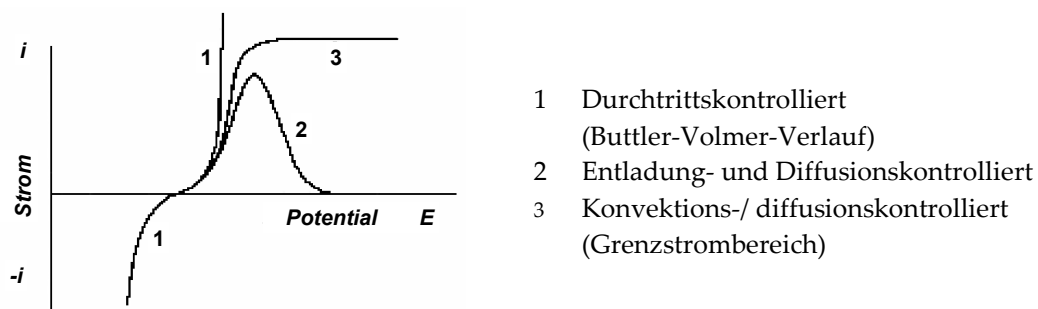


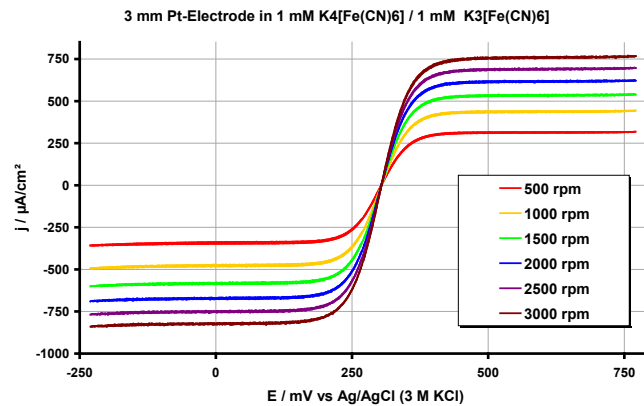
Abb. 12: Potentiodynamische Strom-Spannungskurven in Abhängigkeit von den verschiedenen Stofftransportabhängigkeiten (1-3) [3].

Das Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III zeigt bei ausreichender Anströmung ein Verhalten entsprechend Kurve 3 (Abb. 12). Der Strom steigt beginnend beim OCP bis zu einer maximalen Stromdichte (*Grenzstromdichte*, j_{Gr}) an. Beim Erreichen dieser maximalen Stromdichte bleibt der Strom bei gleich bleibenden hydrodynamischen Bedingungen konstant. Die Redoxreaktion ist konvektions- bzw. diffusionsabhängig. Durch konstante Strömungsbedingungen an einer Elektrode können die ermittelten Grenzströme in Abhängigkeit von der Konvektion untersucht werden.

Die Abb. 13 a) zeigt die Grenzströme des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III der rotierenden Scheibenelektrode. Die Abb. 13 b) zeigt die Grenzströme in Abhängigkeit von der Wurzelfunktion der Umdrehungsgeschwindigkeit. Diese Auftragung wird als Levich-Plot (Abb. 13 b) bezeichnet und wird durch die Arbeit von Levich [33] beschrieben.

Die gemessenen Grenzströme werden als Maß für die Anströmung der Elektrode verwendet. Der Vergleich der Grenzstromdichte einer Redoxreaktion ermöglicht die Bewertung der Strömung verschiedener Versuchsaufbauten. Ist der Grenzstrom von zwei verschiedenen Versuchsaufbauten gleich, ist die mittlere Grenzschichtdicke und die mittlere Anströmung gleich. Die Anströmung der RDE und der Elektrode innerhalb einer Strömungszelle wird durch die Grenzstromdichte bewertet (vgl. Kap. 5). In der Literatur finden sich Anwendungsbeispiele der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III. Itagaki et al. [6] verwendet die Redoxreaktion zur Charakterisierung der Strömungsbedingungen einer Strömungszelle.

a) Zyklisches Voltammogramm



b) Levich-Plot

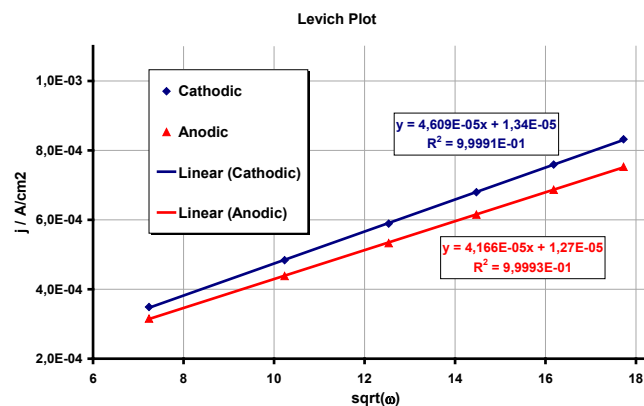


Abb. 13: Zyklische Voltammogramme bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten (oben) und Levich-Plot (unten) der Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [32].

2.2 Grundlagen der autokatalytischen NiP-Abscheidung

Die autokatalytische Nickelphosphorabscheidung ist eine transportabhängige Metallabscheidung. Ein im Elektrolyten enthaltenes Reduktionsmittel liefert bei der autokatalytischen NiP-Abscheidung die für die Nickelreduktion erforderlichen Elektronen (vgl. Kap. 2.2.2). Die verschiedenen Abscheidereaktionen können durch die Mischpotentialtheorie beschrieben werden (vgl. Kap. 2.2.1). Das Vorhandensein eines Reduktionsmittels innerhalb des Elektrolyten erfordert den Einsatz eines Stabilisators. Dieser Stabilisator verhindert die unkontrollierte Elektrolytzersetzung und steuert durch Adsorption an der Elektrode die Abscheidengeschwindigkeit (vgl. Kap. 2.2.4). Der Transport einzelner Reaktanden an der Elektrode findet

innerhalb der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt durch Diffusion statt. Für die Abscheidegeschwindigkeit ist die Diffusion des Stabilisators an die Oberfläche entscheidend. Mit zunehmender Stabilisatoradsorption (z.B. Bleiionen) an der Elektrode wird die Abscheidung stärker inhibiert (vgl. Abb. 26, S. 25).

2.2.1 Mischpotentialtheorie

Die Mischpotentialtheorie (*mixed potential theory*, MPT) kann die autokatalytische Abscheidung beschreiben. Die Theorie entstammt der Korrosionskunde und wurde von Wagner und Traud [34] erstmalig beschrieben. Die Abb. 14 zeigt die Beschreibung der MPT in einem Strom-Potential-Diagramm. Das Strom-Potential-Diagramm zeigt die beiden Teilstromkurven der anodischen und der kathodischen Teilreaktionen der autokatalytischen Abscheidung. Die gestrichelte Linie zeigt den Stromdichte-Potential-Verlauf der gesamten Reaktion. Die Ströme der anodischen Teilreaktion i_a und der kathodischen Teilreaktion i_c sind beim Mischpotential E_{mp} gleich groß. Die anodische Oxidation des Reduktionsmittels und die kathodische Reduktion der Metallionen erfolgt an verschiedenen Stellen der Elektrodenoberfläche. Bei der Mischpotentialtheorie werden die Oxidation des Reduktionsmittels und die Reduktion der Metallionen der autokatalytischen Metallabscheidung beschrieben. Parallel ablaufende Nebenreaktion wie bspw. Wasserstoffabscheidung, Oxidation anderer Elektrolytzusätze, etc. werden nicht berücksichtigt. Ablaufende Nebenreaktionen können dazu führen, dass die Mischpotentialtheorie nicht auf einzelne autokatalytische Abscheidungen angewandt werden können.

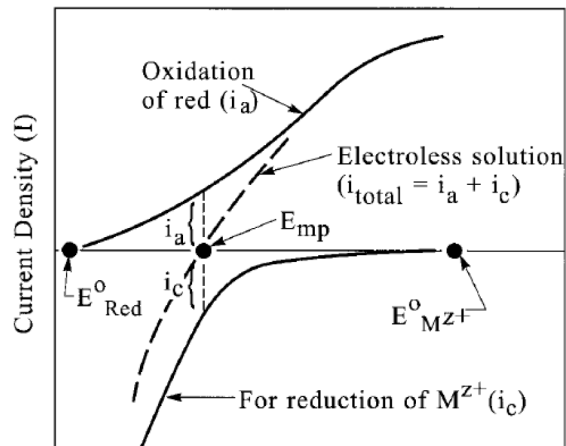


Abb. 14: Strom-Potential-Kurve, autokatalytische Abscheidung, Mischpotentialtheorie (MPT) [40]. E_{mp} = Mischpotential; i_a = anodischer Strom; i_c = kathodischer Strom; E^0_{Red} = Gleichgewichtspotential der Oxidation; $E^0_{Mz^+}$ = Gleichgewichtspotential der Reduktion.

2.2.2 Reaktionsmechanismen der autokatalytischen NiP-Abscheidung

Ein Reduktionsmittel liefert bei der autokatalytischen Abscheidung die Elektronen, die zu der Reduktion des Metalls nötig sind. Die elektrochemische Redoxreaktion kann in eine anodische und kathodische Reaktion unterteilt werden (vgl. Kap. 2.2.1). Die anodische Oxidation des Reduktionsmittels R an einer katalytisch wirkenden Oberfläche setzt Elektronen e frei (Gl. 13).



Die durch die Oxidation des Reduktionsmittels freigesetzten Elektronen (Gl. 13) ermöglichen die Metallreduktion und somit die Metallabscheidung.

Die Abb. 15 zeigt die Übersicht verschiedener Reduktionsmittel und mögliche abzuscheidende Metalle.

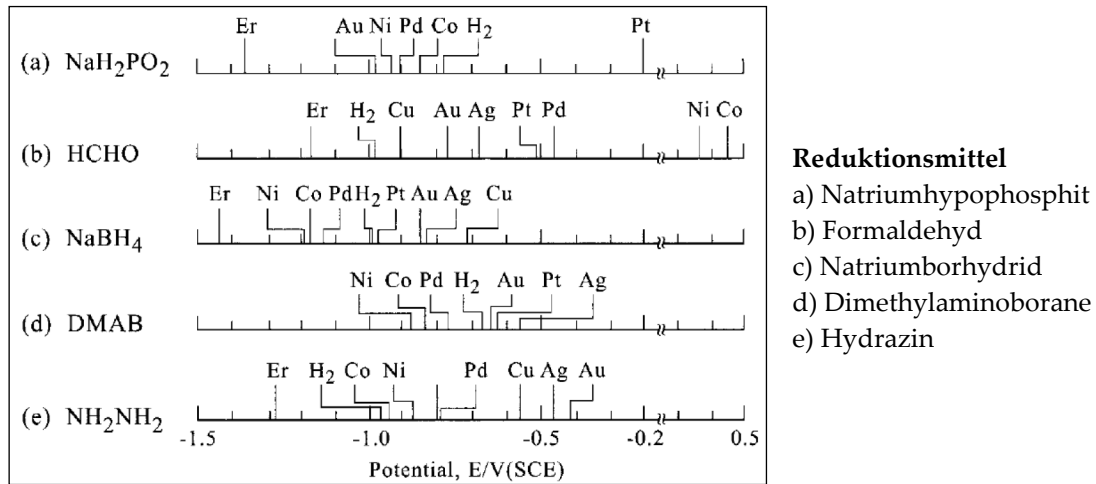
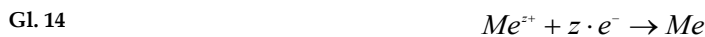


Abb. 15: Katalytische Aktivität der Metalle in Abhängigkeit von dem verwendeten Reduktionsmittel, ermittelte Potentiale bei 10^{-4} A/cm² [35].

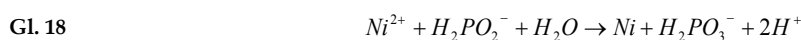
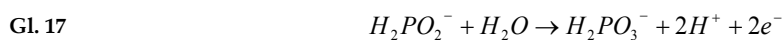
Das Metall Palladium zeigt eine hohe katalytische Aktivität der Natriumhypophosphitoxidation und wird daher häufig als Aktivierung der NiP-Abscheidung eingesetzt. Die Reduktion eines Metallions Me^{z+} ist in Gl. 14 aufgezeigt.



Die gesamte Redoxreaktion der Oxidation und der Reduktion kann wie folgt zusammengefasst werden:

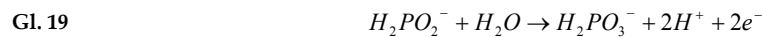


Voraussetzung für den Ablauf der Redoxreaktion (Gl. 15) ist eine katalytisch wirkende Substratoberfläche. Diese katalytisch wirkende Oberfläche ermöglicht die Oxidation des Reduktionsmittels (Gl. 13) und den Elektronenübergang. Ein galvanostatischer Startpuls kann die autokatalytische NiP-Abscheidung katalysieren. Wird die Oxidation des Reduktionsmittels nicht durch die abgeschiedene Metallschicht katalysiert, stoppt die Abscheidung bei einer geschlossenen Metallschicht. Wirkt die abgeschiedene Metallschicht katalytisch, kann eine beliebige Schichtdicke erreicht werden. Neben der Abscheidung reiner Metallschichten können Legierungsschichten autokatalytisch abgeschieden werden. Bei der autokatalytischen NiP-Abscheidung wird neben Nickel auch Phosphor abgeschieden. Als Nickellieferant fungiert ein Nickelsalz (bspw. Nickelsulfat, NiSO₄). Als Reduktionsmittel wird Natriumhypophosphit (NaH₂PO₂) eingesetzt, das Elektronen durch Oxidation an einer katalytisch wirkenden Oberfläche freisetzt. Das Reduktionsmittel Hypophosphit liefert den Phosphor als Legierungselement der NiP-Schicht. Die Hauptreaktion der autokatalytischen NiP-Abscheidung zeigen Gl. 16 bis Gl. 18.



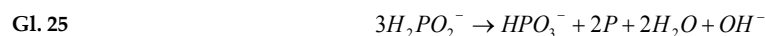
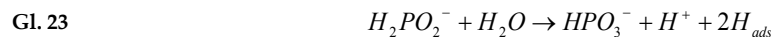
Die Elektronen der Hypophosphitoxidation (Gl. 17) ermöglichen die Reduktion der Nickelionen (Gl. 16). Hypophosphitionen adsorbieren an der katalytisch wirkenden Oberfläche [36], werden oxidiert und geben Elektronen an die Substratoberfläche ab. Elektronen tunneln von der Substratoberfläche aus auf die Nickelionen in der äußeren Helmholtzschicht (OHP) und reduzieren diese dort [39]. Die reduzierten Nickelionen bilden Nickelkolloide und werden auf der Substratoberfläche abgeschieden. Einige wenige Nickelkolloide verlassen die Grenzschicht durch Diffusion und können für eine Elektrolytinstabilität sorgen (vgl. Kap. 2.2.4).

Die anodische Oxidation setzt Hypophosphit um, Ortophosphit und H^+ -Protonen reichern sich im Elektrolyten an. Ein im Elektrolyten enthaltener Puffer soll den pH-Wert möglichst konstant halten. Bei der autokatalytischen NiP-Abscheidung entsteht gasförmiger Wasserstoff, der durch die Oxidation des Hypophosphits entsteht (Gl. 22). Die Reaktionen der Wasserstoffreaktion zeigen die folgenden Gleichungen:



Die Nebenreaktion der Wasserstoffbildung kann während der Abscheidung durch entweichende Gasblasen beobachtet werden. Gavrilov [44] beschreibt, dass die Stromausbeute (Elektronenausbeute) der Nickelabscheidung bei 38 % liegt. Die übrigen 62 % der durch Oxidation des Hypophosphits erzeugten Elektronen werden durch Nebenreaktion (u.a. Wasserstoffbildung) verbraucht. Die Ausbeute der NiP-Abscheidung ist von der Elektrolytzusammensetzung und von den Versuchsbedingungen abhängig. Randin und Hintermann beschreiben in ihrer Arbeit den Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute [37].

Neben dem abgeschiedenen Nickel wird auch atomarer Phosphor gebildet der in die Schicht mit abgeschieden wird. Die Reaktion der Bildung des Phosphors ist nicht endgültig geklärt und wird in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Es kann der direkte (Gl. 23-Gl. 25) und der indirekte Mechanismus der Phosphorabscheidung unterschieden werden.



Eine detaillierte Beschreibung verschiedener Reaktionsmechanismen ist in der Arbeit von Mimani [38] dargestellt. Eine schematische Darstellung des direkten und indirekten Mechanismus zeigt die Abb. 16.

Ein weiteres Modell der NiP-Abscheidung beschreibt Bielinski in seiner Arbeit [15]. Dieses Modell ist schematisch in Abb. 16 dargestellt, die Reaktionen, die das Modell beschreiben, sind in Gl. 26-Gl. 31 aufgezeigt. Das Modell nach Bielinski (vgl. Abb. 17) ist eine Erweiterung eines Modells von Salvago und Cavalotti [36]. Bielinski berücksichtigt in seinem Modell die Adsorption der Hypophosphitonen und der Hydroxidionen. Die Reaktionen (Gl. 26-Gl. 31) laufen an der katalytisch wirkende Oberfläche gleichzeitig ab. Der Einfluss des adsorbierten Wasserstoffes an der Elektrodenoberfläche wird in diesem Modell nach Bielinski nicht berücksichtigt.

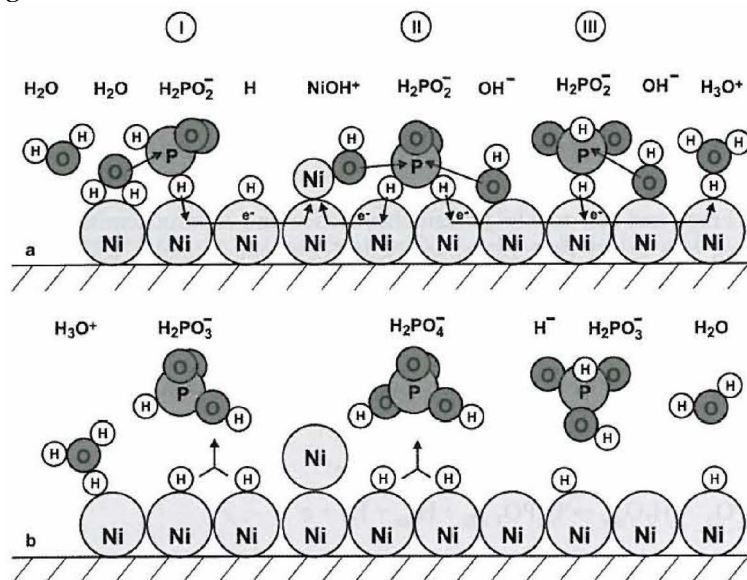
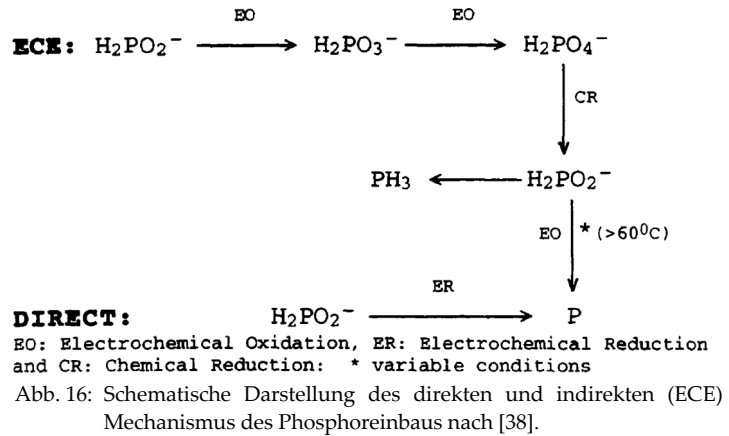
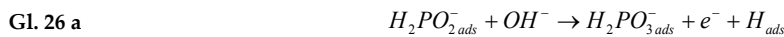
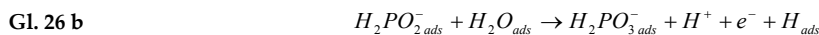


Abb. 17: Reaktionsschema der autokatalytischen NiP-Abscheidung vor dem Abscheideprozess (a) und nach dem Abscheideprozess (b) nach [15].



oder



oder



Yin beschreibt in seiner Arbeit [39], dass die Oxidation des Hypophosphits und die Reduktion der Nickelionen an verschiedenen Stellen der Oberfläche stattfinden kann. Dies kann damit begründet werden, dass die Reduktion der Nickelionen bevorzugt an Kanten und Ecken erfolgt. Eine bevorzugte Abscheidung an Kanten und Ecken kann mit einer entsprechend kleinen Koordinationsnummer (*coordination number*, CN) erklärt werden. Die Oxidation des Reduktionsmittel erfolgt bevorzugt an stärker katalytisch wirkenden Stellen der Oberfläche, bspw. an Palladiumkeimen [40]. Da die Reduktion und die Oxidation nicht an einer Stelle stattfinden muss, kann eine uneinheitliche Phosphorverteilung innerhalb der Schicht beobachtet werden. Schematisch zeigt Abb. 18 eine ungleichmäßige Phosphorverteilung in der Nickelmatrix.

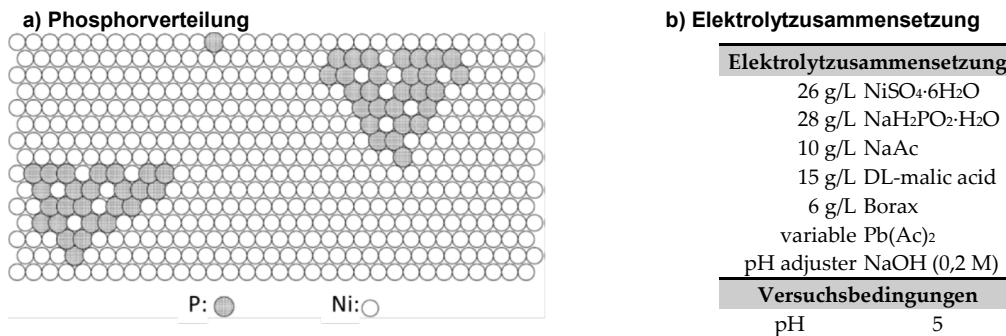


Abb. 18: Schematische Darstellung der Phosphorverteilung in einer NiP-Schicht [39].

Die Löslichkeit von Phosphor ist ca. 0,05 %, wird mehr Phosphor abgeschieden, liegt das Phosphor in übersättigter Form vor [16]. Die geringe Löslichkeit des Phosphors kann zur ungleichmäßigen Phosphorverteilung führen. Korten et al. [41] beschreibt in seiner Arbeit die Phosphorverteilung in einer NiP-Schicht. Die halbquantitative, energiedispersive Phosphorverteilung zeigt Abb. 19. Die NiP-Schicht wird in 3 Bereiche mit unterschiedlichem Phosphorgehalt unterteilt. Der Phosphorgehalt variiert zwischen 8-14 Gew.-%.

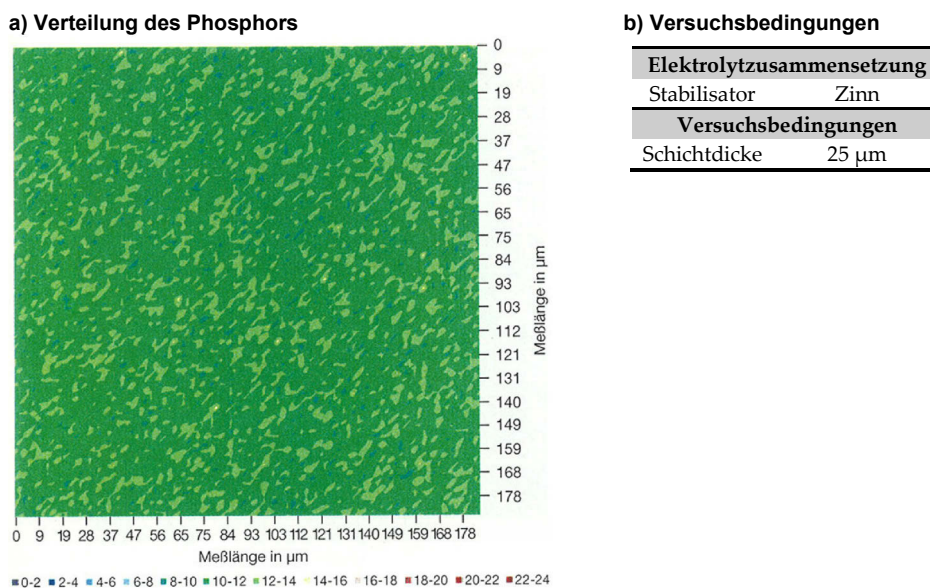


Abb. 19: Darstellung der Phosphorverteilung in einer autokatalytischen NiP-Schicht a) und die Versuchsbedingungen nach [41].

2.2.3 Einfluss Abscheidetemperatur und pH-Wert auf die Abscheiderate

Die Abscheidetemperatur und der pH-Wert des Elektrolyten beeinflussen die Abscheiderate. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Abscheiderate zu. Liu et al. [42] untersuchten den Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Abscheiderate (Abb. 20).

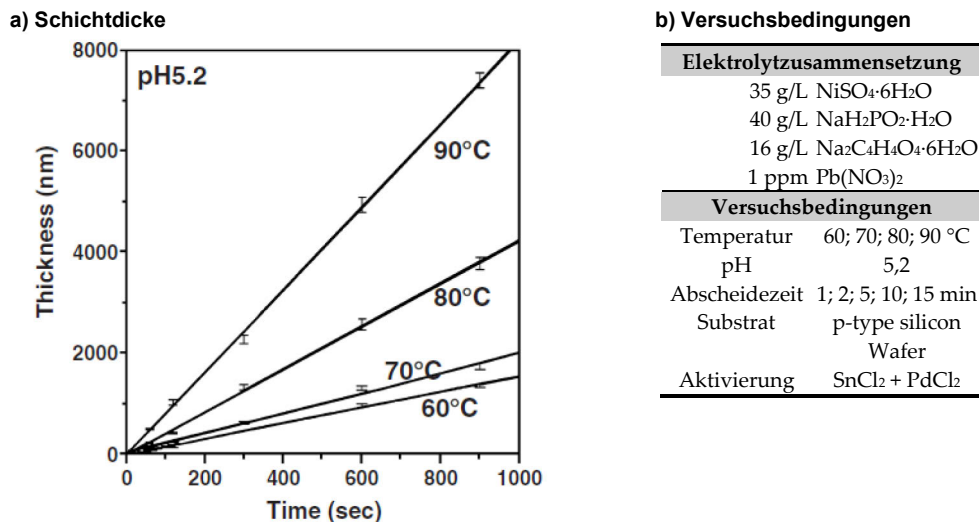
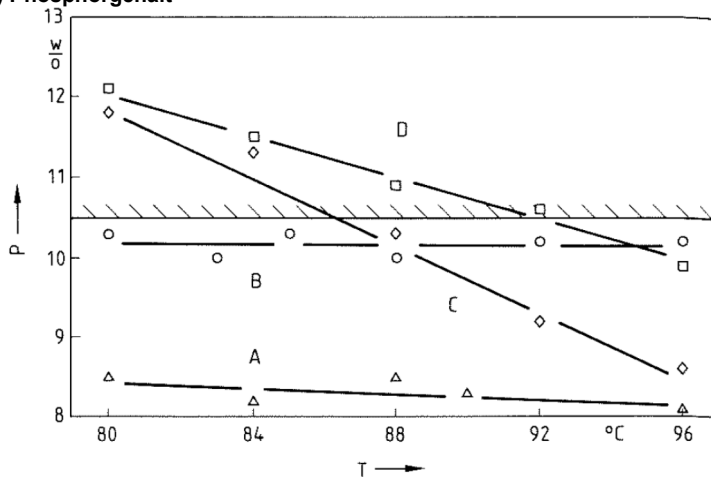


Abb. 20: Verlauf der Schichtdicke a) und Versuchsbedingungen b) nach [42].

Die Schichtdicke nimmt mit zunehmender Abscheidezeit proportional zu. Mit zunehmender Abscheidetemperatur steigt die Schichtdicke stärker an und eine höhere Abscheiderate wird beobachtet. Die mit steigender Temperatur zunehmende Abscheiderate beschreiben ebenfalls Autoren wie Brenner, Gavrilov, Mallory, etc. [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49].

Die Abscheidetemperatur beeinflusst die Legierungszusammensetzung der abgeschiedenen NiP-Schicht. Der Einfluss der Temperatur auf die Schichtzusammensetzung ist von der Elektrolytzusammensetzung abhängig. Die Abb. 21 zeigt den Einfluss vier verschiedener Abscheideelektrolyte von Frommann [50].

a) Phosphorgehalt



b) Versuchsbedingungen

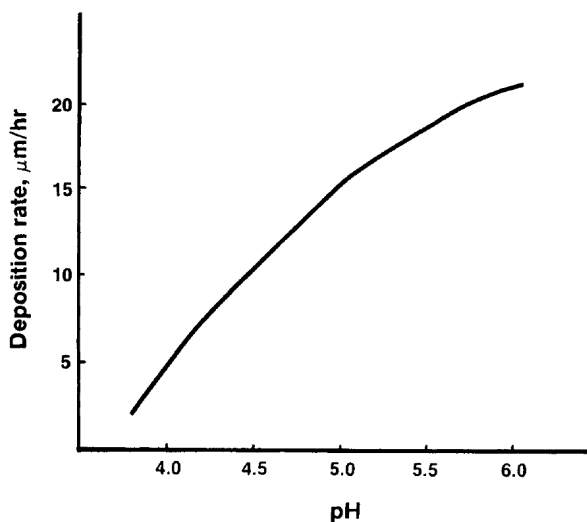
Elektrolytzusammensetzung	
6 - 8 g/L Ni ²⁺ -Ionen (Nickelsulfat)	
30-38 g/L Natriumhypophosphit	
Stabilisatoren Blei und/oder Thioharnstoff	
Versuchsbedingungen	
Temperatur	87 °C
Substrat	Stahl (St12)
Messung des Phosphorgehaltes mittels EDX	

Abb. 21: Phosphorgehalt (Gew.-%) in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur (°C) a) und die Versuchsbedingungen b). Abscheideelektrolyt A-D unterscheiden sich in der Ni-/Hypophosphitkonzentration und dem verwendeten Stabilisator nach [50].

Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf den Phosphorgehalt zeigt, dass der Einfluss je nach verwendeten Elektrolyten unterschiedlich ist (Abb. 21 a). Frommann et al. verwendeten vier verschiedene Elektrolyte. Die Elektrolyte unterscheiden sich in der Nickel-, der Hypophosphitkonzentration und dem verwendeten Stabilisator (Abb. 21 b). Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf den Phosphorgehalt der Schicht variiert mit den vier unterschiedlichen Elektrolyten. Der Temperatureinfluss auf den Phosphorgehalt ist bei Elektrolyt A und B gering, die Elektrolyte C und D weisen eine stärkere Abnahme des Phosphorgehaltes mit zunehmender Abscheidetemperatur. Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf den Phosphorgehalt wurde u.a. von Gavrilov, Dadvand, Hoffman und Schenzel untersucht [44, 49, 51, 52].

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Abscheidegeschwindigkeit ist durch Mallory [49] untersucht worden und ist in Abb. 22 dargestellt.

a) Abscheiderate



b) Versuchsbedingungen

Elektrolytzusammensetzung	
6 g/L Ni ²⁺ -Ionen (Nickelsulfat)	
25 g/L Glykolsäure	
25 g/L Natriumhypophosphit	
Stabilisatoren Blei und/oder Thioharnstoff	
Versuchsbedingungen	
Temperatur	87 °C

Abb. 22: Abscheiderate versus pH-Wert des Abscheideelektrolyten a) und die Versuchsbedingungen b) nach [49].

Die Abscheiderate nimmt in dem untersuchten pH-Bereich (pH 4-6) mit zunehmendem pH-Wert zu (Abb. 22). Diese pH-Abhängigkeit wurde u.a. von Gavrilov,

Dadvand, Müller, Schenzel und Taheri [44, 51, 53, 54, 55] für verschiedene Elektrolytzusammensetzungen und Abscheidebedingungen beobachtet. Der pH-Werteinfluss auf die Abscheiderate ist von dem verwendeten Elektrolyten abhängig. Die aufgezeigten Literaturstellen beschreiben ein ähnliches Verhalten der pH-Abscheidediagramme, die Abscheiderate steigt mit zunehmendem pH-Wert (pH 4-6) unterschiedlich stark an.

Der Einfluss durch den pH-Wert auf den Phosphorgehalt ist von Mallory [49] beobachtet worden und in der folgenden Abbildung dargestellt.

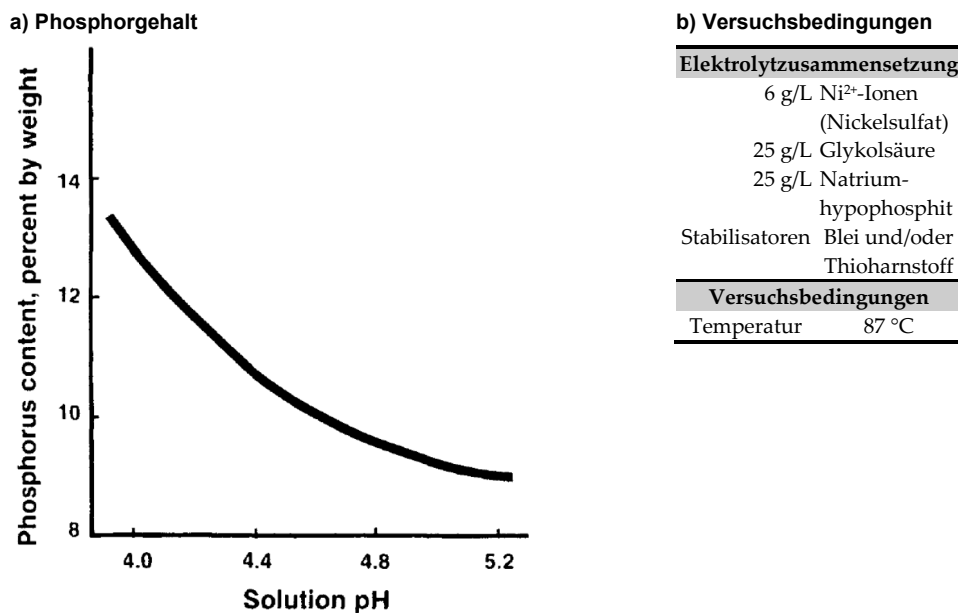


Abb. 23: Phosphorgehalt (Gew.-%) in Abhängigkeit vom pH-Wert des Abscheideelektrolyten a) und die Versuchsbedingungen b) nach [49].

Die Abbildung (Abb. 23) zeigt, dass ein steigender pH-Wert zu einem geringeren Phosphorgehalt der abgeschiedenen NiP-Schicht führt. Die Abnahme des Phosphorgehaltes mit zunehmendem pH-Wert des Abscheideelektrolyten kann bei unterschiedlichen Elektrolyten beobachtet werden. Diesen Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte zeigen verschiedene Autoren in ihren Arbeiten [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57].

Vaškeliš et al. [58] beschreiben die pH-Änderung in der Grenzschicht während der autokatalytischen NiP-Abscheidung. Der pH-Wert verringert sich im Vergleich zu dem pH-Wert des Elektrolyten um 3 Einheiten in der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt.

Neben den aufgezeigten Einflüssen der Abscheidetemperatur und des pH-Wertes des Elektrolyten wird die Abscheidung durch Literbelastung, das Elektrolytalter und der Elektrolytzusammensetzung beeinflusst. Diese Einflüsse werden in dieser Arbeit nicht aufgezeigt und sind in der Literatur beschrieben [49].

2.2.4 Stabilisatoren

Stabilisatoren verhindert die spontane Elektrolytzersetzung während der autokatalytischen NiP-Abscheidung [59]. Die spontane Elektrolytzersetzung verursacht die Beschichtung der gesamten Oberflächen die mit dem Elektrolyten in Kontakt stehen. Die lokale Überhitzungen des Elektrolyten, zu hohe Reduktionsmittelkon-

zentrationen und die Anwesenheit von Spurenelementen im Elektrolyten beeinflussen die Elektrolytstabilität [60] und können die spontane Elektrolytzersetzung verursachen [44].

Während der Abscheidung können Nickelkolloide von der Grenzfläche in das Elektrolytinnere gelangen. Diese Kolloide gelangen durch Diffusion von der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt in das Elektrolytinnere. Die Nickelkolloide können zur spontanen Selbstersetzung des Elektrolyten führen. [61]

Yin et al. beschreiben in ihrer Arbeit [39], dass die Diffusion von Nickelkolloiden von der Grenzfläche in das Elektrolytinnere eine Wanderung von Bleiionen zur Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt zur Folge hat. Die entgegengesetzte Diffusion der Nickelkolloide und der Bleiionen zeigen einen linearen Zusammenhang bei ausreichender Bleiionenkonzentration im Elektrolyten.

Stabilisatoren können in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Gavrilov [44] unterteilt die Stabilisatoren in die folgenden 4 Gruppen:

1. Wasserlösliche organische Dipol-Anionen
2. Kationen von Schwermetallen (bspw. Pb^{2+} , Sn^{2+})
3. Organische und anorganische Verbindungen von S, Se, Te
4. Sauerstoffhaltige Verbindungen (bspw. MoO_3 , H_2O_2)

Kühne [62] klassifiziert die Stabilisatoren bezüglich des chemischen Charakters in folgende Gruppen:

- Anorganische Verbindungen (Metallkationen, Anionen, Fluor-, Stickstoff-, Schwefelverbindungen)
- Organische Verbindungen
 - Kohlenstoffketten
 - aliphatische organische Verbindungen (gesättigte/ungesättigte aliphatische Verbindungen)
 - aromatische organische Verbindungen (heterogene/homogene Aromaten)
 - Funktionelle Gruppen
 - Amine, Cyanide, Alkohole, Carbonsäuren, Thiole, Sulfide

Die in dieser Arbeit exemplarisch verwendeten Stabilisatoren sind den anorganischen Verbindungen entnommen. Als metallischer Stabilisator wird Blei (vgl. Kap. 9) und als Schwefelverbindung wird Thioharnstoff (vgl. Kap. 10) verwendet.

Bielinski [15] unterteilt die Stabilisatoren aufgrund der Beeinflussung einzelner Prozesse:

- Inhibierung durch Adsorption
- Katalysatordeaktivierung
- Passivschichtbildung
- Alternative Redoxreaktionen
- Beeinflussung der Wasserstoffabscheidung
- Beeinflussung des Komplexbilanzgleichgewichts

Den Einfluss der Stabilisatoren auf die einzelnen Prozesse werden nachfolgend beschrieben.

• **Inhibierung durch Adsorption**

Nach Bielinski [15] können Adsorptionsschichten der Oberfläche die NiP-Abscheidung inhibieren. Durch Chemisorption besetzt der Stabilisator Adsorptionszentren der katalytisch wirkenden Oberfläche. Diese mit Stabilisatoren belegten

Adsorptionszentren stehen für die Adsorption der Hypophosphitionen und Nickelionen nicht zur Verfügung. Die Konzentration der adsorbierten Hypophosphit- und Nickelionen ist im Vergleich zu stabilisatorfreien Elektrolyten geringer. Die Oxidations- und Reduktionsgeschwindigkeit sinkt durch die Stabilisatoradsorption ab. Die Geschwindigkeiten der Oxidations- und Reduktionsvorgänge beeinflusst direkt die Abscheidegeschwindigkeit. Die Abscheidegeschwindigkeit sinkt mit zunehmender Adsorption ab. Adsorptionsschichten können durch Verwendung von NO_2 , NO_3 , Br entstehen. [15]

Gugau et al. [65] beschreiben die Stabilisierung durch Adsorptionsschichten aufgrund der Inhibierung der anodischen Teilreaktion. Der Einfluss der Adsorptionsschicht auf die anodische Teilreaktion wird in Kapitel 2.2.4.1 beschrieben (Abb. 24).

- **Katalysatordeaktivierung**

Das Mitabscheiden des Stabilisators oder dessen Zersetzungsprodukte führt zu Stabilisierung der NiP-Abscheidung. Die Mitabscheidung dieser Substanzen wirkt als Katalysatorgift und deaktivieren die für die Hypophosphitoxidation (vgl. Gl. 13, S. 13) aktive Stellen. Zu den Katalysatorgiften zählen beispielsweise Blei, Kadmium und Zinn. Schwefelverbindungen können einerseits durch Adsorption inhibierend wirken und zum anderen durch Abscheidung in elementarer Form als Katalysatorgift (Bildung von Nickelsulfide). [15]

- **Passivschichtbildung**

Stabile Passivschichten können durch unvollständige Reduktion des Inhibitors entstehen. Diese Passivschichten bilden beispielsweise Verbindungen von Be-II, Mg-II, Al-III, Ti-III oder Ti-IV. Durch Passivschichten werden die Oxidation des Reduktionsmittels und die Reduktion der Metallionen behindert. Die stärkere Inhibierung wird durch Hemmung der Oxidation des Reduktionsmittels erreicht. [15]

Die Bildung von Passivschichten auf der Oberfläche während der Abscheidung bei geringen Abscheidetemperaturen kann inhibierend wirken. Dies zeigt de Minjer [63] in ihrer Arbeit.

- **Alternative Redoxreaktionen**

Im Elektrolyten enthaltene Elektrolytsubstanzen können als Oxidations- oder Reduktionsmittel wirken und alternative Reaktionen auslösen. Konkurrierende Oxidationsmittel werden mit abgeschieden. Die Mitabscheidung von Metallionen kann erfolgen, wenn die Metalle eine geringere Abscheideüberspannung aufweisen und damit im Vergleich zu den Nickelionen leichter reduziert werden. Die in die Schicht mit eingebauten Inhibitoren können weitere chemische oder elektrochemische Reaktionen inhibieren. [15]

- **Beeinflussung der Wasserstoffabscheidung**

Mitabgeschiedene Stabilisatoren können die Wasserstoffbildung erleichtern, indem sie wie beispielsweise Platin die Bildung von Wasserstoff katalysieren. Die Inhibierung kann damit erklärt werden, dass im Vergleich zur Reduktion von NiOH^+ bevorzugt H_3O^+ -Ionen reduziert werden. Dadurch kann die Abscheidung des Nickels gehemmt werden. [15]

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Wasserstoffbildung ist, die Wasserstoffüberspannung der abgeschiedenen Schicht zu erhöhen. Diese

Möglichkeit der Inhibierung der Abscheidung wird für den Stabilisator Thioharnstoff von Paseka et al. [64] erklärt.

• **Beeinflussung des Komplexbildegleichgewichts**

Durch die Komplexbildung kann die Nickelionen- oder Hypophosphitionenkonzentration verringert werden. Einsatz finden organische Komplexbildner (bspw. Citrate, EDTA) oder anorganische Komplexbildner (bspw. Ammoniak, Pyrophosphate). Neben der Komplexbildung kann auch eine homogene Oxidation des Hypophosphits im Elektrolytinneren inhibierend wirken. Die Oxidation des Hypophosphits kann nach Bielinski mit Sulfiden, Sulfiten, Vanaden und Hg-II-Salzen beobachtet werden. [15]

2.2.4.1 Model der Wirkweise von Stabilisatoren nach Urlberger

Das Modell von Urlberger [16] und Gugau et al. [65] beschreibt den Einfluss der Stabilisatoren auf verschiedene Teilreaktionen der Abscheidung. Die Beeinflussung einer Teilreaktion beeinflusst den gesamten Abscheidemechanismus, dies kann durch die folgende Abbildung (Abb. 24) dargestellt werden und durch die Mischpotentialtheorie (vgl. Kap. 2.2.1) erklärt werden.

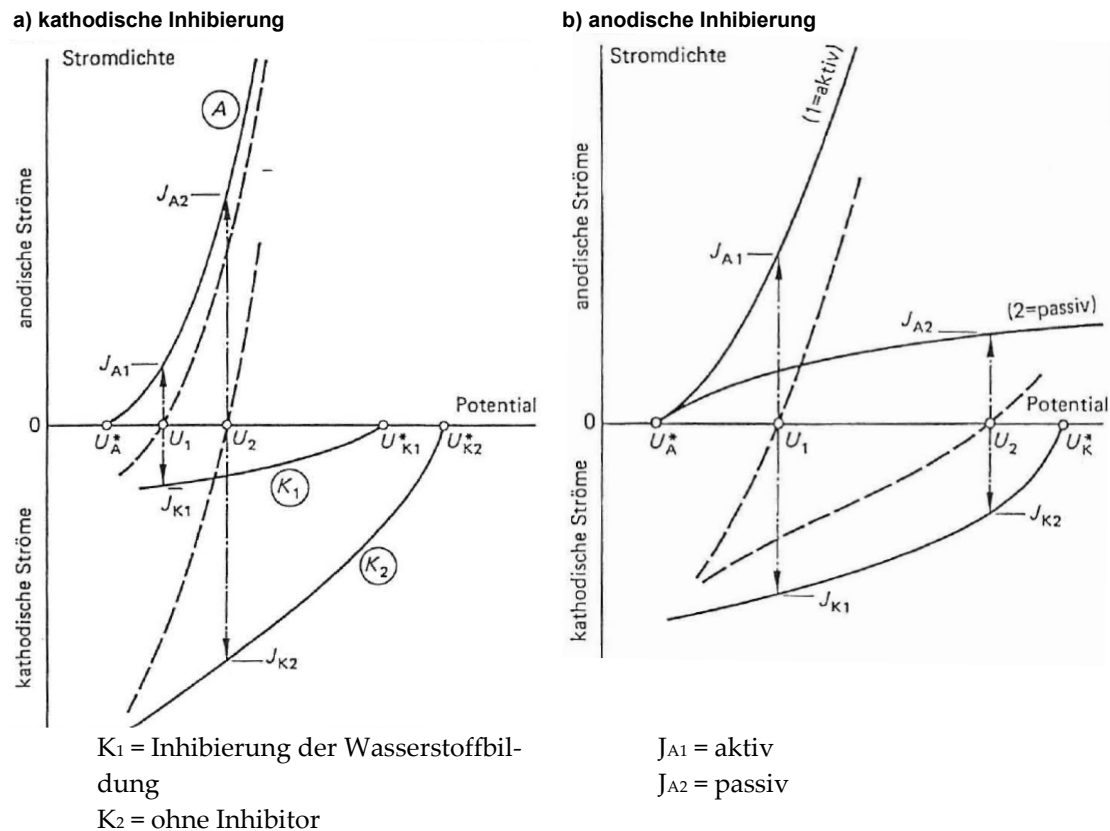


Abb. 24: Einfluss des Stabilisators auf die anodische (a) und kathodische Teilreaktion (b) nach [16].

Wird die Wasserstoffbildung und damit die kathodische Teilstromdichte K_1 bzw. K_2 beeinflusst, verändert dies den Verlauf der Gesamtstromdichte (vgl. Abb. 24 a). Durch die Inhibierung der Wasserstoffbildung wird der kathodische Stromdichteverlauf flacher (K_2) und das Mischpotential (U_2) verschiebt sich zu negativeren Mischpotentialen U_1 .

Wird bei der Abscheidung ein Inhibitor eingesetzt der die anodische Reaktion beeinflusst (vgl. Abb. 24) ändert sich die anodische Teilstromdichte (A). Die

Beeinflussung der anodischen Teilstromdichte wirkt sich auf die Gesamtteilstromdichte aus. Das Mischpotential (U_1) verschiebt sich zu positiveren Potentialen (U_2) (vgl. Abb. 24 b), S. 23). Die Inhibierung der anodischen Reaktion kann beispielsweise durch Adsorptionsvorgänge verursacht werden. Durch geeignete Molekülgeometrien können sich Adsorptionsschichten auf der katalytisch wirkenden Oberfläche ausbilden [66]. Die sich ausbildenden Adsorptionsschichten können als Sperrschichten fungieren und die Oxidation des Hypophosphits inhibieren. Eine Inhibierung der anodischen Teilstromdichte kann mittels Einbau eines edleren metallischen Stabilisators einhergehen. Die Mitabscheidung eines edleren Metalls wird Potentialveredelung genannt [16]. Die Inhibierung der anodischen Teilreaktion (vgl. Abb. 24 b), S. 23) erfolgt bei der Potentialveredelung aufgrund von reaktionsinhibierender, Eigenschaften der sich ausbildenden Deckschichten. Oberhalb der anodischen Teilstromdichte J_{A1} setzt die Elektrolytinstabilität ein, die NiP-Abscheidung findet unkontrolliert statt. Unterhalb der anodischen Teilstromdichte J_{A2} wird die Kanteninhibierung der NiP-Abscheidung beobachtet (vgl. Kap. 2.2.5). Die optimale anodische Stromdichte sollte zwischen J_{A1} und J_{A2} stattfinden. [67]

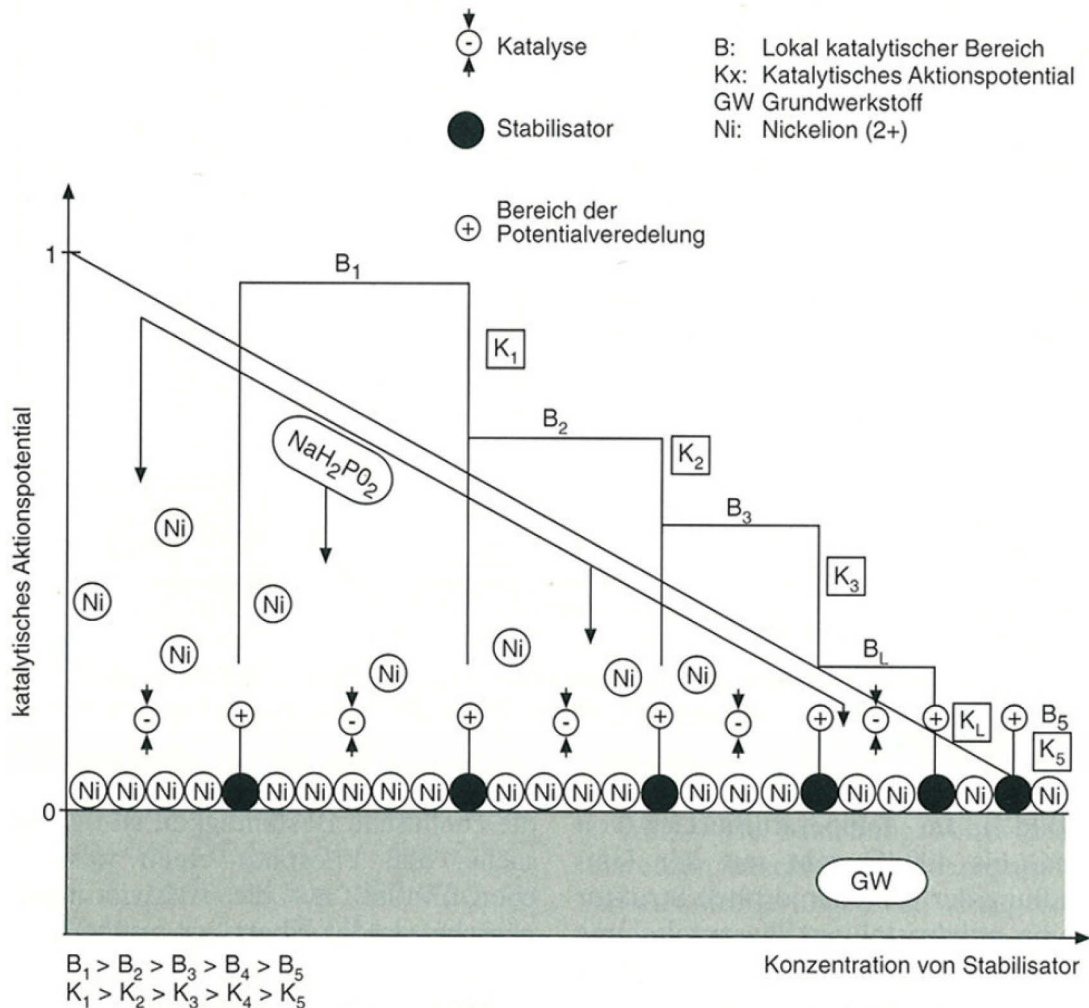


Abb. 25: Schematische Darstellung des Abscheidemechanismus, anorganischen Zinnstabilisators nach [16].

Durch die Abscheidung eines edleren Metalls wirkt die Schicht edler und das katalytische Aktionspotential (K_x) sinkt. Das katalytische Aktionspotential in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration zeigt die Abb. 25. Das katalytische

Aktionspotential wird durch die Stabilisatorkonzentration beeinflusst. Der Einbau eines metallischen Stabilisators (z.B. Zinn) verursacht lokal unterschiedliches Aktionspotential der Schicht. Die Summe einzelner lokaler Aktionspotentiale bestimmt die Intensität der Katalyse. Ein geringeres kathodischeres Aktionspotential führt zu einer geringeren Abscheiderate und damit zu einer höheren Inhibitorwirkung. [16]

Urlberger weist in seiner Arbeit darauf hin, dass die These der "Potentialveredelung" im Widerspruch zu den Theorien steht, welche die Beeinflussung der metallischen Stabilisatoren der kathodischen Reaktionen beschreibt (Inhibierung der Wasserstoffbildung, Abb. 24, S. 23).

2.2.4.2 Beschreibung des Stabilisators Blei

Blei wird als kationischer Schwermetallstabilisator eingesetzt und wirkt auf die Abscheiderate inhibierend. Blei wird mit in die NiP-Schicht eingebaut und beeinflusst damit die Abscheidung. Jimenez und Venz [68] beschreiben die Bleikonzentration in der NiP-Schicht mit kleiner 0,1 %. Blei kann als Katalysatorgift (Katalysatordeaktivierung) eingeordnet werden (vgl. Kap. 2.2.4.1).

Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Bleikonzentration ab. Die abnehmende Abscheiderate mit zunehmender Bleikonzentration wird von Baskaran, Fields, Gutzeit, Lin, Wang, etc. [39, 57, 59, 69, 70, 71, 72, 84] beschrieben. Die Abb. 26 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration nach Fields [73].

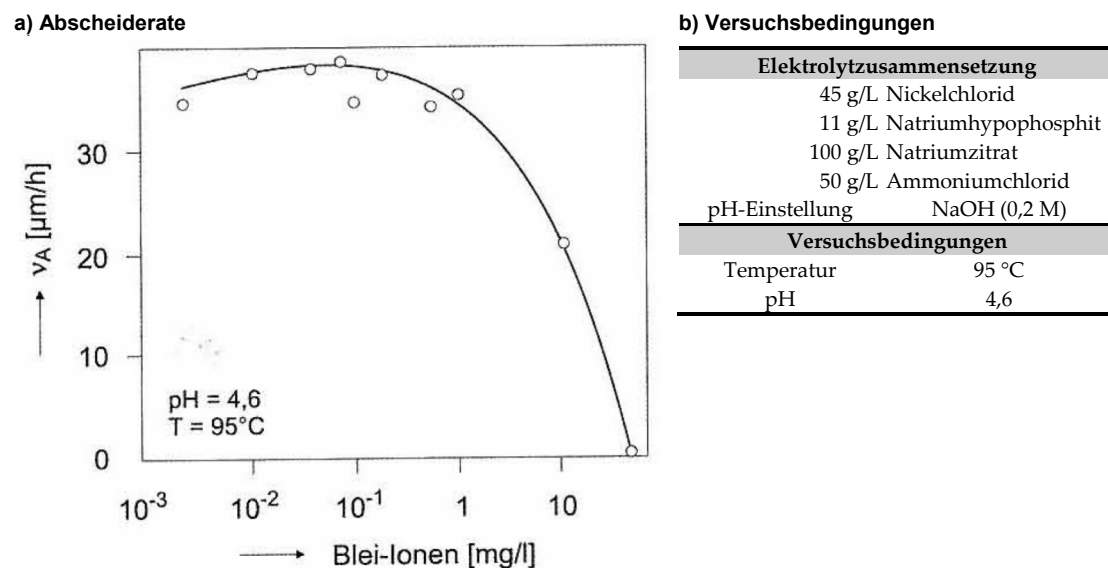


Abb. 26: Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleiionenkonzentration a) und die Versuchsbedingungen nach [73].

Die Abscheiderate (v_A) ist mit geringer Bleikonzentration zwischen 10^{-3} -1 mg/L konstant (Abb. 26 a). Ab der Bleikonzentration von 1 mg/L sinkt die Abscheiderate mit zunehmender Bleikonzentration ab. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung erfolgt bei der kritischen Bleikonzentration von ca. 85 mg/L.

Die Abb. 27 zeigt die Abscheiderate und den Phosphorgehalt in Abhängigkeit von der Bleikonzentration nach Yin [39].

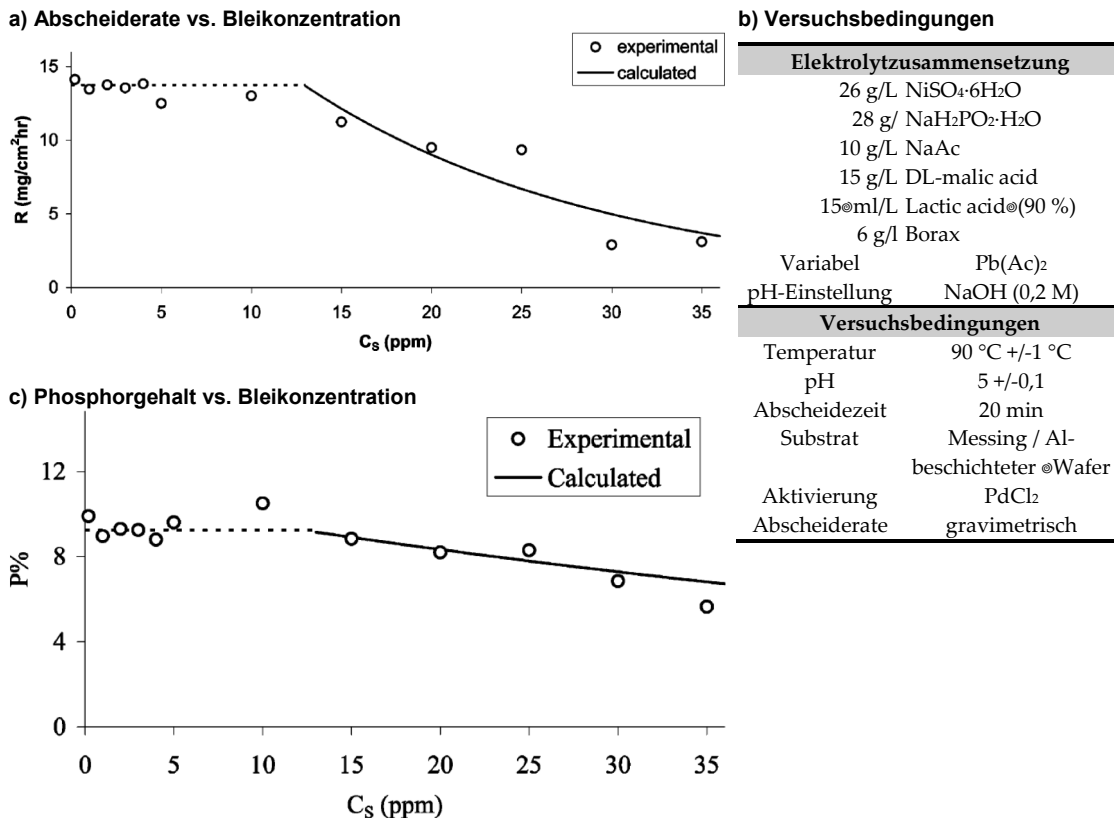


Abb. 27: Abscheiderate a) und Phosphorgehalt c) in Abhängigkeit von der Bleikonzentration, Versuchsbedingungen der Versuchsreihe nach Yin b) [39].

Die Abscheiderate (R) ist bis zu einer Bleikonzentration von ca. 12 ppm konstant. Die Abscheiderate sinkt ab 12 ppm Pb mit zunehmender Bleikonzentration c_s ab. Die vollständige Inhibierung der Abscheiderate wird nicht aufgezeigt. Fields (Abb. 26 b) untersucht in einem alkalischen Nickelchlorid-Elektrolyten und Yin (Abb. 27 b) zeigt den inhibierenden Stabilisatoreinfluss in einem sauren Nickelsulfat-Elektrolyten. Der Vergleich der beiden Elektrolyte und Versuchsbedingungen zeigt, dass die zunehmende Inhibierung durch die steigende Bleikonzentration in alkalischen und sauren Elektrolyten beobachtet wird. Der Phosphorgehalt der NiP-Schicht ist bis 12 ppm Pb konstant (Abb. 27 c). Der Phosphorgehalt sinkt zwischen 15 ppm Pb und 35 ppm Pb mit zunehmender Bleikonzentration von 9 Gew.-% auf 7 Gew.-% ab. Der abnehmende Phosphorgehalt der NiP-Schicht mit zunehmender Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten wird u.a. von Baskaran [69] und Lin [57] beschrieben.

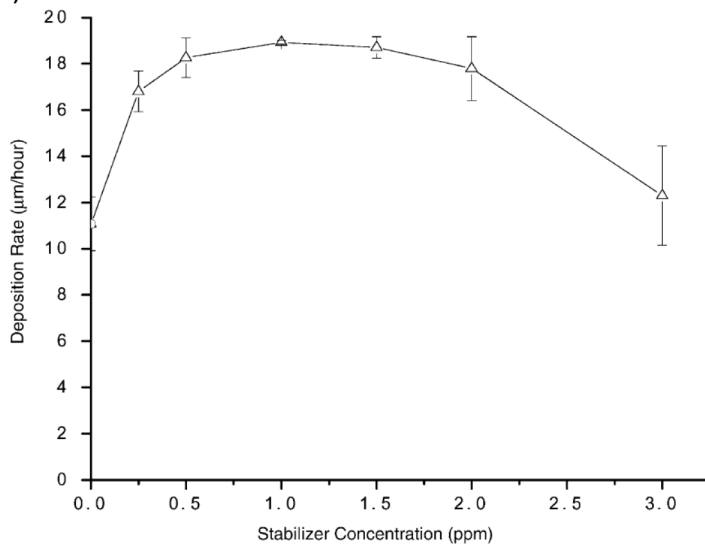
2.2.4.3 Beschreibung des Stabilisators Thioharnstoff

Thioharnstoff (TU) wird als organischer Stabilisator eingesetzt und kann die Abscheiderate durch Adsorption oder als Katalysatorgift in elementarer Form (Schwefel) inhibieren (vgl. Kap. 2.2.4.1). Der Einfluss von Thioharnstoff auf die autokatalytische NiP-Abscheidung wird in der Literatur beschrieben [42, 71, 72, 74, 75, 76, 77, 82].

Die Abb. 28 a) zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration nach Ashassi-Sorkhabia [57].

2. Grundlagen

a) Abscheiderate



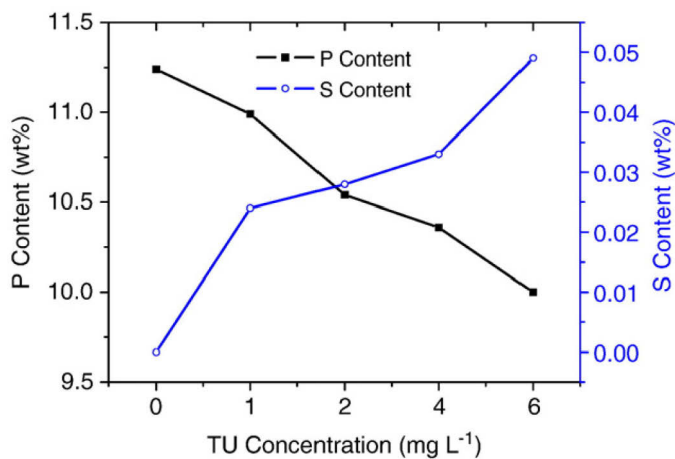
b) Versuchsbedingungen

Elektrolytzusammensetzung	
87 g/L Nickelsulfat	
24 g/L Natriumhypophosphit	
4 g/L Bernsteinsäure	
2 g/L Zitronensäure	
0-3 ppm Bleiazetat/Thioharnstoff	
Versuchsbedingungen	
Temperatur	81-83 °C
pH	5 +/-0,2
Abscheidezeit	max. 60 min
Substrat	Kupfer
Aktivierung	Zink
P-/S-Messung	XPS

Abb. 28: Abscheiderate in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration a) und Versuchsbedingungen b) nach [57].

Die Abscheiderate steigt mit zunehmender TU-Konzentration bis ca. 0,5 ppm an. Die Abscheiderate zwischen 0,5 ppm TU und 1,5 ppm TU ist konstant. Die Inhibierung der Abscheiderate mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration ist ab 1,5 ppm TU zu beobachten. Der Phosphorgehalt und der Schwefelgehalt in der NiP-Schicht wird durch die Thioharnstoffkonzentration beeinflusst (Abb. 29).

a) Phosphor-/Schwefelgehalt



b) Versuchsbedingungen

Elektrolytzusammensetzung	
27 g/L Ni ²⁺ -Ionen (Nickelsulfat)	
28 g/L Natriumhypophosphit	
25 ml/L Milchsäure	
12 g/L Maleinsäure	
Stabilisatoren Blei und/oder Thioharnstoff	
Versuchsbedingungen	
Temperatur	88 °C +/-1°C
pH	5 +/-0,2
P-/S-Messung	XPS

Abb. 29: Phosphorgehalt und Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration a) und Versuchsbedingungen b) [78].

Der Phosphorgehalt der NiP-Schicht nimmt mit zunehmender TU-Konzentration im Abscheideelektrolyten ab. Thioharnstoff im Abscheideelektrolyten führt zum Einbau von Schwefel in die NiP-Schicht. Die Schwefelkonzentration der NiP-Schicht nimmt mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration im Elektrolyten bis ca. 0,05 Gew-% zu.

2.2.5 Einfluss der Konvektion und Diffusion auf die autokatalytische NiP-Abscheidung

Der Einfluss von der Strömung bzw. Durchmischung des Elektrolyten wird von Gavrilov [44] beschrieben. Die Steigerung der Abscheiderate durch die Elektrolytbewegung geht mit der Verhinderung von lokalen Konzentrationsänderungen einher. Die Elektrolytbewegung erhöht den pH-Wert innerhalb der Grenzschicht. Riedel [59] beschreibt den Effekt der Elektrolytbewegung ähnlich. Durch eine stärkere Diffusion und Konvektion können neue Stoffe an und Reaktionsprodukte von der Werkstückoberfläche entfernt werden. Er verweist jedoch darauf, dass für eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung eine intensive Durchwirbelung des Elektrolyten an der Werkstückoberfläche und nicht eine hohe Strömungsgeschwindigkeit notwendig ist. Verweise auf einen Einfluss des Stabilisators auf die Strömungsabhängigkeit finden sich in den Arbeiten von Gavrilov [44] und Riedel [59] nicht.

Stallmann [79] beschreibt, dass die Schichtdicke mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Dies konnte er für einen Elektrolyten in seinem Versuchsaufbau beobachten. Feldstein und Amodio [80] untersuchen in ihrer Arbeit den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit in sauren und alkalischen Elektrolyten. Sie beschreiben, dass der Einfluss der Strömung von anderen Parametern abhängt. Der stärkste Einfluss bei einem sauren NiP-Elektrolyten kann beobachtet werden, wenn eine hohe Aktivierungsenergie, die Abscheidetemperatur gering ist und die Anströmung mechanisch und nicht mittels Gaseinblasung entsteht. Die Anströmung erfolgt durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit des Magnetrührers.

Sevugan et al. [81] untersuchten den Einfluss der Strömung auf die Abscheiderate und den Phosphorgehalt. Der pH-Wert des Elektrolyten variierte zwischen 6-12, die Strömung wurde mechanisch, durch Lufteinblasung, Ultraschall und durch Rotation einer RDE verändert. Die Autoren konnten zeigen, dass die Abscheiderate mit zunehmender Strömung steigt und der Phosphorgehalt sinkt. Sie konnten auch darstellen, dass die Nickelreduktion diffusionslimitiert ist.

Xu et al. [82] beschreiben in ihrer Arbeit, dass der Einfluss des Stabilisators von der Strömung abhängt. Durch die Strömung des Elektrolyten kann der Stabilisator die Abscheidereaktion inhibieren. Durch eine stärkere Strömung wird die Zahl der freien Stellen für die Oxidation des Hypophosphits gemindert, da diese durch den Stabilisator belegt sind. Urlberger [16] beschreibt in seiner Arbeit, dass die Elektrolytbewegung die Diffusionsgrenzschicht verkleinert und dadurch mehr Stabilisatoren an die Oberfläche gelangen können.

Mughogho und Orchard beschreiben in ihrer Arbeit [83], dass keine systematische Abhängigkeit von der Abscheiderate von der RDE-Rotation beobachtet wurde. Dies steht im Widerspruch zu den anderen Literaturangaben [16, 79, 81, 82, 83].

Den Einfluss der Diffusion von Blei auf die autokatalytische NiP-Abscheidung beschreiben van der Putten et al. in ihrer Arbeit [17]. Die Diffusion ist von der Substratgröße abhängig.

Die Abb. 30 zeigt die lineare Diffusion in der Substratmitte und die nichtlineare Diffusion an den Kanten des katalytischen Substrats. Die nichtlineare Diffusion im Randbereich der katalytischen Oberfläche führt zu dem lokal erhöhten Massentransport im Randbereich. Die diffusionsabhängige Wirkung der Stabilisatoren führt zu der erhöhten Stabilisatorkonzentration im Randbereich.

Die Abb. 31 zeigt die Stabilisatorkonzentration in Abhängigkeit von der Abscheidezeit. Die autokatalytische Abscheidung findet bei Abscheidebeginn bevorzugt in der Substratmitte statt (Abb. 31 A-B). Die Abscheidung im Randbereich der katalytisch wirkenden Oberfläche wird durch die erhöhte Stabilisatorkonzentration verhindert. Mit zunehmender Beschichtungszeit verschiebt sich die erhöhte Stabilisatorkonzentration von dem ursprünglichen Kantenbereich weiter Richtung Elektrodenmitte (Abb. 31 C). Die abgeschiedene NiP-Schicht zeigt einen pyramidenförmigen Aufbau. Der inhibierende Einfluss des Stabilisators im Randbereich wird als Kantenabflachung bezeichnet. Voraussetzung für das Auftreten der Kantenabflachung ist eine gleichmäßige Diffusionsgrenzschicht. Wird beispielsweise die Padmitte bevorzugt angeströmt, wird die Abscheidung aufgrund der geringeren Diffusionsgrenzschicht in der Padmitte stärker inhibiert. Lin et al. [84] zeigen in ihrer Arbeit Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von autokatalytisch beschichteten Kupferpads (Abb. 32).

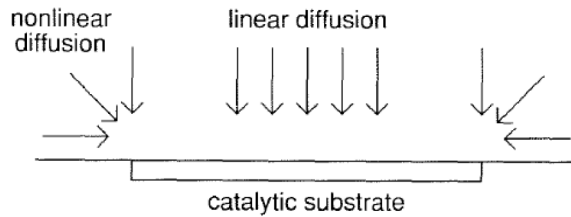


Abb. 30: Schematische Darstellung der Diffusion an einer katalytischen Substratoberfläche nach [17].

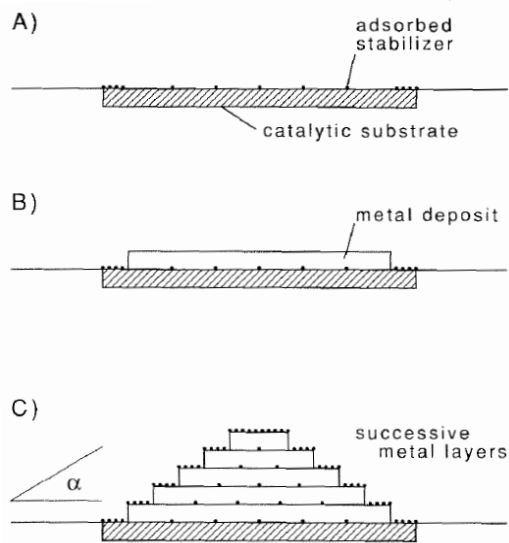


Abb. 31: Schematische Darstellung der Kantenabflachung aufgrund der erhöhten Stabilisatorkonzentration während der autokatalytischen Metallabscheidung mit Stabilisatoren in Abhängigkeit von der zunehmenden Abscheidezeit (A-C) nach [17].

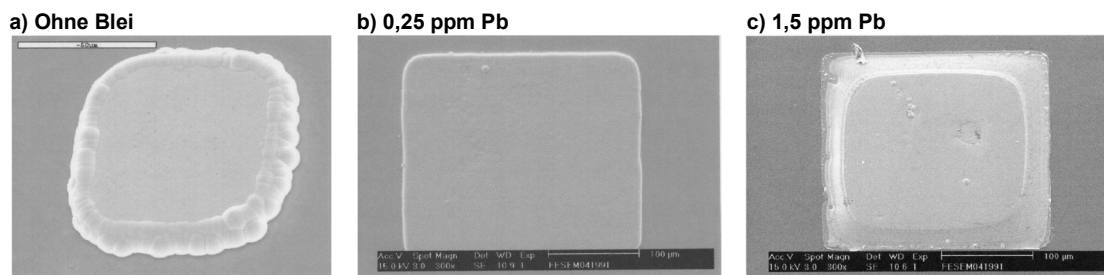


Abb. 32: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der autokatalytisch beschichteten Kupferpads (60 µm x 60 µm) mit 0 ppm Pb (a), 0,25 ppm Pb (b) und 1,5 ppm Pb (c) nach [84].

Die Abscheidung ohne Blei führt zu einer bevorzugten Abscheidung im Randbereich des Kupferpads (Abb. 32 a). Dies kann mit dem bevorzugten Stoffumsatz im Randbereich und dem damit verbundenen An- und Abtransport der Reaktionspartner

erklären. Die Inhibierung durch den Stabilisator entfällt in dem stabilisatorfreien Elektrolyten. Wird dem Abscheideelektrolyten 0,25 ppm Pb zugegeben (Abb. 32 b) entsteht eine homogene Schichtdickenverteilung. Die bevorzugte Abscheidung im Randbereich wird durch die stärkere Diffusion des Stabilisators im Randbereich kompensiert. Wird die Bleikonzentration auf 1,5 ppm erhöht (Abb. 32 c) wird die Schichtabscheidung im Randbereich stärker inhibiert (Kantenabflachung). Jimenez und Venz [85] beschreiben den Effekt der lokalen Inhibierung im Randbereich als Kantenpassivität.

2.2.6 Charakterisierung der NiP-Auflösung

Die galvanostatische Auflösung einer Ni-Schicht wurde von Dahms und Schumacher [86] für die Untersuchung von Glanz- und Halbglanznickelschichten verwendet. Die Untersuchungsmethode wird als STEP Test (*Simultaneous Thickness und Electrochemical Potential*, STEP) bezeichnet. Die Abb. 33 a) zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Die bei konstantem Strom auftretende Messdifferenz (Abb. 33 b) der verschiedenen Schichten erlaubt die Dicke der Schichten zu bestimmen und die Schichten elektrochemisch zu beschreiben. Die Abhängigkeit des Potentialsprungs von der Schichtdicke (vgl. Abb. 33 b) und den Schichtdickenverhältnissen werden diskutiert.

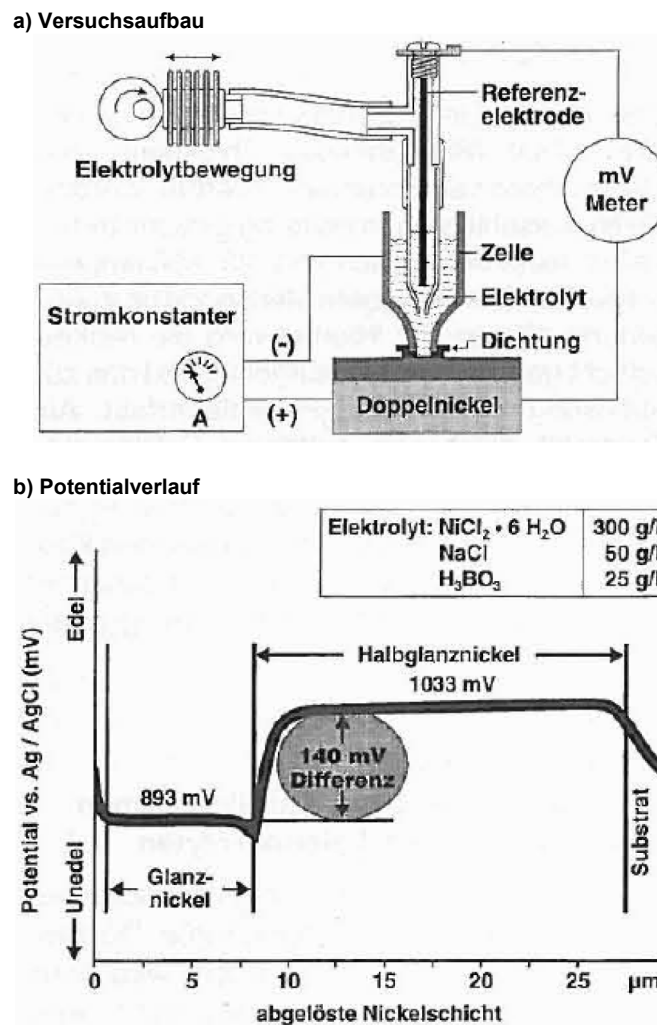
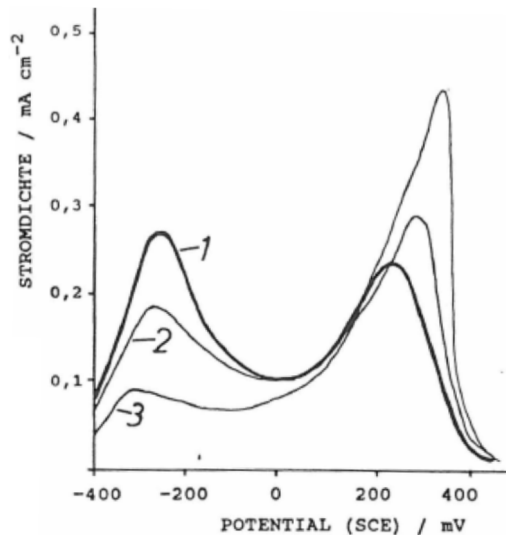


Abb. 33: Versuchsaufbau a) und Potentialverlauf b) der STEP-Test Versuche nach [86].

Hofmann und Weil [87, 88] untersuchten den Einfluss verschiedener Elektrolytparameter auf das Auflöseverhalten der Voltammetrie. Die Abb. 34 a) zeigt den Einfluss der Abscheidetemperatur auf das Voltammogramm.

a) Voltammogramm



b) Versuchsbedingungen

Abscheideelektrolyt	
	31,6 g/L Nickelsulfat
	40,3 g/L Natriumhypophosphit
	24,1 g/L Äpfelsäure
Versuchsbedingungen	
Temperatur	50; 70; 88 °C
pH	4,8
Schichtdicke	60 nm
Auflösung	
	0,1 mol/L Natriumsulfat
Temperatur	88 °C

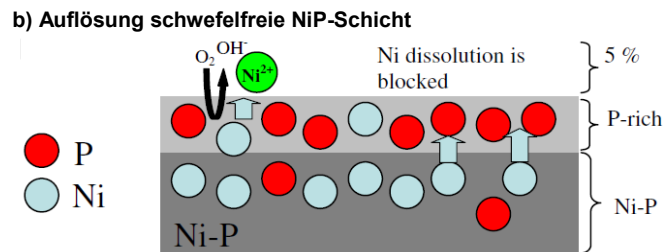
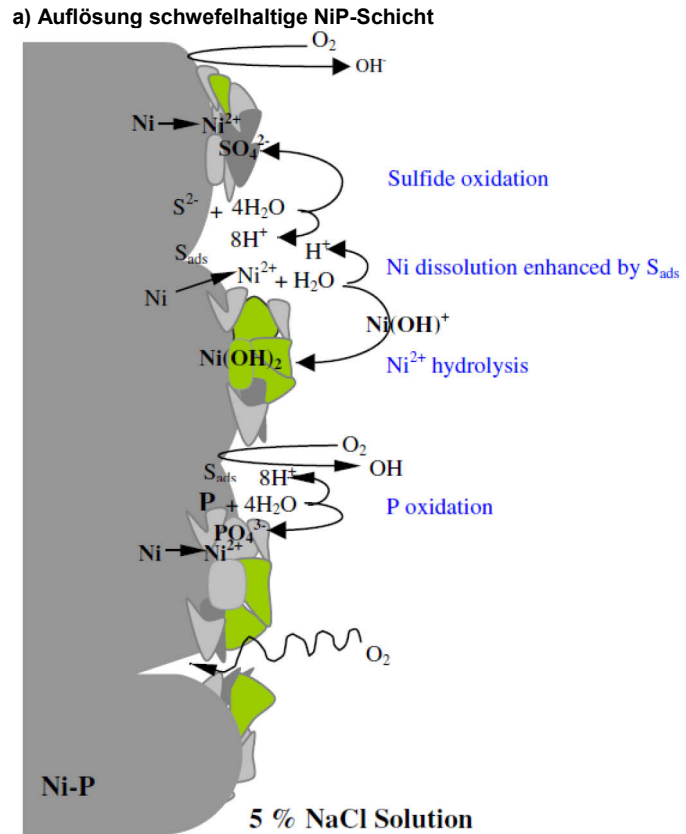
Abb. 34: Voltammogramm der anodischen Auflösung b) in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur und Versuchsbedingungen der Abscheidung und Auflösung b) nach [87]. Abscheidetemperaturen: 1=88 °C; 2=70 °C; 3=50 °C.

Das Strommaximum bei ca. -300 mV wurde der Auflösung von der kristallinen Phase der NiP-Schicht zugeordnet. Das Strommaximum bei 300 mV wird der Auflösung der edleren amorphen Phase der NiP-Schicht zugeordnet. Die kristalline Phase wird in der Arbeit mit 10 At.-% und die amorphe Phase mit 30 At.-% beschrieben (Standardbedingungen). Ein höheres Auflösepotential kann der edleren amorphen Phase zugeordnet werden.

Der Einfluss verschiedener Auflöselektrolyte auf die Auflösung einzelner Bereiche wird in der Literatur angegeben. Pietsch [89] beschreibt den Einfluss von Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumsulfat- und Natriumchlorid-Elektrolyte auf die anodische Auflösung der NiP-Schicht mit 12 Gew.-% Phosphor. Die Auflösung der NiP-Schicht wird in Abhängigkeit von lokal unterschiedlichen Phosphorkonzentrationen und der Passivschichten der NiP-Schicht diskutiert. Die Auflösung in schwefelhaltigen Elektrolyten orientiert sich stärker an phosphorarmen Bereichen, da der Angriff im Vergleich zu chloridhaltigen Elektrolyten milder erfolgt. Die Auflösung wird in einen geringen Flächenabtrag und in Lochbildung unterteilt. Die geflossene Ladungsmenge kann in die Lochbildung (90 %) und in den Flächenabtrag (ca. 10 %) unterteilt werden. Die Lochbildung wird durch unterschiedliche Phosphorkonzentrationen der Schicht verursacht [89, 90, 91].

Petukhov et al. [92] beschreiben die geringere Korrosionsbeständigkeit der schwefelhaltigen NiP-Schicht aufgrund des Schwefeleinbaus. Cheong et al. [93] beschreiben zwei unterschiedliche Modelle der NiP-Auflösung in Abhängigkeit von dem verwendeten Stabilisator. Schwefel wird durch die Verwendung von Thioharnstoff in die NiP-Schicht eingebaut (vgl. Kap. 2.2.4.3).

Die Abb. 35 a) zeigt die Auflösung der NiP-Schicht mit Schwefel. Die Passivierung der NiP-Schicht wird durch Schwefel lokal verhindert. Adsorbierter Schwefel an der Oberfläche beschleunigt die anodische Auflösung. Der pH-Wert in der Grenzschicht ist aufgrund der Schwefeloxidation zu Sulfationen geringer, die Bildung von NiOH^+ und $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ wird verhindert. Der Schwefel wird bevorzugt an Wachstumsgrenzen der NiP-Schicht während der NiP-Abscheidung eingebaut [94]. Die bevorzugte Auflösung von Wachstumsgrenzen wird beobachtet. Während der Auflösung der schwefelfreien NiP-Schicht entsteht eine phosphorreiche Passivschicht, welche die Auflösung erschwert (vgl. Abb. 35 b). Krolkowski et al. [95] beschreibt die Inhibierung der Auflösung aufgrund der phosphorreichen Phosphat-schicht (Passivschicht). Crobu [96] und Petukhov et al. [92] beschreiben die NiP-Korrosion der schwefelfreien Schicht. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist von der Diffusionsgeschwindigkeit des Nickels durch die Phosphonatschicht abhängig. Dies zeigt die Schutzfunktion der Phosphonatschicht an der NiP-Oberfläche und erklärt die geringe Auflösengeschwindigkeit.



c) Versuchsbedingungen

Auflöseelektrolyt	
5 % NaCl	
30 min Spülung mit Argon	
Versuchsbedingungen	
Schichtdicke	50 µm
Phosphorgehalt ohne TU	8 wt-%
Phosphorgehalt mit TU	4,7,5 wt-%

Abb. 35: Modell der Auflösung der schwefelhaltigen a) und der schwefelfreien b) NiP-Schicht nach [93].

Nöthlich [97] zeigt den Zusammenhang der schwefelhaltigen NiP-Schicht mit dem Auflösepotential. Er zeigte, dass der schwefelhaltigen NiP-Schicht ein geringeres Auflösepotential im Vergleich zu der schwefelfreien NiP-Schicht zugeordnet werden kann.

2.3 Methodik

2.3.1 Numerische Simulation der Versuchsbedingungen (Konvektion und Diffusion)

Simulationen auf Basis der *Finite-Element-Methode* (FEM) erlauben die Berechnung u.a. von Strömungen und elektrochemischen Reaktionen. Die FEM zerlegt die Geometrie in endlich kleine (finite) Elemente, welche eine bestimmte Anzahl an Knoten aufweisen. Die Simulation erfolgt durch das Lösen von Differenzialgleichungen, welche die Versuchsbedingungen beschreiben. Die in dieser Arbeit verwendete Software Comsol Multiphysics erlaubt durch Verknüpfen einzelner Module, die voneinander abhängige Berechnungen verschiedene Parameter. Das Modul „Laminare Strömung“ (spf2) ermöglicht die Simulation der Strömung. Das Modul „Transport, verdünnter Spezies“ (chds) ermöglicht die Simulation von Diffusionsvorgängen. Werden die beiden Module spf2 und chds miteinander verknüpft, kann die Konvektionsabhängigkeit diffusionsabhängiger Prozesse beschrieben und untersucht werden. Die Simulation der Strömung ist auf die Navier-Stokes-Gleichung (inkompressible Strömung, [21]) zurückzuführen. Die Nernst-Planck-Gleichung (vgl. Kap. 2.1.1) ist die Grundlage der Simulation von der Konzentration und erlaubt die Berechnung der Diffusion der Spezies im Elektrolyten.

Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III wird durch die folgende Formel die Stromdichte berechnet:

$$\text{Gl. 32} \quad \text{Stromdichte} \left[\frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \right] = \frac{\text{Stoffumsatz} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \cdot \text{Faradaykonstante} \left[\frac{\text{As}}{\text{mol}} \right]}{\text{Elektrodenfläche} [\text{dm}^2]}$$

Der simulierte Stoffumsatz der Elektrodenfläche ermöglicht unter Berücksichtigung der Faradaykonstante die Berechnung der Stromdichte. Die berechnete Stromdichte erlaubt den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentell bestimmten Versuchsergebnissen.

2.3.2 In situ Messung der Abscheidegeschwindigkeit – Quarzmikrowaage

Die in situ Schichtdickenmessung wird durch die Quarzmikrowaage ermöglicht. Die Messung beruht auf dem inversen piezoelektrischen Effekt des Schwingquarzes. Der mit Platin beschichtete AT-Cut eines α -Quarzkristalls (SiO_2) wird als Elektrode verwendet. Die angelegte hochfrequente Wechselspannung führt zur resonanten Scherschwingungen des Schwingquarzes. Die Änderung der Resonanzfrequenz aufgrund der Massenbelegung der Elektrode wurde durch Sauerbrey [1] beschrieben:

$$\text{Gl. 33} \quad \begin{array}{l} \text{Sauerbrey Gleichung} \\ \Delta f = - \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta f = \text{Frequenzänderung [s}^{-1}\text{]} \\ f_0 = \text{Resonanzfrequenz [s}^{-1}\text{]} \\ \rho_q = \text{Dichte des Quarzes [g/m}^3\text{]} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mu_q = \text{Schermodul des Quarzes [g/(m}\cdot\text{s)}\text{]} \\ \Delta m = \text{Massenänderung [g]} \\ A = \text{Aktive Quarzfläche [m}^2\text{]} \end{array}$$

2. Grundlagen

Die Massenänderung Δm wird durch die Berücksichtigung der integralen Schichtwägempefindlichkeit c_f aus der Frequenzänderung Δf berechnet:

$$\text{Gl. 34} \quad \Delta f = -c_f \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad \Delta f = \text{Frequenzänderung [s}^{-1}\text{]} \quad c_f = \text{Integrale Schichtwägempefindlichkeit} \quad \left[\frac{\text{Hz}}{\text{g} \cdot \text{m}^2} \right] \quad \Delta m = \text{Massenänderung [g/m}^2\text{]}$$

Die Schichtdicke T_f der abgeschiedenen Schicht ist mit Kenntnis der Dichte ρ_f mit folgender Formel möglich:

$$\text{Gl. 35} \quad T_f = \frac{\Delta m}{\rho_f} \quad T_f = \text{Schichtdicke [m]} \quad \rho_f = \text{Dichte der Schicht [g/m}^3\text{]} \quad \Delta m = \text{Massenänderung [g/m}^2\text{]}$$

Die Dichte der NiP-Schicht ist von dem Phosphorgehalt abhängig und muss bei der Schichtdickenmessung der autokatalytischen NiP-Abscheidung berücksichtigt werden. Die Dichteänderung in Abhängigkeit von dem Phosphorgehalt ist im Anhang 13.1 dargestellt.

Die Abscheiderate v_f wird mit folgender Formel unter Berücksichtigung der Messzeitdifferenz berechnet:

$$\text{Gl. 36} \quad v_f = \frac{T_f}{\Delta t} \quad v_f = \text{Abscheidegeschwindigkeit [m/s]} \quad T_f = \text{Schichtdicke [m]} \quad \Delta t = \text{Messzeitdifferenz [s]}$$

Der Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen wird durch Schumacher aufgezeigt [99]. Die Massenzunahme (Schichtdicke) beeinflusst nach Gl. 33 die Frequenz.

Die Frequenzänderung kann zudem durch Adsorbate, durch die Ankopplung eines Umgebungsmediums und durch die Schichtrauhigkeit beeinflusst werden (Abb. 36).

Die Oberflächenrauheit beeinflusst die Resonanzfrequenz. Das Modell nach Schumacher beschreibt den Einfluss der Resonanzfrequenz durch Flüssigkeitseinschlüsse in die Oberflächenhohlräume. Das Modell beschreibt die

Oberflächenrauheit als regelmäßige Anordnung von Hohlräumen der mittleren Größe ϵ . Die Flüssigkeitseinschlüsse werden von der Scheroszillation mit erfasst, was zur Frequenzänderung führt. Die eingelagerte Flüssigkeitsmenge korreliert mit der Frequenzänderung. In Abb. 37 ist der Zusammenhang der Hohlraumgröße ϵ und der

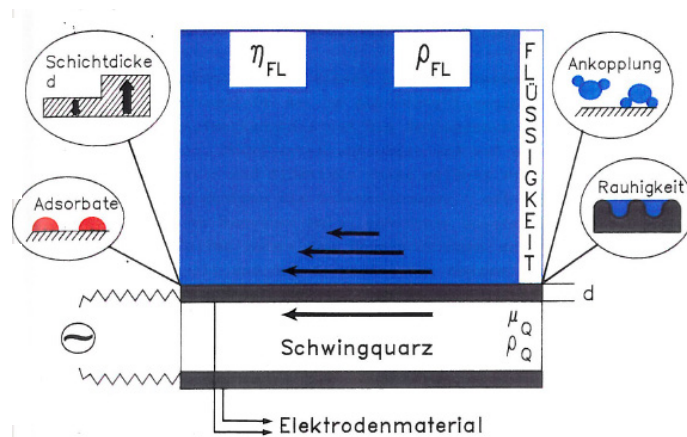


Abb. 36: Schematische Darstellung der möglichen Frequenzänderungen durch die Schichtdickenzunahme, der Adsorption, der Ankopplung und der Rauigkeit nach [99].

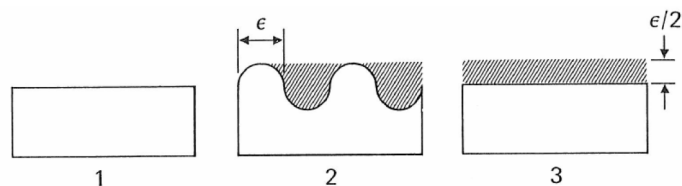


Abb. 37: Schematische Darstellung des Rauigkeitsprofils mit Flüssigkeitseinlagerung aufgrund der Rauigkeit nach [98]. 1 = Glatte Oberfläche, 2 = aufgeraute Oberfläche, 3 = starrer Flüssigkeitsfilm entsprechend den Einlagerungen in Oberflächenvertiefungen.

Dicke des starren Flüssigkeitsfilms $\varepsilon/2$ schematisch dargestellt. Daikhin et al. beschreiben den Einfluss durch ein neueres Modell und unterteilen die Rauheit in eine leichte und starke Rauheit. Die theoretische und experimentelle Beschreibung des Modells ist in der Arbeit von Daikhin [100] dargestellt.

2.3.3 Ex situ Messung der Schichtdicke – Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) ist ein Messverfahren zur zerstörungsfreien Schichtdickenmessung. Ein primärer Röntgenstrahl wird auf die Probe gerichtet. Dieser Röntgenstrahl regt die Atome der Materialprobe an, kernnahe Elektronen werden aus den inneren Schalen herausgelöst. Bei der Rekombination der Elektrodenhülle entsteht eine elementspezifische Fluoreszenzstrahlung. Diese Fluoreszenzstrahlung wird detektiert und erlaubt die Schichtdickenbestimmung.

Die XRF-Messung wird mit Messnormalen kalibriert und muss auf die Zusammensetzung des Substrats und der Schicht abgestimmt werden. Die Messpunktgröße ist $<50 \mu\text{m}$ und erlaubt die ortsabhängige Messung der Schichtdicke an verschiedenen Messpunkten einer Probe.

2.3.4 Interferenzmikroskopie

Die Interferenzmikroskopie ermöglicht die optische zerstörungsfreie dreidimensionale Profilmessung der Probenoberfläche. Die Lichtquelle wird in zwei kohärente, interferenzfähige Wellenfronten aufgeteilt. Der Messstrahl wird von der Probenoberfläche, der Referenzstrahl wird durch die Referenzfläche reflektiert. Ist die Referenzfläche eben und glatt, entsteht ein genaues Abbild der Probenoberfläche. Es entsteht ein Interferenzbild, das der Differenz beider Flächen entspricht. Das Interferenzbild wird durch einen Bildsensor optisch verarbeitet. Mithilfe der Interferenzmikroskopuntersuchung können der relative Oberflächenzuwachs (*Relative Surface Area Increase* - RSAI) bestimmt werden. Durch die Annahme, dass die Oberflächenrauheit in Form von Halbkugeln vorliegt, kann der RSAI-Wert durch folgende Gleichung berechnet werden:

Tab. 1: Eigenschaften der Weißlichtinterferenzmikroskopie.

Weißlichtinterferenzmikroskopie	
Auflösung	0,1 nm
Rauschen	1 nm
Messunsicherheit	3 nm

Gl. 37
$$\text{RSAI} = \frac{r^2 \cdot (4 + \pi) - 4r^2}{4r^2}$$
 RSAI = relativer Oberflächenzuwachs [%] r = Radius der Halbkugel [m]

3 Experimentelles

3.1 Versuchsaufbau

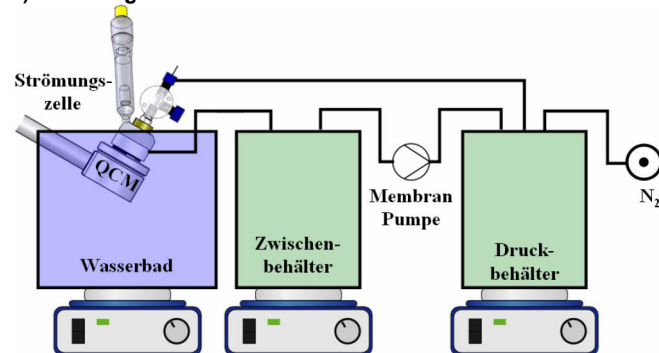
In diesem Abschnitt werden die verwendeten Versuchsaufbauten erläutert. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgen in einem Becherglas und innerhalb einer Strömungszelle. Die Quarzmikrowaage und die rotierende Scheibenelektrode werden als Untersuchungsmethode eingesetzt. Die RDE wird als Vergleichssystem bei der Charakterisierung mittels Redoxsystem Hexacyanoferrat II/III im Becherglas eingesetzt.

Die Abscheideversuche mittels QCM innerhalb der Strömungszelle erfordern eine pulsfreie Elektrolytförderung. Der Einsatz des Druckbehälters verhindert eine pulsierende Strömung des Elektrolyten. Die Verwendung eines hochpräzisen Druckminderers ermöglicht den Förderdruck durch ein Fördergas (Stickstoff) einzustellen. Der Förderdruck kann zwischen 0-2,3 bar variiert werden. Die Fördergeschwindigkeit wird bis maximal 250 ml/min eingestellt und durch den Durchflussmesser überwacht. Der Versuchsaufbau ist in der Abb. 38 schematisch dargestellt.

Ein Zwischenbehälter ermöglicht mithilfe einer Membranpumpe die Förderung des Elektrolyten im Kreislauf. Die Verwendung der Zwischenbehälter und der Druckbehälter ermöglicht verschiedene Elektrolyte nacheinander durch die Strömungszelle zu fördern.

Ein Elektrolytwechsel nach der NiP-Abscheidung wird durch die Verwendung mehrerer Druckbehälter ohne Wartezeit ermöglicht. Die verwendeten Rohrleitungen sind aus Polytetrafluorethylen (PTFE). Druckbeständiges Duranglas ermöglicht die Förderung des Elektrolyten bei erhöhtem Druck. Als Zwischenbehälter werden Bechergläser eingesetzt. Die einzelnen Behälter werden durch Magnetrührer mit

a) Strömungszelle 1 + 2



b) Strömungszelle 3

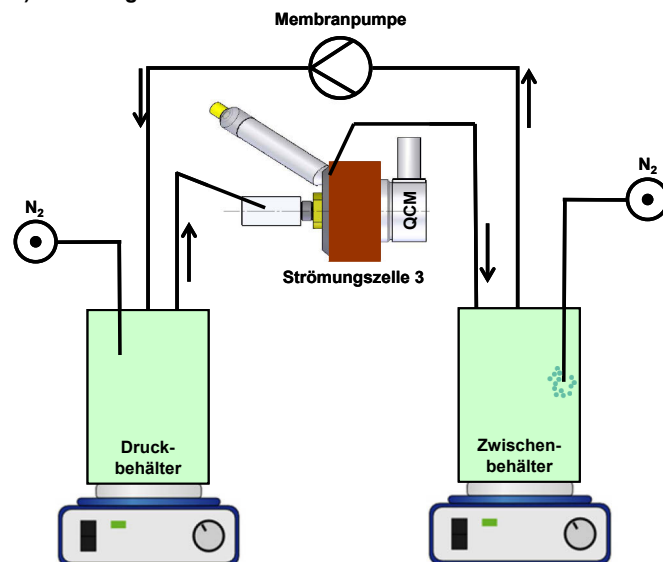


Abb. 38: Schematischer Versuchsaufbau mit Strömungszelle 1 bzw. 2 (a) und Strömungszelle 3 (b).

Heizplatte erwärmt. Die Heizrührer sind für eine optimale Temperatursteuerung mittels PID-Temperaturregler (*proportional–integral–derivative*, PID) ausgestattet.

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Strömungszellen beschrieben. Die Anströmung der Quarzelektrode wird durch die drei Strömungszellen erreicht. Die Strömungsbedingungen der axialen Strömungszellen zeigt Abb. 39 a) schematisch. Der Elektrolyt strömt die Elektrode mittig an und verteilt sich in dem Strömungsspalt zwischen Elektrode und Gegenkörper. Die schematisch dargestellte Strömungsbedingung beschreibt die Strömungszelle von Stanford Research Systems (SRS Part# 0100FC, vgl. Anhang 13.3).

Die Abb. 39 b) zeigt den schematischen Aufbau der Strömungszelle 1. Die SRS-Strömungszelle wurde für die elektrochemische Versuchsdurchführung modifiziert. Die Gegenelektrode und eine Referenzelektrode werden in die Strömungszelle integriert. Die Temperaturregelung wird durch das Eintauchen in ein Wasserbad erreicht.

Die Unterteilung der Strömungszelle 2.1 und 2.2 erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Einbaus eines Diffusors. Der Diffusor wird innerhalb der Strömungszelle 2.1 mittels O-Ring in die Zelle eingeschraubt. Eine weitere Modifikation des Aufbaus ermöglicht den Einbau in Strömungszelle 2.2 mittels Epoxidharz. Der Diffusoreinbau durch Epoxidharz führt zu einer besseren Strömungsgeometrie.

Die Verwendung einer Titanhülle als Gegenkörper ermöglicht die Verwendung des Epoxidharz. Die Porengröße der Diffusoren sind in verschiedene Porositätsklassen eingeteilt (vgl. Anhang 13.5). Um eine möglichst gleichmäßige Strömung zu erreichen wird eine möglichst kleine und gleichmäßige Porosität bevorzugt. Die Verwendung kleiner Poren wird durch den höheren Förderdruck und geringere Strömungsgeschwindigkeit aufgrund des kleineren Strömungsquerschnitts des Diffusors limitiert.

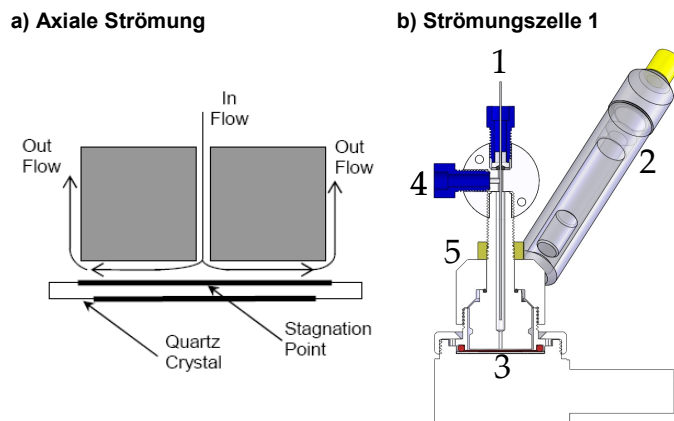


Abb. 39: Schematische Strömungsbedingungen einer axialen Strömungszelle [101] a) und Strömungszelle 1 mit Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einströmöffnung (4) und Ausströmöffnung (5) (Details vgl. Anhang 13.2).

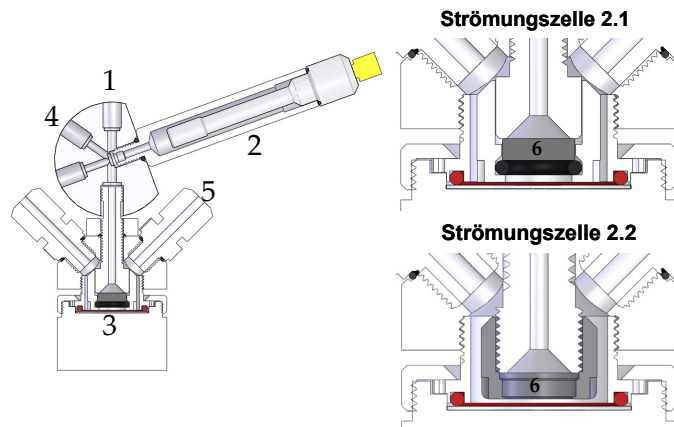


Abb. 40: Strömungszelle 2.1 - Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einströmöffnung (4), Ausströmöffnung (5) und Diffusor (6) (Details vgl. Anhang 13.4).

Die Strömungszelle 3 besteht aus einem Titankörper der mit einer Heizmanschette direkt beheizt werden kann. Durch die direkte Heizung mittels Heizmanschette der Strömungszelle 3 ist eine Temperatursteuerung mittels Wasserbad nicht erforderlich. Die Abb. 41 zeigt die Strömungszelle 3 schematisch. Der Diffusor wird in ein Glasrohr eingeschmolzen und ermöglicht eine optimale Spaltgeometrie. Der Einbau mittels Epoxidharz oder O-Ring ist nicht nötig.

Das Einschmelzen des Diffusors in das Glasrohr führt zu einer Einschmelzzone im Randbereich des Diffusors. Die Poren dieser Einschmelzzone stehen für das Durchströmen des Elektrolyten nicht zur Verfügung. Die Größe des Diffusors wird durch die Einschmelzzone kleiner. Der als Diffusor wirkende Bereich des eingeschmolzenen Filterteils ist ca. $d = 10 \text{ mm}$. Die theoretische Größe von $d = 15 \text{ mm}$ wird nicht erreicht (vgl. Abb. 41).

Die elektrochemischen Messungen werden mit der Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wird die Elektrode der verwendeten Quarze der Quarzmikrowaage (Pt-beschichtet) verwendet. Die Abb. 42 zeigt die Geometrie der Arbeitselektrode und der Rückelektrode auf dem Quarz. Die Elektrode der Vorderseite kann in zwei unterschiedliche Bereiche

unterteilt werden. Die elektrochemisch aktive Fläche ist die gesamte geometrische Fläche der Elektrode, die mit dem Elektrolyten in Kontakt steht. Die elektrochemisch aktive Fläche beträgt ca. $0,014 \text{ dm}^2$. Die massensensitive Fläche ist kleiner und ist durch die Geometrie der Elektrode der Rückseite vorgegeben. Die Massenänderung wird in dem Bereich des Quarzes detektiert, der auf der Vorder- und Rückseite die Platinbeschichtung aufweist. Der Radius des massensensitiven Bereichs ist ca. $3,25 \text{ mm}$. Eine detaillierte Zeichnung der Quarzelektrode befindet sich im Anhang 13.7. Die optische Beurteilung der NiP-Auflösung (Kap. 8.1) erfolgt auf einem Platinblech (ca. $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) das als Arbeitselektrode im Becherglas

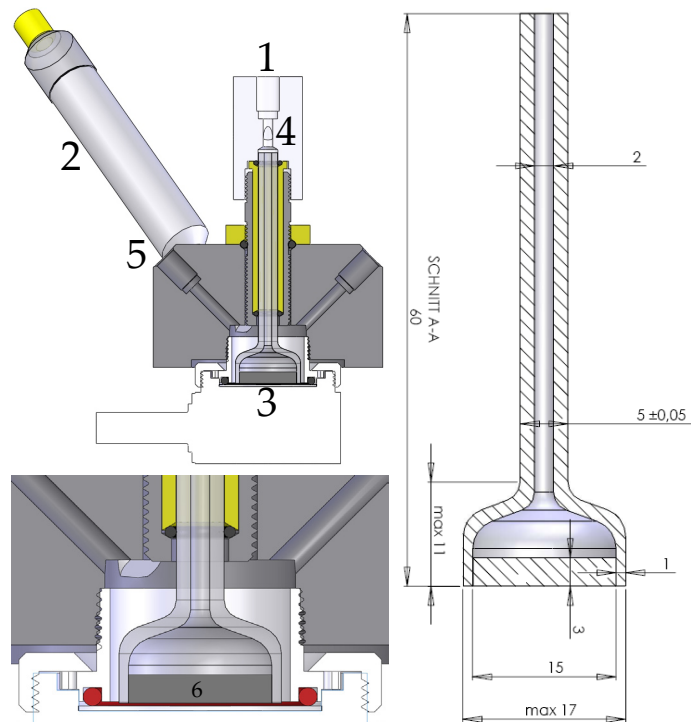


Abb. 41: Strömungszelle 3 - Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einstromöffnung (4), Ausstromöffnung (5) und Diffusor (6) (Details vgl. Anhang 13.6).

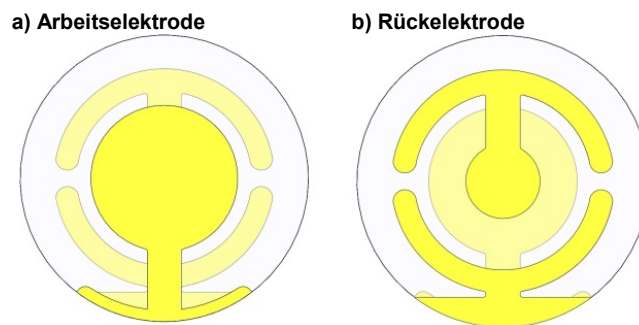


Abb. 42: Schematische Darstellung der Quarzelektrode (Details vgl. Anhang 13.7).

beschichtet wird. Die rotierende Scheibenelektrode wird zur Grenzstromdichtemessung des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III eingesetzt (vgl. Kap. 5). Der Durchmesser der Platin-elektrode ist 3 mm (AE), der Durchmesser der gesamten RDE ist 10 mm.

Als Referenzelektrode wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl, 3 M KCl) verwendet. Die in dieser Arbeit angegebenen Potentiale beziehen sich auf diese Referenzelektrode. Die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode zeigt eine Potentialdifferenz von 0.21 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE). Die Temperatur beeinflusst die Potentialmessung. Das Potential steigt um 50 mV an, wenn die Temperatur ausgehend von der Raumtemperatur auf 85 °C steigt (vgl. Anhang 13.9).

Ein Platindraht fungiert als Gegenelektrode. Die Fläche der Gegenelektrode im Becherglas beträgt ca. 0,02 dm², innerhalb der Strömungszelle 0,019 dm². Eine Übersicht über die Anordnung der Elektroden in der Strömungszelle ist im Anhang 13.8 dargestellt.

Die folgende Tabelle zeigt die Übersicht der verwendeten Messmittel und die verwendete Simulationssoftware.

Tab. 2: Übersicht der experimentellen Messmittel und der Simulationssoftware.

Messmittel	Hersteller	Bezeichnung/Spezifikation
RE	Metrohm	Ag/AgCl (3 M KCl)
RDE	Metrohm	Pt (3 mm)
Potentiostat	Metrohm	Autolab PG Stat 30
QCM	Stanford Research Systems	SRS-QCM 200
Quarze	KVG	5 MHz, 1 inch
Strömungsmesser	B.I.O.-Tech	FCH-m-PVDF
Thermometer	Omega	Digital-Thermometer HH12B
Themperaturfühler	Omega	Thermoelement (PFA beschichtet)
Röntgenfluoreszenzmessgerät	Fischer	Fischerscope X-Ray XDV@-μ, DIN EN ISO 3497
Interferenzmikroskop	ATOS	Weißlicht-Interferenzmikroskop nach Mirau
Simulationssoftware	Comsol	Comsol Multiphysics @ 4.1

Die Potentialmessung während der Auflösung innerhalb der Strömungszelle wird durch die Elektrodenanordnung beeinflusst. Die Referenzelektrode ist durch eine äußere Elektrodenhülle mit einem Diaphragma mit dem Elektrolyten innerhalb der Strömungszelle verbunden (vgl. Abb. 41, S. 38). Dieses Diaphragma kann durch Anlagerung von Gasblasen aus dem Elektrolyten einen IR-Drop verursachen, der die Potentialmessung während der galvanostatischen Auflösung beeinflusst. Das Auflösepotential ist bis zu 100 mV verschoben (vgl. Anhang 13.10). Um die Ergebnisse besser miteinander zu vergleichen, werden die Auflösepotentiale auf einen Bezugspunkt bezogen. Dieser Bezugspunkt ist das Potential der Elektrolytzersetzung. Dieses Potential ist von der abgeschiedenen NiP-Schicht unabhängig und eignet sich somit als Referenzwert.

3.2 Elektrolytzusammensetzung/Prozessparameter

Die Grenzströme des reversiblen Redoxsystem Kaliumhexacyanoferrat ($K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$) werden experimentell bestimmt (Tab. 3). Der Elektrolyt wird vor Versuchsbeginn in den Druckbehälter oder ins Becherglas gefüllt. Der gelöste Sauerstoff im Elektrolyten wird durch Spülen mit Argon (ca. 30 min) weitgehend entfernt. Die Versuche werden im Becherglas mittels rotierender Scheibenelektrode und in den Strömungszellen 1-3 mittels Quarzmikrowaage durchgeführt. Die Versuchsbedingungen und die Elektrolytzusammensetzung der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III werden bei der numerischen Simulation verwendet. Die Strömungsbedingungen der rotierenden Scheibenelektrode sind ausreichend in der Literatur beschrieben (vgl. Kap. 2.1.2.1), die Simulation ist nicht nötig.

Tab. 3: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen.

Redoxreaktion Hexacyanoferrat		
1 mmol/l Kaliumhexacyanoferrat II ($[Fe(CN)_6]^{4-}$)		
1 mmol/l Kaliumhexacyanoferrat III ($[Fe(CN)_6]^{3-}$)		
0,6 mol/l Kaliumsulfat (K_2SO_4)		
Versuchsbedingungen		
Potential	-0,25 V bis 0,75 V	0,7 V
Temperatur	293 K (RT)	
pH	ca. 6	
Leitfähigkeit	87 mS/cm	

Die galvanostatische und autokatalytische NiP-Abscheidung erfolgt in verschiedenen Elektrolyten. Die Stabilisatoren Blei und Thioharnstoff werden verwendet, die Stabilisatorkonzentration wird variiert. Die Tab. 4 zeigt die Elektrolytzusammensetzung und die Versuchsbedingungen der Abscheideversuche. Die Standardbedingungen der NiP-Abscheidung sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tab. 4: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen der autokatalytischen NiP-Abscheidung.

NiP-Abscheidung	
Nickelsulfat	Nickelquelle
Natriumhypophosphit	Phosphorquelle
Natriumhypophosphit	Reduktionsmittel
k.A. Komplexbildner	
Stabilisator	0-17,5 ppm Blei
Stabilisator	0-5 ppm Thioharnstoff
Versuchsbedingungen	
Stromdichte	4,5 A/dm ² bzw. OCP
Temperatur	373 K
pH	4,8
Leitfähigkeit	130 mS/cm

Tab. 5: Standardbedingungen der autokatalytischen NiP-Abscheidung.

NiP-Abscheidung	
Stabilisator 0,7 ppm Blei	
Stabilisator 0 ppm Thioharnstoff	
Aktivierung galvanostatisch NiP (10 s)	
Versuchsbedingungen	
Temperatur	373 K
Becherglas:	
Magnetrührer: 200/min	
Strömungszelle 1:	
Eingangsströmung:	ca. 10 ml/min
Strömungszelle 2:	
Eingangsströmung:	ca. 30 ml/min
Strömungszelle 3:	
Eingangsströmung:	ca. 20 ml/min

Die NiP-Abscheidung wird im Becherglas und in den Strömungszellen untersucht. Die autokatalytische Abscheidung erfolgt auf den aktivierten Platinelektroden der Schwingquarze. Die galvanostatische NiP-Abscheidung wird standardisiert als Aktivierung im Abscheideelektrolyten (Tab. 4) verwendet (vgl. Kap. 6). In Kapitel 7.4 wird der Einfluss der Aktivierung untersucht. Als Vergleichssystem wird die ionische Palladiumaktivierung verwendet.

Fünf verschiedene Auflöselektrolyte werden für die galvanostatische und galvanodynamische Auflösung der NiP-Schichten verwendet. Die Tab. 6 bis Tab. 9 zeigen die Elektrolytzusammensetzungen und die Auflöseparameter.

Tab. 6: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen der NiP-Auflösung im Auflöselektrolyt I.

Auflöselektrolyt I - Steptestelektrolyt		
	300 g/L Nickelchlorid (NiCl ₂)	
	50 g/L Natriumchlorid (NaCl)	
	25 g/L Borsäure (H ₃ BO ₃)	
Versuchsbedingungen		
Stromdichte	5 A/dm ²	0 – 15 A/dm ²
Temperatur	293 K (RT)	385 K (85 °C)
pH	3	
Leitfähigkeit	170 mS/cm ²	

Tab. 7: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen der NiP-Auflösung im Auflöselektrolyt II.

Auflöselektrolyt II		
	25 g/L Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇)	
	300 g/L Natriumchlorid (NaCl)	
	25 g/L Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇)	
Versuchsbedingungen		
Stromdichte	5/10 A/dm ²	0 – 15 A/dm ²
Temperatur	293 K (RT)	385 K (85 °C)
pH	3,2	
Leitfähigkeit	237 mS/cm ²	

Tab. 8: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen der NiP-Auflösung im Auflöselektrolyt III.

Auflöselektrolyt III		
	25 g/L Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇)	
	30 g/L Natriumchlorid (NaCl)	
	25 g/L Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇)	
Versuchsbedingungen		
Stromdichte	5 A/dm ²	0 – 15 A/dm ²
Temperatur	293 K (RT)	385 K (85 °C)
pH	1,8	

Tab. 9: Elektrolytzusammensetzung und Versuchsbedingungen der NiP-Auflösung im Auflöselektrolyt IV.

Auflöselektrolyt IV		
	100 g/L Natriumphosphat (Na ₃ PO ₄)	
	Einstellung des Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	
	pH-Werts	
Versuchsbedingungen		
Stromdichte	5 A/dm ²	0 – 15 A/dm ²
Temperatur	293 K (RT)	385 K (85 °C)
pH	1 - 5	
Leitfähigkeit	120 mS/cm ²	

Neben den vier aufgezeigten Auflöselektrolyten wurde zusätzlich 0,5 M Schwefelsäure als Auflöselektrolyt verwendet. Die NiP-Auflösung wird in den Strömungszellen 1-3 und im Becherglas untersucht.

3.3 Methodik

3.3.1 Ortsaufgelöste Schichtdickenmessung

Die ortsaufgelöste Schichtdickenverteilung der Quarzelektrode wird mittels XRF bestimmt. An festgelegten Messpunkten der Quarzelektrode wurde die Schichtdicke gemessen, der Messpunkt Abstand ist mit 175 Messpunkten pro Quarz ca. 0,87 mm. Die Messpunkte einer Quarzelektrode sind der Arbeit grafisch angehängt (vgl. Anhang 13.11).

Die Darstellung der Messergebnisse erfolgt in einem 3d-Oberflächendiagramm, indem die Schichtdicke in Abhängigkeit von den Koordinaten aufgezeigt wird. Die Reproduzierbarkeit der XRF-Messung ist durch die Messung eines Quarzkristalls aufgezeigt. Dieser Quarzkristall wurde in den 10 Positionen der Messschablone nacheinander eingelegt und die Schichtdicke gemessen. Der Vergleich der mittleren Schichtdicke zeigt eine maximale Abweichung von 0,02 µm bei einer Schichtdicke von 0,9 µm. Neben der Abweichung der Messmethode wird die Lage der Messpunkte aufgrund der unterschiedlichen Positionen der Messschablone die Messergebnisse beeinflussen. Die Ergebnisse der Schichtdickenverteilung werden

durch die geringe Abweichung nicht beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Überprüfung und die Abbildung der Messschablone finden sich im Anhang 13.12.

Die Messung der NiP-Schicht muss unter Berücksichtigung des Phosphorgehaltes erfolgen. Der Phosphorgehalt der NiP-Schicht beeinflusst das Messergebnis der XRF-Messung. Der berücksichtigte Phosphorgehalt der Standardschicht ist 11 Gew.-%. Erfolgt die Abscheidung aus dem NiP-Elektrolyten mit Thioharnstoff, wird ein Phosphorgehalt von 7 Gew.-% berücksichtigt. Durch den Einsatz von Blei und Thioharnstoff während der Abscheidung kann Blei und Schwefel in die Schicht mit abgeschieden werden (vgl. Kap. 2.2.4). Die Konzentration der beiden Elemente innerhalb der NiP-Schicht ist gering und wird daher nicht bei der Schichtdickenmessung berücksichtigt.

Die Messergebnisse der NiP-Schichtdicke ist vom Substrat abhängig. Das kalibrierte Messprogramm wurde auf das Substrat angepasst. Die Platin- und die Titanschichtdicke der Quarzbeschichtung wird neben der NiP-Schichtdicke gemessen. Wird bei der Messung einzelner Messpunkte im Randbereich der Quarzelektrode eine geringere Titan- oder Platinschichtdicke gemessen, wird der Messwert der NiP-Schicht nicht berücksichtigt. Die Abweichungen können auf geringe Positionsabweichungen der Schablone und der Quarzbeschichtungen zurückgeführt werden.

Die Schichtdickenverteilung wird bei der galvanostatischen NiP-Abscheidung und der autokatalytischen Abscheidung ermittelt. Die Abscheidezeit der autokatalytischen Abscheidung war unterschiedlich. Um die Schichtdickenverteilungen miteinander zu vergleichen, wird die XRF-Schichtdicke auf die QCM-Schichtdicke nach 300 s umgerechnet (Gl. 38).

$$\text{Gl. 38} \quad \text{Schichtdicke}_{\text{angepasst}} = \frac{\text{Schichtdicke}_{\text{XRF } 1200 \text{ s}}}{4} = \text{Schichtdicke}_{\text{XRF } 300 \text{ s}}$$

Die Anpassung der Schichtdicke erfolgte unter Berücksichtigung der zeitaufgelösten Schichtdickenmessung mittels QCM. Voraussetzung für die Berechnung der Schichtdicke nach 300 s ist ein linearer Schichtdickenanstieg während der gesamten Abscheidung.

3.3.2 Zeitaufgelöste Schichtdickenmessung

Die Messung der Schichtdicke während der NiP-Abscheidung erfolgt *in situ* mittels QCM. Die Temperatur und die Fördergeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle beeinflussen die Frequenzmessung. Eine Frequenzzunahme von ca. 375 Hz (6,25 Hz/°C) wurde während der Erwärmung des Elektrolyten ausgehend von 25 °C auf 85 °C beobachtet. Der angegebene Temperaturkoeffizient der verwendeten Quarzmikrowaage (SRS QCM-200) ist in Wasser 8 Hz/°C. Der angegebene Temperaturkoeffizient führt zu einer Frequenzzunahme von 480 Hz bei der Temperaturerwärmung um 60 °C (Wasser).

Die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer Frequenzabnahme. Eine Frequenzabnahme von ca. 600 Hz kann bei einer Eingangsströmung von 120 ml/min innerhalb der Strömungszelle 2.2 beobachtet werden. Die ermittelten Frequenzänderung aufgrund der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur

und die berechneten Kalibrierkurven sind dieser Arbeit angehängt (vgl. Anhang 13.17 und Anhang 13.18). Die Spezifikation der QCM-200 von SRS ist in der Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Spezifikation der QCM-200 von SRS.

QCM 200	
Schwingfrequenz	5 MHz
Max. Frequenzabweichung	200.000 Hz
Messzeitabstand	0,1 s
Integrale Schichtwägeempfindlichkeit c_f	56,6 Hz/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^2$)

3.3.3 Einfluss der Schichtdickenverteilung auf QCM-Messung

Die Unterschiede der XRF-Messung und der Quarzmikrowaagenmessung werden in diesem Kapitel aufgezeigt. Die Verwendung der Strömungszelle führte zu einer kurzen Verweilzeit der Quarzelektrode in Abscheideelektrolyten nach Beendigung der QCM-Messung. Die NiP-Abscheidung erfolgt nach der QCM-Messung weiter. Die Schichtdicke der QCM-Messung ist im Vergleich zu der XRF-Messung aufgrund der weiteren Abscheidung nach der QCM-Messung geringer.

Eine unterschiedliche Schichtdickenverteilung kann die QCM-Messung beeinflussen. Dies soll im Folgenden beschrieben werden. Die Beschichtung erfolgt im Becherglas. Nach dem Ende der Quarzmikrowaagenmessung wurde der Quarzhalter aus dem Abscheideelektrolyten entnommen und mit VE-Wasser gespült. Dies verhindert die Abscheidung nach der QCM-Messung. Eine höhere Schichtdicke der XRF-Messung im Vergleich zu der QCM-Messung wird dadurch verhindert.

Die Abb. 43 bis Abb. 45 zeigen die Schichtdickenverteilung von drei Quarzelektroden. In Tab. 11 bis Tab. 13 sind die Schichtdicken der XRF-Messung und der in situ QCM-Messung gegenübergestellt. Die ermittelten Schichtdicken mittels QCM-Messung sind im Vergleich zu der gemessenen XRF-Schichtdicken größer. Dieser Differenz Δ ist von der Schichtdickenverteilung und der mittleren Schichtdicke abhängig. Eine geringe mittlere Schichtdicke ($0,37 \mu\text{m}$) führt zu einer geringen Differenz ($\Delta = 0,01 \mu\text{m}$) der beiden Messmethoden (Abb. 43).

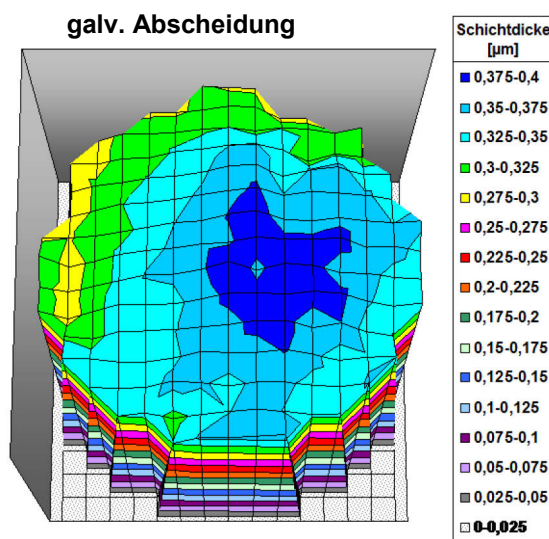


Abb. 43: Schichtdickenverteilung XRF, galvanostatische NiP-Abscheidung.

Tab. 11: Vergleich QCM- und mittlere XRF-Schichtdicke.

QCM [μm]	0,374
XRF [μm]	0,365
massensensitive Elektrode	0,342
gesamte Elektrode	0,009
Δ (QCM-XRF) [μm]	

3. Experimentelles

Die Abb. 44 zeigt eine bevorzugte Abscheidung innerhalb der Quarzmitte und einer höheren mittleren Schichtdicke ($0,65 \mu\text{m}$).

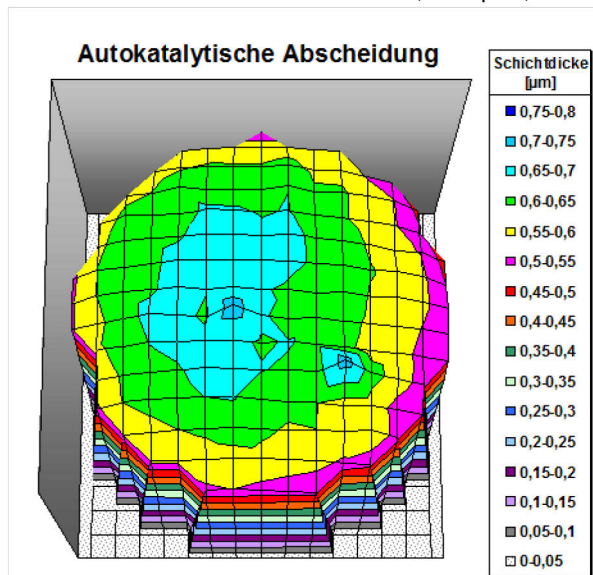


Abb. 44: Schichtdickenverteilung XRF, chemische NiP-Abscheidung.

Tab. 12: Vergleich QCM- und mittlere XRF-Schichtdicke.

QCM [μm]
0,691
XRF [μm]
massensensitive Elektrode
0,651
gesamte Elektrode
0,603
Δ (QCM-XRF) [μm]
0,04

Die Differenz der beiden Messmethoden ist $\Delta = 0,04 \mu\text{m}$ (Tab. 12). Die Abb. 45 zeigt die gleichmäßige Schichtdickenverteilung einer Quarzelektrode mit einer mittleren Schichtdicke von $0,75 \mu\text{m}$. Die Schichtdicke variiert kaum, die Differenz ($\Delta = 0,01 \mu\text{m}$) ist gering (Tab. 13).

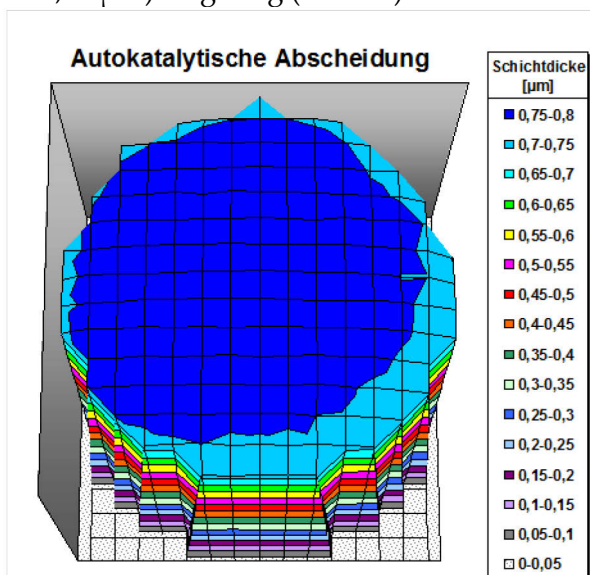


Abb. 45: Schichtdickenverteilung XRF, chemische NiP-Abscheidung.

Tab. 13: Vergleich QCM- und mittlere XRF-Schichtdicke.

QCM [μm]
0,793
XRF [μm]
massensensitive Elektrode
0,781
gesamte Elektrode
0,760
Δ (QCM-XRF) [μm]
0,012

Die Differenz der XRF- und der QCM-Messung nimmt mit zunehmenden mittleren Schichtdicken zu. Eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung führt zu einer geringeren Differenz. Die maximale Abweichung der QCM- und XRF-Schichtdicken ist $0,04 \mu\text{m}$ und im Vergleich zu der gesamten Schichtdicke von $>0,3 \mu\text{m}$ gering. Durch die höhere mittlere Schichtdicke von ca. $0,8 \mu\text{m}$ ist die maximale Abweichung $0,012 \mu\text{m}$.

4 Numerische Simulation

Die numerische Simulation mittels Comsol Multiphysics erlaubt die Strömungsbedingungen der verwendeten Geometrien zu beschreiben. Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III erlauben die Simulationen den Vergleich zu den experimentellen Versuchsergebnissen. Die genau definierten Reaktionsbedingungen der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III erlauben die genaue Beschreibung der Simulationsbedingungen. Die verschiedenen Teilreaktionen der autokatalytischen NiP-Abscheidung (vgl. Kap. 2.2.2) würden die Simulation erschweren. Eine genaue Beschreibung der Reaktion ist für die Simulation nötig. Die Simulationsergebnisse beschreiben den Stoffumsatz der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius. Die Darstellung des Stoffumsatzes in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius ermöglicht lokale Unterschiede der Anströmung aufzuzeigen. Der Stoffumsatz der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III ist von der Anströmung abhängig. Ein erhöhter Stoffumsatz an einer Stelle der Elektrode ist auf eine stärkere lokale Anströmung zurückzuführen. Die Beurteilung der Anströmung einzelner Bereiche ist bei der experimentellen Durchführung der Versuchsreihe Hexacyanoferrat (vgl. Kap. 5) nicht möglich. Die experimentell ermittelten Grenzstromdichten beschreiben den gesamten Stoffumsatz der Elektrode. Die Integration des simulierten Stoffumsatzes in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius ermöglicht die Berechnung der Stromdichte (vgl. Gl. 32, S. 33). Die ermittelte Grenzstromdichte der Simulation kann mit den experimentell bestimmten Grenzstromdichten verglichen werden.

Folgende Größen werden durch die Simulation berechnet:

- Stoffumsatz $[\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})]$
in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius.
- Strömungsgeschwindigkeit v $[\text{m}/\text{s}]$
Darstellung der Strömungsverteilung innerhalb der Strömungszelle.
- Konzentration c $[\text{mol}/\text{l}]$
Darstellung der Konzentrationsverteilung innerhalb der Strömungszelle.
- Grenzstromdichte j $[\text{A}/\text{dm}^2]$
berechnete Grenzstromdichte durch Integration des Stoffumsatzes (vgl. Gl. 32, S. 33).

Die Strömungszellen 1, 2.1, 2.2 und 3 werden für die Simulation verwendet. Die Strömungszellen A1 und A2 sind der Literatur entnommen und beschreiben die Strömungsbedingungen einer *scanning flow cell* (V-Zelle, A1) und einer längs angeströmten Elektrode (A2).

4.1 Strömungszelle 1

In diesem Kapitel werden die Simulationsergebnisse der Strömungszelle 1 (Abb. 46) dargestellt. Die Abb. 47 zeigt den Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten.

Der Stoffumsatz hat bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten der Eingangsströmung (10-30 ml/min) in der Elektrodenmitte sein Maximum (Abb. 47). In den Randbereichen ($r = 2-6,5$ mm) der Elektrode sinkt der Stoffumsatz ab. Mit zunehmender Eingangsströmung (≥ 50 ml/min) steigt der Stoffumsatz in der Elektrodenmitte an, im Randbereich der Elektrode ($r = 4-6$ mm) entstehen weitere lokale Maxima (Abb. 47). Der Stoffumsatz variiert bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min zwischen $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/(m²·s) und $7 \cdot 10^{-6}$ mol/(m²·s). Ein gleichmäßiger Stoffumsatz über die gesamte Elektrode konnte bei den Versuchsbedingungen innerhalb der Strömungszelle 1 nicht gefunden werden. Der Stoffumsatz variiert stark, der Abfall bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten (≥ 50 ml/min) auf sehr geringe Werte ($7 \cdot 10^{-6}$ mol/(m²·s)) weist auf die stark unterschiedliche Anströmung einzelner Elektrodenbereiche hin. Die Differenz des maximalen und minimalen Stoffumsatzes beträgt $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/(m²·s) und hat damit eine Abweichung von nahezu 100 % im Vergleich zu dem mittleren Stoffumsatz.

Die Abb. 48 zeigt die Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentrationsverteilung grafisch bei einer Eingangsströmung von 10 ml/min, Abb. 49 zeigt die Darstellung bei einer Eingangströmung von 100 ml/min. Die Darstellung der Strömungsgeschwindigkeit zeigt, dass die Strömung im Bereich der Elektrodenmitte im Vergleich zu den Randbereichen ($r \geq 4$ mm) der Elektrode größer ist (Abb. 48 a und Abb. 49 a). Eine größere Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten im Spalt hat eine stärkere Anströmung der Elektrode zur Folge. Durch eine stärkere Strömung innerhalb des Spaltes verkleinert sich die Strömungsgrenzschicht der Elektrode, ein höherer

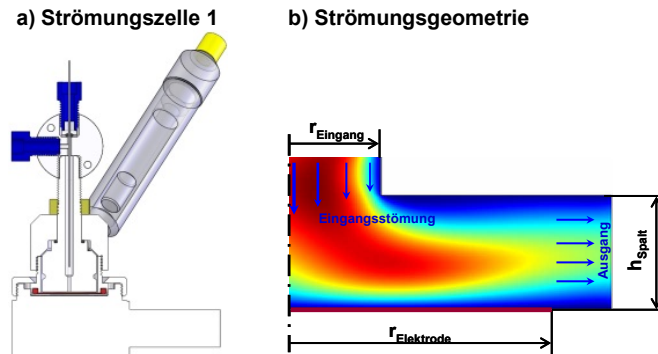


Abb. 46: Schematische Darstellung der Strömungszelle 1 und der Strömungsgeometrie. Detaillierte Darstellung im Anhang 13.2.

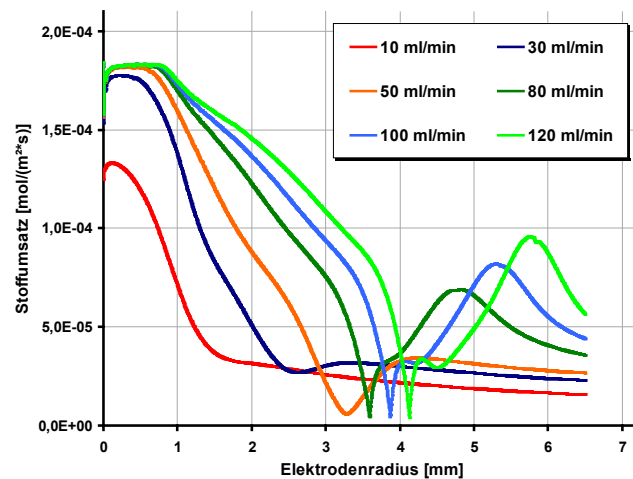


Abb. 47: Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung). Strömungszelle 1 mit 10-120 ml/min Strömungsgeschwindigkeit.

Stoffumsatz ist die Folge. Der Einfluss der Strömungsgrenzschicht auf die Diffusionsgrenzschicht an einer Elektrode wird in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

Die Elektrode wird durch eine Eingangsströmung von 10 ml/min im Bereich zwischen $r = 0-2$ mm stärker angeströmt. Durch eine höhere Eingangsströmung von 100 ml/min vergrößert sich der angeströmte Bereich. Die Elektrode wird durch die Eingangsströmung von 100 ml/min zwischen dem Radius $r = 0-4$ mm stärker angeströmt.

Die Konzentrationsverteilung im Spalt zeigt bei einer Eingangsströmung von 100 ml/min und einem Radius $r = 4-4,5$ mm einen Bereich mit geringerer Konzentration der Spezies in der Elektrodennähe (vgl. Abb. 49 b). Die Strömungsverteilung in Abb. 49 a) zeigt, dass die Strömung im Bereich von $r = 4-5$ mm eine veränderte Strömungsverteilung in Elektrodennähe aufweist. Die von der Elektrodenoberfläche weggerichtete Strömung kann die Konzentrationsänderung in diesem Bereich ($r = 4-5$ mm) begründen. Resultierend aus der Strömungsverteilung und der Konzentrationsänderung bei Radius 4-5 mm fällt der Stoffumsatz der Elektrode auf ein Minimum ab (vgl. Abb. 47, S. 46).

Die Strömungsbedingungen der Strömungszelle 1 und den Einfluss auf Stoffumsatz der Arbeitselektrode wurde aufgezeigt. Eine gleichmäßige Anströmung der gesamten Elektrode kann mit der aufgezeigten Strömungsgeometrie nicht erreicht werden.

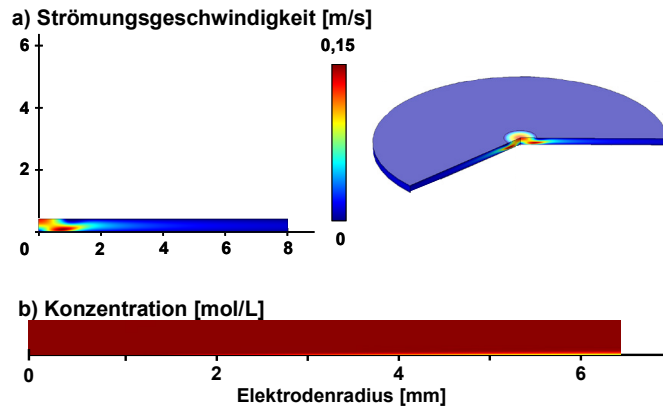


Abb. 48: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 1. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min.

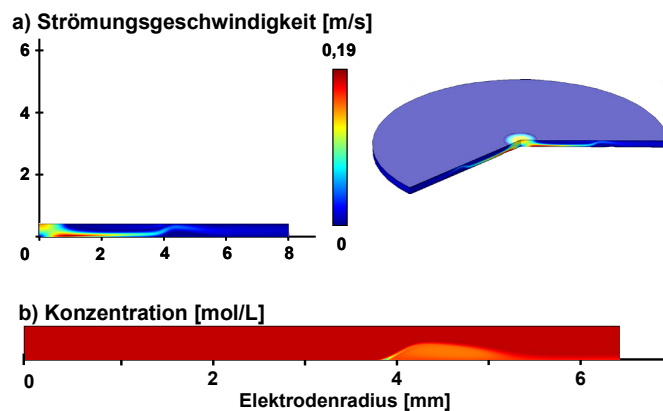


Abb. 49: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 1. Strömungsgeschwindigkeit 100 ml/min.

4.2 Strömungszelle 2.1

Die Eingangsöffnung der Strömungszelle 2.1 ist im Vergleich zur Strömungszelle 1 vergrößert und ein Diffusor wird zur Optimierung der Strömung eingesetzt. Das parabolische Geschwindigkeitsprofil an der Eingangsöffnung der Strömungszelle wird durch den Einsatz des Diffusors verhindert (vgl. Kap. 2.1.2.2). Die Abb. 50 zeigt die Strömungszelle 2.1 und die Strömungsgeometrie schematisch.

Die berechnete Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe wird in Abb. 51 c) gezeigt.

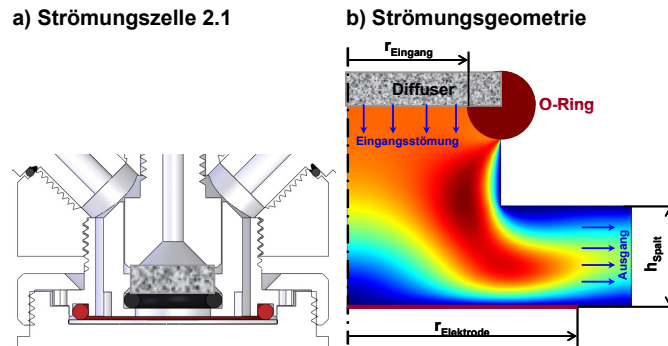
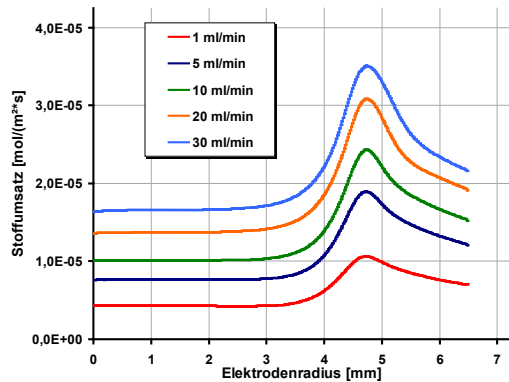
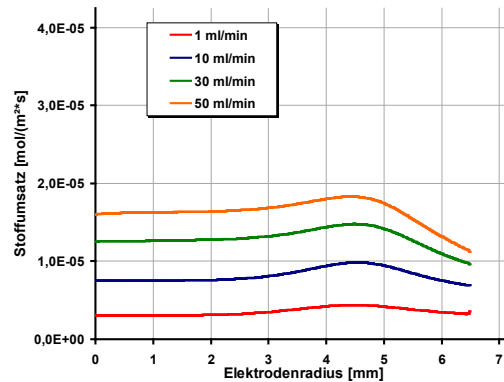


Abb. 50: Schematische Darstellung der Strömungsgeometrien in der Strömungszelle 2.1. Detaillierte Darstellung im Anhang 13.4.

a) Spalthöhe 0,5 mm



b) Spalthöhe 1,5 mm



c) Variation Spalthöhe

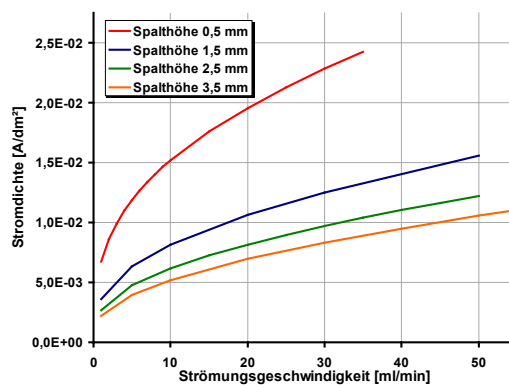


Abb. 51: Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung) mit 0,5 mm (a) und 1,5 mm (b) Spalthöhe. Berechnete Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und Spalthöhe (c). Simulationsergebnisse der Strömungszelle 2.1 mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit (1-50 ml/min).

Die Abb. 51 a) zeigt einen konstanten Verlauf des Stoffumsatzes bei einem Radius kleiner 3,5 mm. Der Stoffumsatz weist ein Maximum im Randbereich der Elektrode zwischen 4 und 5 mm. Mit größerer Eingangsströmung steigt der Stoffumsatz der

Elektrode an, mit einer Eingangsströmung von 30 ml/min variiert der Stoffumsatz zwischen $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ und $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Der Verlauf des Stoffumsatzes über die Elektrode ist von der Spalthöhe abhängig. Durch eine größere Spalthöhe von 1,5 mm ist der Unterschied des Stoffumsatzes der Elektrodenmitte und dem Randbereich geringer (Abb. 51 b). Der Stoffumsatz variiert bei einer Eingangsströmung von 50 ml/min zwischen $1,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ und $1,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Durch den größeren Spalt ist das Maximum im Randbereich der Elektrode ($r > 4,5 \text{ mm}$) geringer ausgeprägt.

Durch die Integration des Stoffumsatzes [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] kann der Stoffumsatz in mol/s berechnet werden (Gl. 32, S. 33). Die Abb. 51 c) zeigt den Grenzstrom in Abhängigkeit von der Eingangsströmung für verschiedene Spalthöhen. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der Eingangsströmung und mit geringerer Spalthöhe steigt die Grenzstromdichte an. Eine deutliche Steigerung ist bei der Spalthöhe 0,5 mm im Vergleich zu der Spalthöhe $h = 1,5 \text{ mm}$ zu erkennen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentrationsverteilung innerhalb der Strömungszelle 2.1 für die Spalthöhe $h = 0,5 \text{ mm}$ (Abb. 52) und $h = 3 \text{ mm}$ (Abb. 53). Die Grafik (Abb. 52 a) zeigt, dass die größte Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle mit einer Spalthöhe von 0,5 mm im Randbereich der Elektrode vorliegt ($r > 4 \text{ mm}$).

Die Strömungsgrenzschicht ist in diesem Bereich geringer, was einen höheren Stoffumsatz in diesem Bereich verursacht (vgl. Abb. 51 a). Die Konzentrationsverteilung in Abb. 52 b) zeigt einen Konzentrationsgradient innerhalb der Grenzschicht der Elektrodenmitte ($r < 4 \text{ mm}$). Ein Konzentrationsgradient im Randbereich der Elektrode ($r = 4-6 \text{ mm}$) konnte aufgrund der starken Strömung in diesem Bereich nicht aufgezeigt werden.

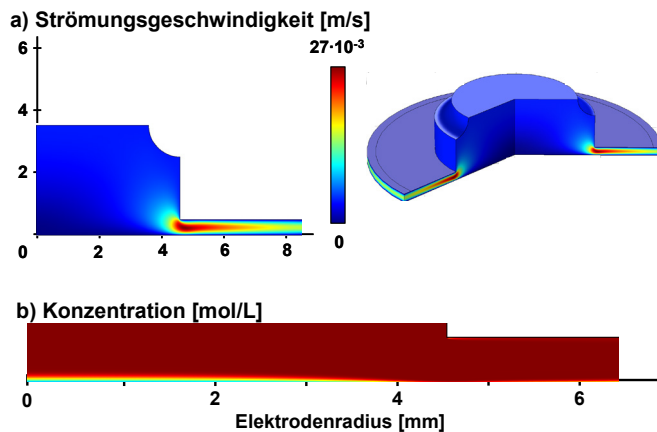


Abb. 52: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 2.1. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min; 0,5 mm Spalthöhe.

Die Abb. 53 a) zeigt die Strömungsgeschwindigkeit der Strömungszelle 2.1 mit einer Spalthöhe von 3 mm. Die stärkste Strömung erfolgt im Randbereich ($r = 5 \text{ mm}$) der Elektrode. Die Strömungsgeschwindigkeit variiert durch eine höhere Spalthöhe im Vergleich zu einer geringeren Spalthöhe weniger. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit bei einer Spalthöhe von 3 mm ist $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$, bei einer Spalthöhe von 0,5 mm beträgt der maximale Strömungsgeschwindigkeit $27 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ (vgl. Abb. 52, S. 49).

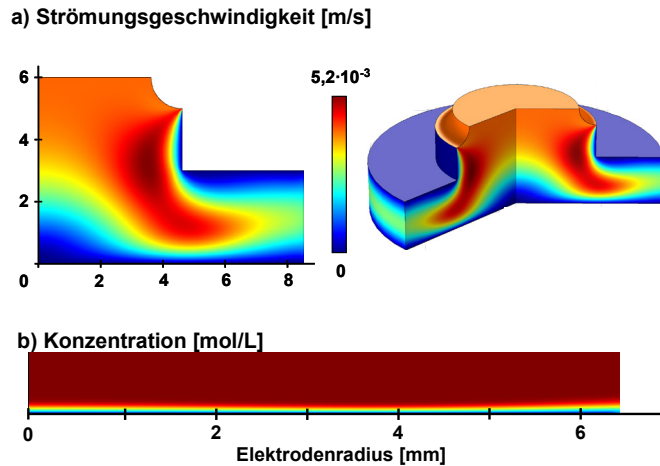


Abb. 53: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 2.1. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min; 3 mm Spalthöhe.

Die Darstellung der Konzentrationsverteilung in der Strömungszelle 2.1 mit 3 mm Spalthöhe zeigt Abb. 53 b). Ein Konzentrationsgradient ist im Bereich der Elektrodenmitte ($r = 0-2 \text{ mm}$) und im Randbereich ($r \geq 5 \text{ mm}$) zu erkennen. Der Konzentrationsgradient im Bereich von 2-4 mm ist geringer, was auf eine bevorzugte lokale Anströmung zurückzuführen ist (vgl. Abb. 53 a).

Durch die Verwendung der Strömungszelle 2.1 zeigt sich eine homogene Anströmung der Elektrodenmitte ($r \leq 4 \text{ mm}$). Der erhöhte Stoffumsatz in den Randbereichen der Elektrode lässt sich durch einen höheren Spaltabstand verringern. Eine gleichmäßige Verteilung des Stoffumsatzes der Spezies konnte nicht mit den angegebenen Versuchsbedingungen erzeugt werden.

Die Abb. 54 zeigt den Stoffumsatz der Elektrode in der Strömungszelle 1 und 2.1. Der Stoffumsatz in Strömungszelle 2.1 zeigt im Vergleich zur Strömungszelle 1 eine geringe Abweichung. Der Stoffumsatz variiert weniger stark innerhalb der Strömungszelle 2.1. Die Eingangsströmung muss der entsprechenden Strömungszelle angepasst werden. Um einen gleichmäßigen Stoffumsatz der Elektrode zu erreichen, muss die Eingangsströmung in Strömungszelle 2.1 (70 ml/min) im Vergleich zur Strömungszelle 1 (10 ml/min) erhöht werden.

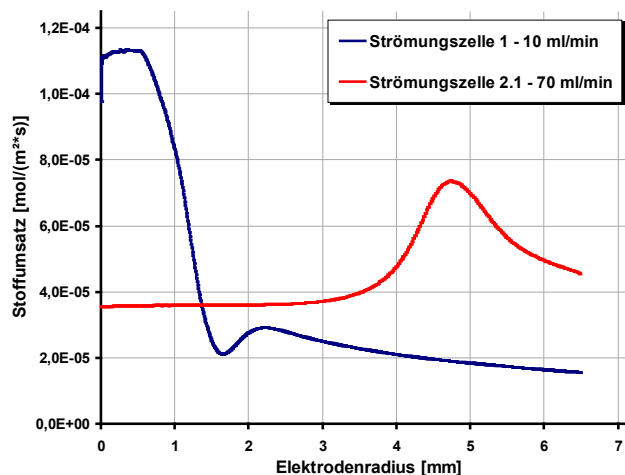


Abb. 54: Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung) für Strömungszelle 1 (10 ml/min) und 2.1 (70 ml/min).

4.3 Strömungszelle 2.2

Die Strömungszelle 2.2 zeigt im Vergleich zu der Strömungszelle 2.1 (Abb. 55) eine verbesserte Spaltgeometrie. Die Eingangsöffnung ist aufgrund des optimierten Diffusoreinbaus größer. Die Abdichtung mittels O-Ring ist nicht nötig und ermöglicht eine bessere Strömungsgeometrie im Eingangsbereich (vgl. Kap. 3.1).

Die Geschwindigkeitsverteilung in der Strömungszelle 2.2 (Abb. 56 a) ist ähnlich zu der Geschwindigkeitsverteilung der Strömungszelle 2.1 (Abb. 53 a). Die Strömung im Eingangsbereich der Strömungszelle 2.2 ist durch die veränderte Geometrie beeinflusst. Die Verbesserung der Geometrie zeigt sich in der Darstellung der Konzentration der Strömungszelle 2.2 (Abb. 56 b). Ein lateraler Konzentrationsgradient an der Elektrode ist im gesamten Grenzbereich der Elektrode ($r = 0-6,5 \text{ mm}$) ausgeprägt.

Den Stoffumsatz von Strömungszellen 2.1 und 2.2 zeigt die Abb. 57. Die optimierte Anströmung der Elektrode kann durch den Stoffumsatz der Strömungszelle 2.2 im Vergleich zur Strömungszelle 2.1 aufgezeigt werden (vgl. Abb. 57). Der Stoffumsatz kann bei gleicher Geschwindigkeit der Eingangsströmung durch die Verwendung der Strömungszelle 2.2 im Vergleich zur Strömungszelle 2.1 gesteigert werden. Der konstant angeströmte Bereich der Elektrodenmitte wird durch die optimierte Geometrie der Strömungszelle 2.2 vergrößert. Der Stoffumsatz ist bis zu 4,5 mm Elektrodenradius konstant, im Randbereich fällt

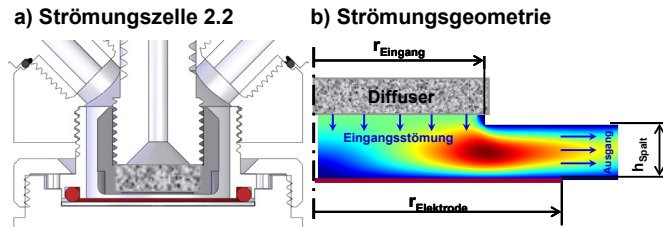


Abb. 55: Schematische Darstellung der Strömungszelle 2.2 und der Strömungsgeometrien. Detaillierte Darstellung im Anhang 13.4.

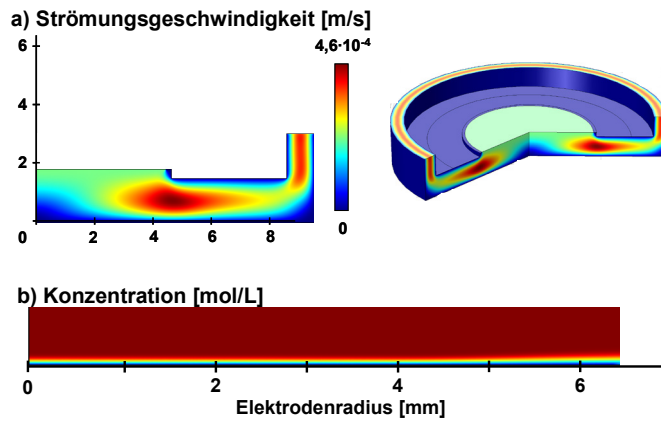


Abb. 56: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 2.2. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min; 1,5 mm Spalthöhe.

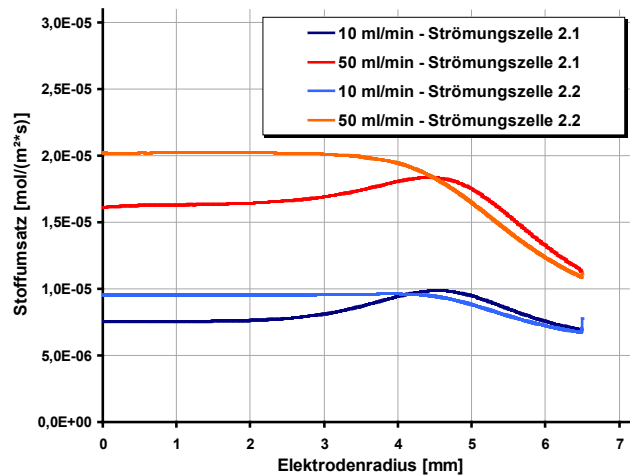


Abb. 57: Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung). Strömungszelle 2.1 und 2.2, Variation der Strömungsgeschwindigkeit 10 und 50 ml/min.

er ab. Dieser Abfall im Randbereich der Elektrode ist bei einer Eingangsströmung von 50 ml/min größer im Vergleich zur geringeren Strömungsgeschwindigkeit (10 ml/min). Ein lokales Maximum des Stoffumsatzes ist in der Strömungszelle 2.2 nicht erkennbar. Bei einer Eingangsströmung von 50 ml/min fällt der gesamte Fluss von $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ in der Elektrodenmitte ($r < 4 \text{ mm}$) auf $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ab.

Der gleichmäßig angeströmte Bereich der Elektrode kann durch die Verwendung der Strömungszelle 2.2 im Vergleich zur Strömungszelle 2.1 vergrößert werden. Im Randbereich der Elektrode fällt der Stoffumsatz ab, eine gleichmäßige Anströmung der gesamten Elektrode ist in der Strömungszelle 2.2 nicht möglich.

4.4 Strömungszelle 3

In der Strömungszelle 3 ist der Diffusor in ein Glasrohr eingeschmolzen. Durch diese Modifikation lässt sich die Strömungsgeometrie der Strömungszelle 2.2 weiter optimieren (vgl. Kap. 4.3). Die Abb. 58 zeigt den schematischen Aufbau der Strömungsgeometrie in der Strömungszelle 3.

Die Abb. 59 zeigt die Strömungs- und Konzentrationsverteilung in der Strömungszelle 3 mit der Spalthöhe von 2 mm. Im Vergleich zu der Strömungszelle 2.2 (Abb. 56) zeigt die Darstellung der Strömungsgeschwindigkeit und der Konzentration der Strömungszelle 3 (Abb. 59) einen unterschiedlichen Spaltverlauf. Der Spalt in Strömungszelle 3 weist einen geraden Verlauf auf. Die Strömung kann sich oberhalb der Elektrode ausbreiten und trifft nicht auf eine Verengung bei Radius $r = 4,5 \text{ mm}$. Die Strömungszelle 2.1 und 2.2 zeigen aufgrund des Diffusors eine Verengung bei einem Radius von 4,5 mm. Die Spalthöhe der Strömungszelle 3 ist im gesamten Elektrodenbereich gleich. Der Konzentrationsgradient an der Grenze Elektrode/Elektrolyt ist über die gesamte Elektrode ($r \leq 6,5 \text{ mm}$) einheitlich ausgeprägt (Abb. 59 b).

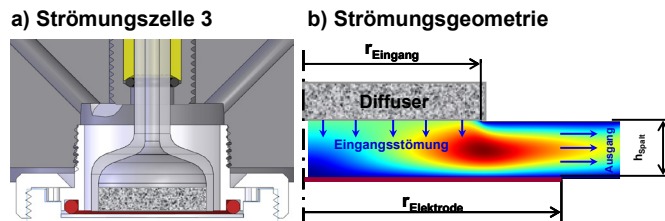


Abb. 58: Schematische Darstellung der Strömungsgeometrien in der Strömungszelle 3. Detaillierte Darstellung im Anhang 13.6.

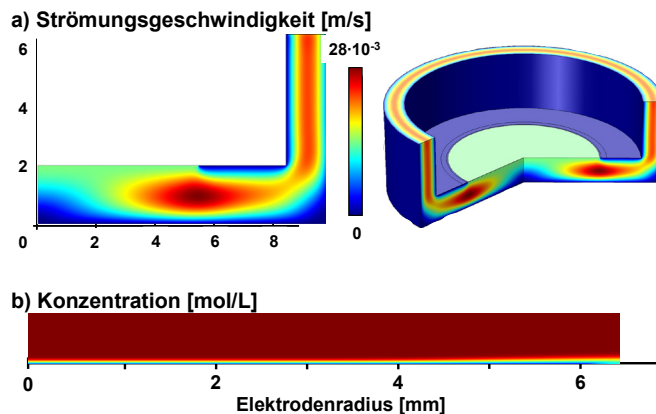


Abb. 59: Strömungsgeschwindigkeit (a, 2d und 3d) und Konzentrationsverteilung (b, 2d; Zoom) in Abhängigkeit des Elektrodenradius innerhalb der Strömungszelle 3. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min; 2 mm Spalthöhe.

Der Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius der Strömungszelle 2.2 und 3 zeigt einen ähnlichen Verlauf (Abb. 60). Der Stoffumsatz ist in der Elektrodenmitte konstant, der homogen angeströmte Bereich der Elektrodenmitte ist in Strömungszelle 3 im Vergleich zur Strömungszelle 2.2 größer. Der gleichmäßig angeströmte Elektrodenbereich ist in Strömungszelle 3 bis zu einem Radius von ca. 5 mm erkennbar, innerhalb der Strömungszelle 2.2 lediglich bis ca. 4 mm. Neben dem größeren gleichmäßig angeströmten Bereich in Strömungszelle 3, fällt der Stoffumsatz der Randbereich in Strömungszelle 3 weniger stark ab. Der Abfall des Stoffumsatzes in den Randbereichen ist in Strömungszelle 2.2 ausgeprägter.

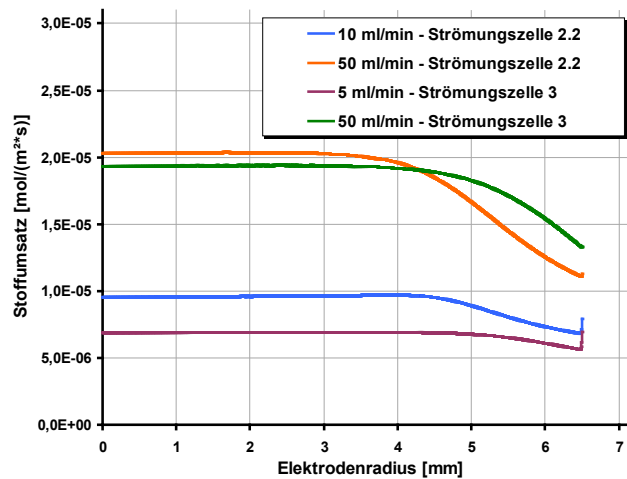
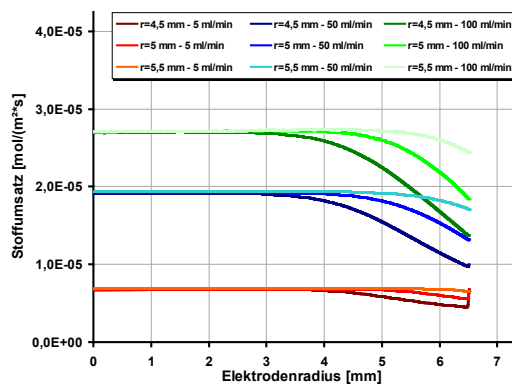


Abb. 60: Stoffumsatz der Spezies in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung). Strömungszelle 2.2 (Spalthöhe 1,5 mm) und Strömungszelle 3 (Spalthöhe 2 mm), Variation der Strömungsgeschwindigkeit 5-50 ml/min. Eingangsöffnung der Strömungszelle 3: 4,5 mm.

Der Stoffumsatz (a) und die berechnete Grenzstromdichte (b) in Abhängigkeit von der Eingangsöffnung und des Elektrodenradius der Strömungszelle 3 zeigt die Abb. 61. Durch das Einschmelzen in das Glasrohr werden die Poren des Diffusors im Randbereich verschlossen. Dies führt zu einem geringeren effektiven Durchmesser des Diffusors. Der Einfluss der Einschmelzzone im Randbereich des Diffusors zeigt die Abb. 61.

a) Stoffumsatz



a) Stromdichte

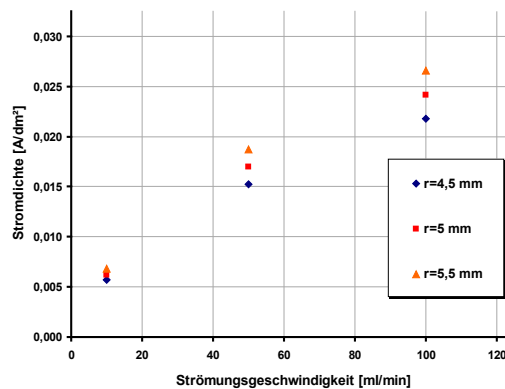


Abb. 61: Stoffumsatz (a) und berechnete Stromdichte (b) in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius (axialsymmetrische Darstellung). Strömungszelle 3 (Spalthöhe 2 mm), Variation der Strömungsgeschwindigkeit 5/50/100 ml/min und der Eingangsöffnung ($r = 5 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$).

Durch eine größere Eingangsöffnung kann der homogen angeströmte Bereich der Elektrodenmitte vergrößert werden. Bei größter Eingangsöffnung ($r = 5,5 \text{ mm}$) ist der Stoffumsatz bis zu einem Radius von ca. 5 mm konstant (Abb. 61 a). Der Abfall im Randbereich ($r > 5 \text{ mm}$) ist bei großer Eingangsöffnung geringer als im Vergleich zu einer kleineren Eingangsöffnung. Die Elektrode wird durch eine größere

Eingangsöffnung gleichmäßiger angeströmt. Der Stoffumsatz variiert bei einer Eingangsströmung von 50 ml/min und einem Eingangsradius von 5,5 mm zwischen $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ und $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Durch eine größere Eingangsöffnung und durch eine größere Eingangsströmung wird ein größerer Grenzstrom erreicht (Abb. 61 b). Der Einfluss der Eingangsöffnung ist mit einer Eingangsströmungen von 50 und 100 ml/min im Vergleich zu einer geringeren Eingangsströmung von 5 ml/min größer.

Eine gleichmäßig angeströmte Elektrode kann nicht durch die Strömungszelle 3 mit einem Eingangsradius von max. 5,5 mm erreicht werden. Der Abfall des Stoffumsatzes im Randbereich der Elektrode ($r > 5 \text{ mm}$) ist im Vergleich zu den Strömungszellen 2.1 und 2.2 geringer. Die Strömungszelle 3 zeigt einen deutlich verbesserten Verlauf des Stoffumsatzes der Elektrode.

4.5 Strömungszelle A1

Die Abb. 62 zeigt die schematische Darstellung der Strömungsgeometrie in der Strömungszelle A1 beispielhaft mit schrägem Spalt.

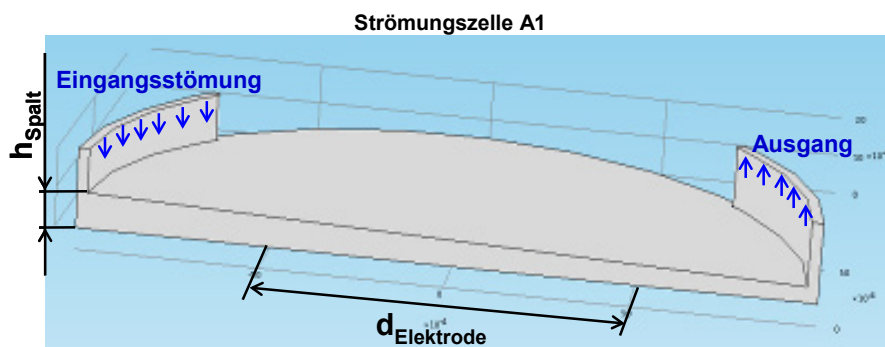


Abb. 62: Übersicht der Strömungsgeometrie der Strömungszelle A1. Dreidimensionale Darstellung mit schrägem Spalt.

Die Strömungsgeschwindigkeit und der Stoffumsatz sind in einer zweidimensionalen und dreidimensionalen Form abgebildet (Abb. 63). Die Anströmung der Elektrode erfolgt von der linken Seite durch die Einströmöffnung. Die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Elektrode ist gleichmäßig (Abb. 63 a).

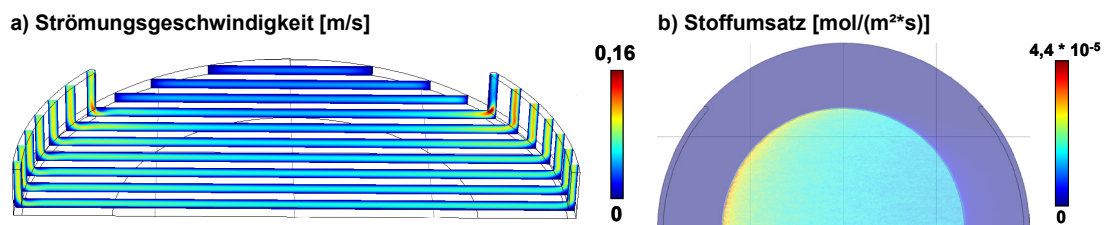


Abb. 63: Strömungsgeschwindigkeit (a) und Stoffumsatz (b) innerhalb der Strömungszelle A1. 3 dimensionale (a) und 2 dimensionale (b) Darstellung. Spaltgeometrie gerade und 0,5 mm Spalthöhe.

Die Elektrode zeigt auf der zur Einströmöffnung gerichteten Seite einen erhöhten Stoffumsatz (Abb. 63 b). Der erhöhte Stoffumsatz des angeströmten Bereichs ist unabhängig von der Spaltgeometrie. Der Stoffumsatz der Elektrode innerhalb der Strömungszelle A1 mit schrägem Spalt zeigt Abb. 64. Durch einen schrägen Spalt erfolgt kein homogener Stoffumsatz der gesamten Elektrode.

Die Strömungszelle 2.2 (vgl. Kap. 4.3) oder Strömungszelle 3 (vgl. Kap. 4.4) zeigt im Vergleich zu der Strömungszelle A1 eine homogenere Anströmung. Die Anordnung der Eingangs- und Ausgangsöffnung von Strömungszelle A1 führt zu einer inhomogenen Strömungsgrenzschicht.

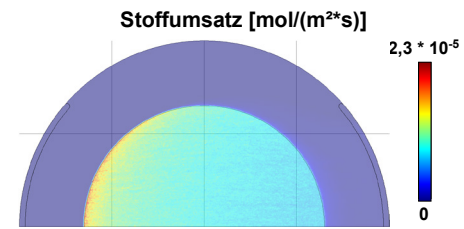


Abb. 64: Stoffumsatz der Elektrode in der Strömungszelle A1. 0,5-1 mm Spalthöhe (schräg).

4.6 Strömungszelle A2

Die Strömungsgeschwindigkeit ist für drei unterschiedliche Öffnungswinkel der Strömungszelle A2 in der folgenden Abbildung dargestellt.

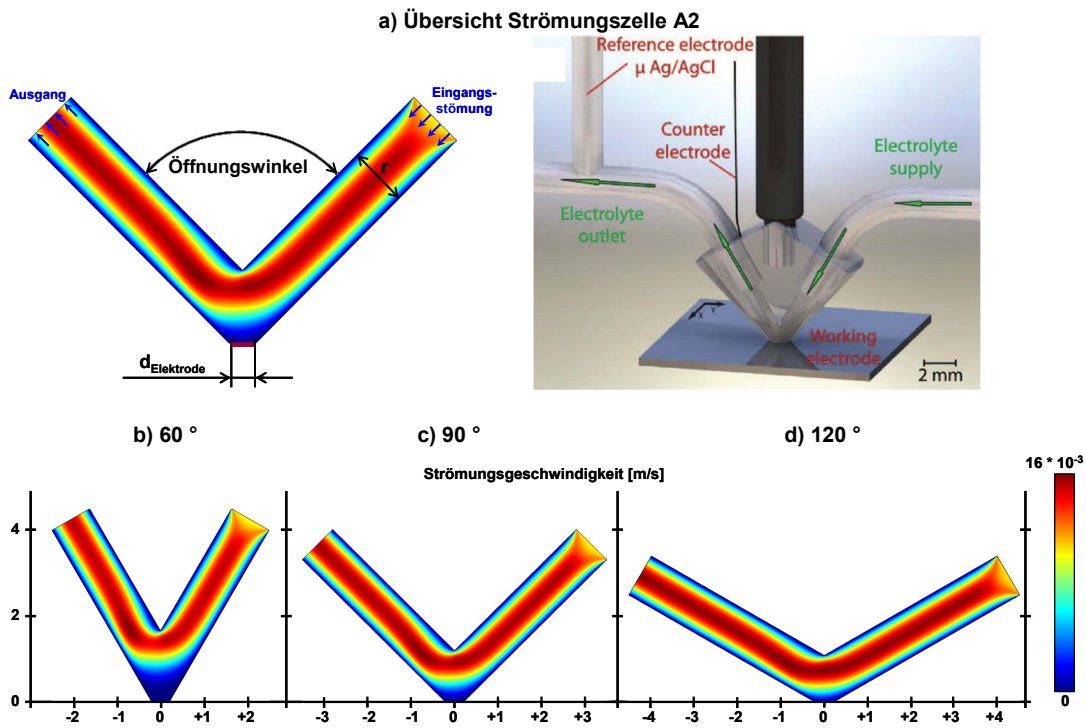


Abb. 65: Schematische Darstellung der Strömungszelle A2 (a) und Geschwindigkeitsverteilung der Strömungszelle A2 mit 60° (b), 90° (c) und 120° (d) Öffnungswinkel. Strömungsgeschwindigkeit bei einer Eingangsströmung von 10 ml/min. Detaillierte Beschreibung der Strömungszelle A2 in Kap. 2.1.2.2. Beispielhafte Darstellung einer *scanning flow cell* nach [26].

Die Anströmung erfolgt ausgehend von der rechten Eingangsöffnung und trifft auf die Elektrode am Boden des Strömungskanals (Abb. 65). Die Abströmung erfolgt durch den linken Strömungskanal. Durch einen größeren Öffnungswinkel der beiden An- und Abströmkanäle verändert sich die Strömungsgeschwindigkeit in Elektrodennähe. Mit größerem Winkel vergrößert sich die Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Elektrode. Der Stoffumsatz der entsprechenden Winkel der Strömungszelle A2 zeigt die Abb. 66. Als Referenzwert ist der Stoffumsatz der Strömungszelle 3 angegeben.

Der Stoffumsatz (Abb. 66) zeigt, dass die Strömungsgrenzschicht für die gewählten Simulationsbedingungen nicht gleichmäßig ist. Bei einem Öffnungswinkel von 60° zeigt sich die homogenste Verteilung der Strömungsgrenzschicht. Im Vergleich zu der Strömungszelle 2.2 (vgl. Kap. 4.3) oder Strömungszelle 3 (vgl. Kap. 4.4) zeigt sich eine größere Abweichung des Stoffumsatzes. Die Grenzschicht variiert aufgrund ungleichmäßiger Anströmung stärker.

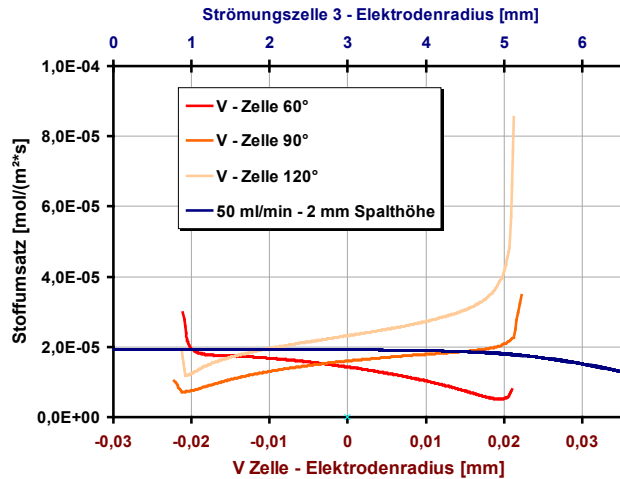


Abb. 66: Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius. Strömungszelle A2, Winkel der Eingangsöffnung $60^\circ / 90^\circ / 120^\circ$. Strömungsgeschwindigkeit 10 ml/min. Elektrodenradius ca. 0,5 mm. Referenzwert der Strömungszelle 3.

4.7 Einfluss Netzpunktanzahl auf die Simulation des Stoffumsatzes

Die numerische Simulation erfordert die Strömungsgeometrie in Netzpunkte aufzuteilen. Ein geringer Abstand der Netzpunkte ist für korrekte Simulationsergebnisse erforderlich. Um den Einfluss des Netzpunktabstandes auf das Simulationsergebnis zu bewerten, wurde die Netzpunktanzahl variiert. Die Abb. 67 zeigt den Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius.

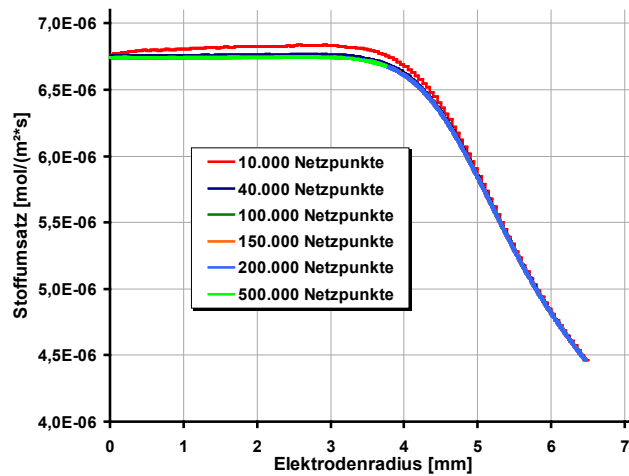


Abb. 67: Stoffumsatz in Abhängigkeit von den verwendeten Netzpunkten.

Die Netzpunktanzahl wurde von 10.000 Netzpunkten auf 500.000 Netzpunkte gesteigert. Ein Einfluss der Netzpunkte ist bei einer Anzahl von 10.000 Netzpunkten zu erkennen. Der simulierte Stoffumsatz ist geringfügig größer. Ab 40.000 Netzpunkte wird kein Einfluss der Simulationsergebnisse beobachtet. Die Simulationen der Strömungszelle 1-3 erfolgte mit mindestens 100.000 Netzpunkten. Einen Einfluss aufgrund unzureichender Netzqualität ist auszuschließen.

4.8 Zusammenfassung

Die Strömungsbedingungen der einzelnen Strömungszellen konnten aufgezeigt und miteinander verglichen werden. Der Stoffumsatz in Abhängigkeit von dem Elektrodenradius ermöglichte einzelne Bereiche der Elektrode mit unterschiedlich ausgebildeter Grenzschicht darzustellen. Die Berechnung der Grenzstromdichte ermöglicht den Vergleich der Simulationsergebnisse und der Versuchsergebnisse in Kapitel 5.

5 Charakterisierung der Strömungsgeschwindigkeit

Die Grenzströme des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III ermöglichen die Bewertung der Strömung der rotierenden Scheibenelektrode und der Quarzmikrowaage mit der Strömungszelle. Der in der Literatur [4] beschriebene Versuchsaufbau der rotierenden Scheibenelektrode dient als Referenzsystem. Die Auswertung der Grenzströme erlaubt die Strömungen des Elektrolyten beider Systeme quantitativ zu charakterisieren. Die Grenzströme sind von der Strömungsgrenzschicht der Elektrode abhängig (vgl. Kap. 2.1.3). Die Rotationsgeschwindigkeit der RDE beeinflusst die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten (vgl. Gl. 5, S. 6). Mit zunehmender Rotation der Elektrode wird die Elektrode stärker angeströmt und der Grenzstrom steigt an.

Die Abb. 68 zeigt das zyklische Voltammogramm des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III der RDE im Becherglas und der QCM in der Strömungszelle 1.

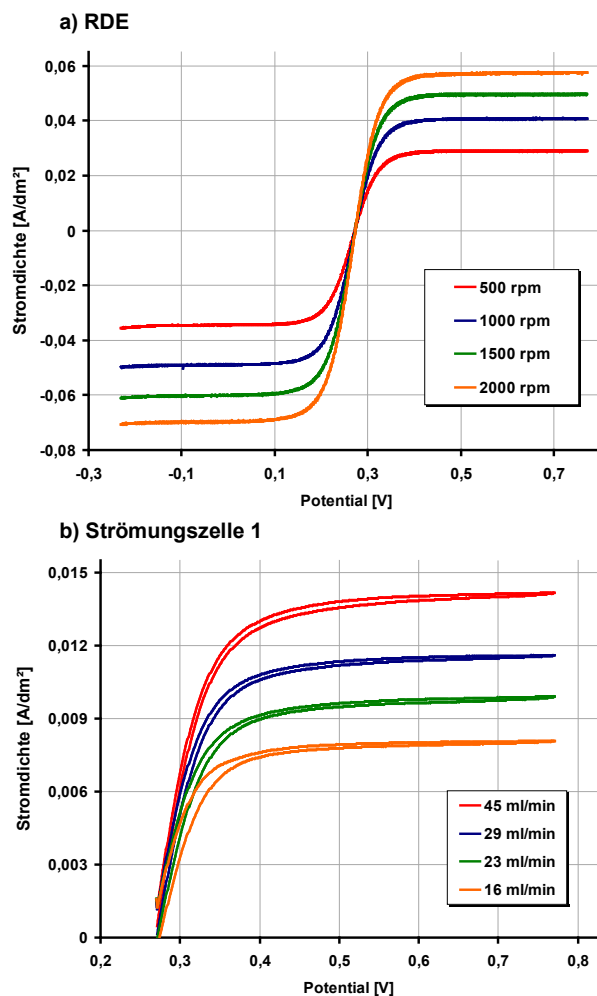
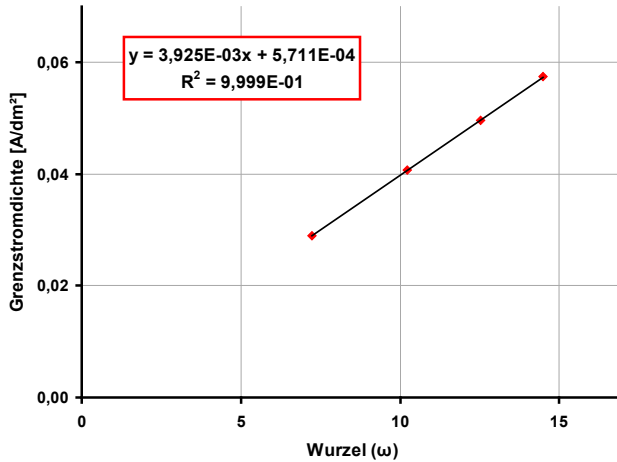


Abb. 68: Zyklische Voltammogramme des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit (a) und der Strömungsgeschwindigkeit (b). Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels RDE im Becherglas (a) und mittels QCM in Strömungszelle 1.

Aus den Stromdichte-Potentialkurven (Abb. 68) lassen sich die anodischen Grenzstromdichten $j_{Gr,A}$ ablesen (vgl. Kap. 2.1.3). Die Abb. 69 zeigt den linearen Anstieg der anodische Grenzstromdichte in Quadratwurzelabhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit der RDE. Die gemessenen Grenzstromdichten sind zwischen 0,03 A/dm² mit 500 rpm und 0,06 A/dm² für die Rotation von 2000 rpm.



Tab. 14: Berechnete Reynoldszahlen Re (vgl. Gl. 7, S. 6) der RDE für wässrige Systeme (kinematische Viskosität $\nu = 3,44 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, Elektrodendurchmesser = 3 mm).

Rotation [rpm]	Reynoldszahl Re
500	340
1000	690
1500	1370
2000	2060

Abb. 69: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Quadratwurzelabhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung im Becherglas.

Voraussetzung für den linearen Anstieg ist eine laminare Strömung. Eine turbulente Strömung würde zu undefinierten Strömungsbedingungen an der Elektrode führen. Die Tab. 14 zeigt die Reynoldszahlen der RDE für die Rotationen von 500 - 2000 Umdrehungen pro Minute. Die kritische Reynoldszahl für die rotierende Scheibenelektrode wird für wässrige Systeme mit auf $Re_{krit.} = 2300$ definiert [21]. Die berechneten Reynoldszahlen für eine Rotation von 500-2000 rpm sind unterhalb der kritischen Reynoldszahl. Die Anströmung der Elektrode ist bis zu einer Rotation von 2000 rpm laminar.

Die potentiostatische Amperimetrie wird der Strom durch ein konstantes angelegtes Potential gemessen.

Wird das angelegte Potential im Grenzstromdichtebereich gewählt, wird der Grenzstrom gemessen. Das zyklische Voltammogramm zeigt den Bereich der Grenzstromdichte ab 0,4 V. Die Abb. 70 zeigt die gemessene Stromdichte in Abhängigkeit vom angelegten Potential in der Strömungszelle 1. Die Grenzstromdichte wird bei einem Potential von 0,6 V, 0,7 V und 0,8 V erreicht. Das angelegte Potential von 0,95 V führt zu einer abweichenden Stromdichte bei

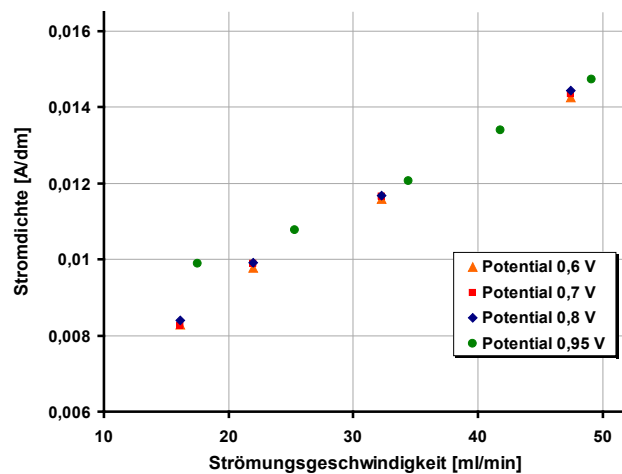


Abb. 70: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der RDE-Rotation. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung im Becherglas.

geringer Strömungsgeschwindigkeit. Die Grenzstromdichte der Strömungszelle 2.2 und 3 wird mit einem konstanten Potential von 0,7 V ermittelt. Dieses Potential stellt sicher, dass die Grenzstromdichte gemessen werden kann.

5.1 Charakterisierung der Elektrodenanströmung innerhalb der Strömungszellen

Die Abb. 71 zeigt die Grenzstromdichte der Strömungszelle 1 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Abb. 72 zeigt den Vergleich der RDE und der Strömungszelle 1.

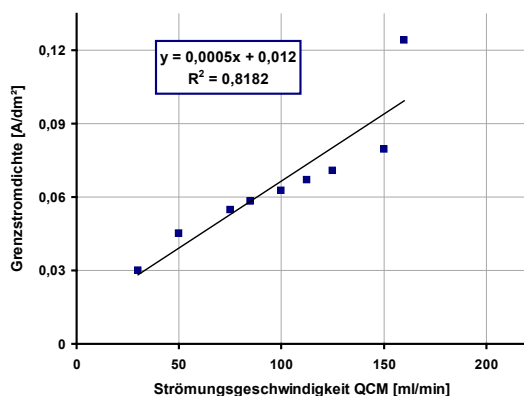


Abb. 71: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mit der Strömungszelle 1.

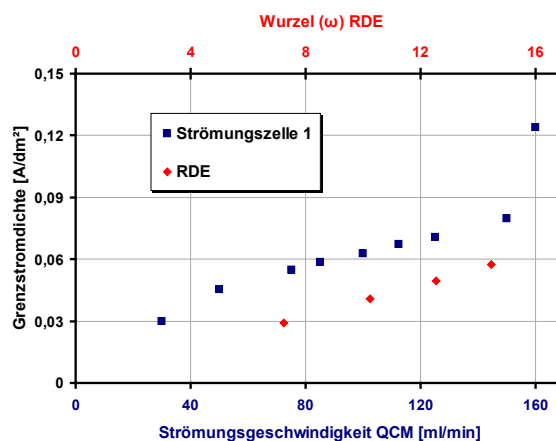


Abb. 72: Vergleich der ermittelten Grenzstromdichten des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit (RDE) und der Strömungsgeschwindigkeit (QCM). Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung im Becherglas (RDE) und mit der Strömungszelle 1.

Die Abb. 71 zeigt die mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit steigende Grenzstromdichte. Der Korrelationskoeffizient von der Zunahme der Grenzstromdichte mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ist $R^2 = 0,82$. Dieser Wert kann als Maß der Abweichungen des linearen Anstiegs der Grenzstromdichte angesehen werden. Die Messergebnisse weichen von der Trendlinie mit größerer Strömungsgeschwindigkeit stärker ab. Die größeren Abweichungen weisen auf eine nicht homogene Strömungsbedingung an der Elektrode hin.

Die Abb. 72 zeigt die Grenzstromdichte der Strömungszelle 1 und der RDE in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Rotationsgeschwindigkeit.

5. Charakterisierung der Strömungsgeschwindigkeit

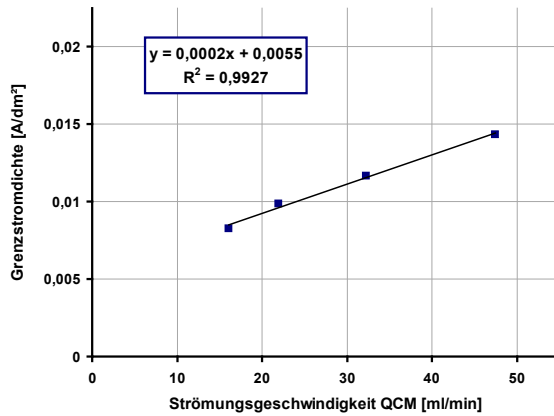


Abb. 73: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels Strömungszelle 2.2.

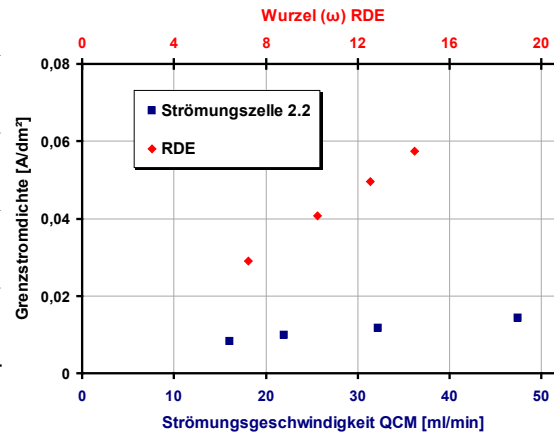


Abb. 74: Vergleich der ermittelten Grenzstromdichten des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Quadratwurzelabhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit (RDE) und der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung im Becherglas (RDE) und mittels Strömungszelle 2.2.

Die Grenzstromdichte der beiden Systeme sind im untersuchten Strömungsbereich gleich. Die Strömungsgeschwindigkeit von 30-120 ml/min innerhalb der Strömungszelle 1 führt zu der Grenzstromdichte ($j_{Gr}=0,03-0,06 \text{ A/dm}^2$) die bei der RDE mit 500-2000 rpm ermittelt wurde. Die Anströmung der Arbeitselektrode innerhalb der Strömungszelle 1 ist mit der Anströmung der RDE vergleichbar. Der Korrelationskoeffizient der Versuchsreihe in der Strömungszelle 2.1 ist gering, was die starken Abweichungen einzelner Messpunkte beschreibt. Dies ist auf nicht optimale Strömungsbedingungen innerhalb der Strömungszelle zurückzuführen (vgl. Kap. 4.2).

Die Abb. 73 zeigt die Grenzstromdichte der Strömungszelle 2.2 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Strömungsabhängigkeit von der Grenzstromdichte in Abb. 74 erlaubt den Vergleich der Strömungszelle 2.2 und der RDE.

Die Abb. 73 zeigt den linearen Anstieg der Grenzstromdichte mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Der lineare Anstieg wird durch den Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,99$ beschrieben. Die Abweichungen einzelner Messungen sind gering und können auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden.

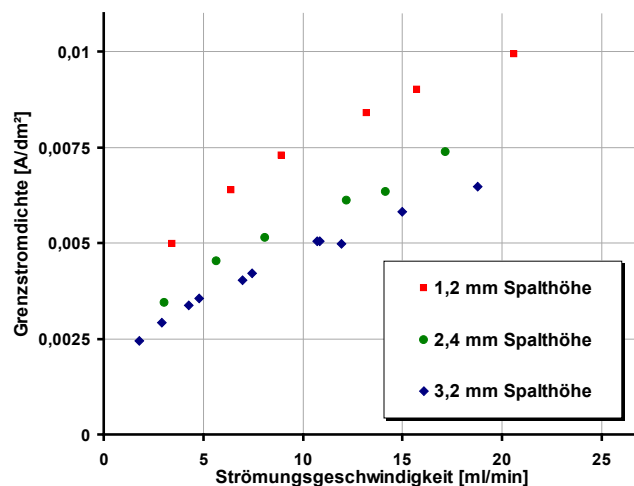


Abb. 75: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels Strömungszelle 2.2, mit unterschiedlichem Abstand (1,2 – 3,2 mm) zwischen Diffusor und Quarzelektrode.

Der Vergleich der Strömungszelle und der RDE in Abb. 74 zeigt die deutlich geringere Grenzstromdichte innerhalb der Strömungszelle. Die Grenzstromdichte innerhalb der Strömungszelle ist bei einer Strömung von 15-50 ml/min zwischen 0,008 A/dm² und 0,014 A/dm². Die Strömungsgeschwindigkeit konnte nicht weiter gesteigert werden. Der Diffusor limitiert die maximal erreichbare Strömungsgeschwindigkeit. Bei Raumtemperatur ist die Strömungsgeschwindigkeit bei einem maximalen Förderdruck von ca. 2 bar nicht weiter zu erhöhen. Eine Erhöhung der Temperatur würde die maximale Strömungsgeschwindigkeit erhöhen, die Stabilität des Komplexes (K₄[Fe(CN)₆] bzw. K₃[Fe(CN)₆]) kann bei erhöhten Temperaturen nicht sichergestellt werden.

Die Abb. 75 zeigt den Einfluss der Spalthöhe auf die Grenzstromdichte. Die Grenzstromdichte steigt durch eine geringere Spalthöhe an. Eine geringere Spalthöhe führt bei konstanter Eingangsströmung zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit im Spalt. Der Strömungsquerschnitt wird durch die geringere Spalthöhe kleiner. Der kleinere Spalt führt zu der höheren Grenzstromdichte aufgrund der höheren Strömungsgeschwindigkeit. Der Zusammenhang der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe ist durch die numerische Simulation in Kap. 4.2 beschrieben.

Die Abb. 76 zeigt die Abhängigkeit von der Grenzstromdichte von der Strömungsgeschwindigkeit in der Strömungszelle 3. Die Strömungsabhängigkeit von der Grenzstromdichte in Abb. 77 erlaubt den Vergleich der Strömungszelle 3 und der RDE.

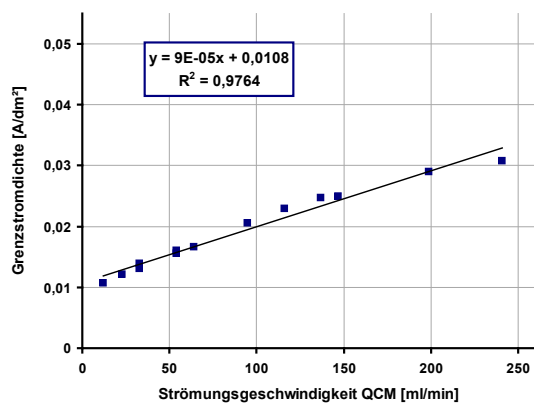


Abb. 76: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels Strömungszelle 3 (1,2 mm Spalthöhe).

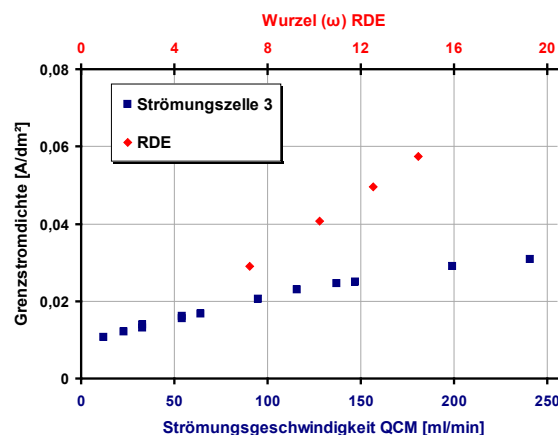


Abb. 77: Vergleich der ermittelten Grenzstromdichten des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Winkelgeschwindigkeit (RDE) und der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung im Becherglas (RDE) und mittels Strömungszelle 3 (1,2 mm Spalthöhe).

Die Abb. 76 zeigt die lineare Zunahme der Stromdichte innerhalb der Strömungszelle 3 mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Der Korrelationskoeffizient von $R^2=0,98$ beschreibt die geringe Abweichung der Messwerte.

Die Abb. 77 zeigt den Vergleich der Grenzstromdichte der RDE und der Strömungszelle 3. Die Strömungsgeschwindigkeit von 250 ml/min führt zu einer Grenzstromdichte von 0,031 A/dm². Die Grenzstromdichte der RDE mit einer Rotation von 500 rpm ist 0,029 A/dm². Die Anströmung der Quarzelektrode mit

250 ml/min innerhalb der Strömungszelle entspricht der Anströmung der RDE mit einer Rotation von 500 rpm.

Die maximale Strömungsgeschwindigkeit der Strömungszelle 3 ist größer im Vergleich zu der Strömungszelle 2.2. Die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit wird durch den größeren Diffusor innerhalb Strömungszelle 3 erreicht. Die Grenzstromdichte der Strömungszelle 3 konnte im Vergleich zu der Grenzstromdichte der Strömungszelle 2.2 gesteigert werden.

Die Abb. 78 zeigt den Einfluss der Spalthöhe auf die Grenzstromdichte innerhalb der Strömungszelle 3. Die geringere Spalthöhe führt zur Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit im Spalt (vgl. Kap. 4.2). Die Abb. 78 zeigt die gemessene Grenzstromdichte für die Spalthöhen 0,5-2,5 mm in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Grenzstromdichte nimmt mit geringerer Spalthöhe bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit zu. Die maximale Grenzstromdichte der Strömungszelle 3 wird durch eine geringere Spalthöhe gesteigert.

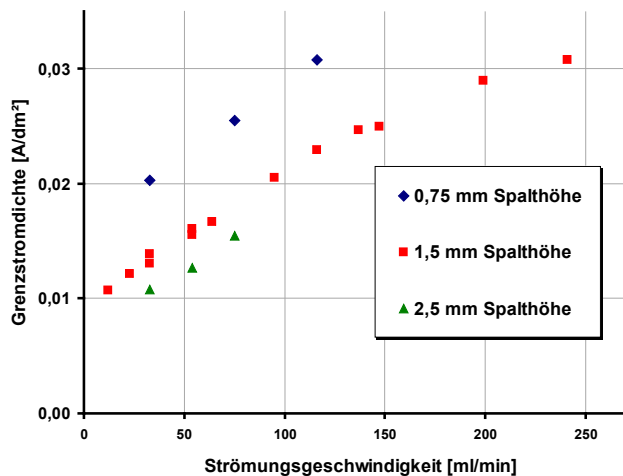


Abb. 78: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels Strömungszelle 3 mit 0,5–2,5 mm Spalthöhe.

5.2 Vergleich der Versuche mit der Strömungszelle und der Simulationsergebnisse

Die Grenzstromdichte der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III wird experimentell (vgl. Kap. 5.1) und durch die numerische Simulation (vgl. Kap. 4.4) bestimmt. Die Abb. 79 zeigt den Vergleich der Simulationsergebnisse und den experimentellen Versuchsergebnissen.

Die Abb. 79 zeigt die Grenzstromdichte für verschiedene Spalthöhen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Grenzstromdichte nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und mit geringerer Spalthöhe zu. Dieser Zusammenhang kann durch die Grenzstromdichte der Simulationsergebnisse und der Versuche innerhalb der Strömungszelle 3 dargestellt werden. Die Simulationsergebnisse und die Experimente der Strömungszelle 3 weisen eine gute Übereinstimmung auf. Die geringen Abweichungen

der Spalthöhen 1,5-3,5 mm sind vermutlich auf Messungenauigkeit während der Versuchsdurchführung und auf unberücksichtigte geometrische Details zurückzuführen. Die größere Abweichung der Spalthöhe 0,5 mm kann durch Messabweichungen der Versuchsreihe innerhalb der Strömungszelle 3 erklärt werden. Strömt der Elektrolyt durch den Diffusor, entstehen an der Ausströmseite einzelne Porenströmungen, die nach kurzer Strecke eine laminare, homogene Strömung bilden (vgl. Kap. 2.1.2.2). Ist der Abstand zwischen Diffusor und Elektrode zu gering, dann ist die laminare, homogene Strömung nicht ausgebildet.

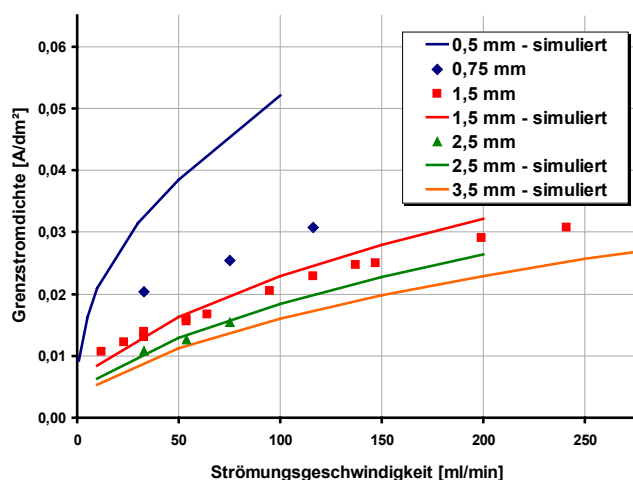


Abb. 79: Ermittelte Grenzstromdichte des Redoxsystems Hexacyanoferrat II/III in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je 1 mmol/L Hexacyanoferrat II/III, 0,6 mol/L Kaliumsulfat, Versuchsdurchführung mittels Strömungszelle 3, 0,5–3,5 mm Abstand zwischen Diffusor und Quarzelektrode. Vergleich der Simulationsergebnisse und der Versuchsergebnisse.

5.3 Zusammenfassung

Die Strömungsabhängigkeit von der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III konnte in den Strömungszellen und mit der RDE charakterisiert werden. Die Grenzströme der Strömungszelle 3 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml/min sind gleich den Grenzströmen der RDE mit einer Rotation von 500 rpm (vgl. Kap. 5.1). Die Strömungsabhängigkeit von der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III wurde durch die Simulationsergebnisse und die experimentellen Versuchsergebnisse bestätigt (vgl. Kap. 5.2).

6 Charakterisierung der galvanostatischen Aktivierung

Die galvanostatisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungsschicht dient als Startschicht für die anschließende autokatalytische Abscheidung (vgl. Kap. 7). Ziel der galvanischen Abscheidung ist eine homogene NiP-Schicht der gesamten Platinelektrode (AE). Eine vollständige Beschichtung der Platinelektrode ist Voraussetzung für eine gleichmäßige Hypophosphitoxidation während der autokatalytischen Beschichtung. Ausreichende Leitfähigkeit und Streufähigkeit des Elektrolyten sowie eine entsprechende Elektrodenanordnung sind für eine galvanostatische Beschichtung der gesamten Quarzelektrode erforderlich.

Die galvanostatische NiP-Abscheidung erfolgte bei 85 °C im autokatalytischen NiP-Elektrolyten. Die autokatalytische Abscheidung erfordert die erhöhte Abscheidetemperatur. Zwischen der galvanostatischen und der nachfolgenden autokatalytischen Abscheidungen wird eine Temperaturdifferenz verhindert. Eine unterschiedliche Abscheidetemperatur beeinflusst die Frequenzmessung der Quarzmikrowaage (vgl. Kap. 3.3.2) und die elektrochemische Potentialmessung (vgl. Kap. 3.1). Die Frequenzzunahme durch den Temperaturanstieg von RT auf 85 °C ist ca. 370 Hz, das Potential nimmt durch die Steigerung auf 85 °C um ca. 50 mV ab.

Die galvanostatisch abgeschiedene NiP-Schicht soll die Auflöseexperimente der autokatalytischen NiP-Schicht nicht beeinflussen. Das Auflösepotential der galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schicht muss ausreichend edel sein, um eine bevorzugte Auflösung im Vergleich zu der autokatalytischen Schicht aufweisen. Ein geringes Auflösepotential der galvanostatischen NiP-Schicht würde das Auflösepotential der autokatalytischen NiP-Schicht beeinflussen.

Die Schichtdickenverteilung wird mittels ortsaufgelöster XRF-Schichtdickenmessung durchgeführt (vgl. Kap. 6.1). Der Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen auf das Abscheidopotential, Abscheiderate und das Auflöseverhalten der galvanostatischen NiP-Schicht wird in Kap. 6.2-6.5 untersucht und dargestellt.

6.1 Schichtdickenverteilung

Die Darstellung der Schichtdicken in Abhängigkeit von der X- und Y-Koordinaten ermöglicht lokale Schichtdickenunterschiede der abgeschiedenen NiP-Schicht darzustellen. Die Schichtdickenverteilungen der Strömungszellen 2.1, 2.2 und 3 wurden nach 30 s galvanostatischer Beschichtung mittels XRF-Schichtdickenmessung bestimmt (Abb. 80).

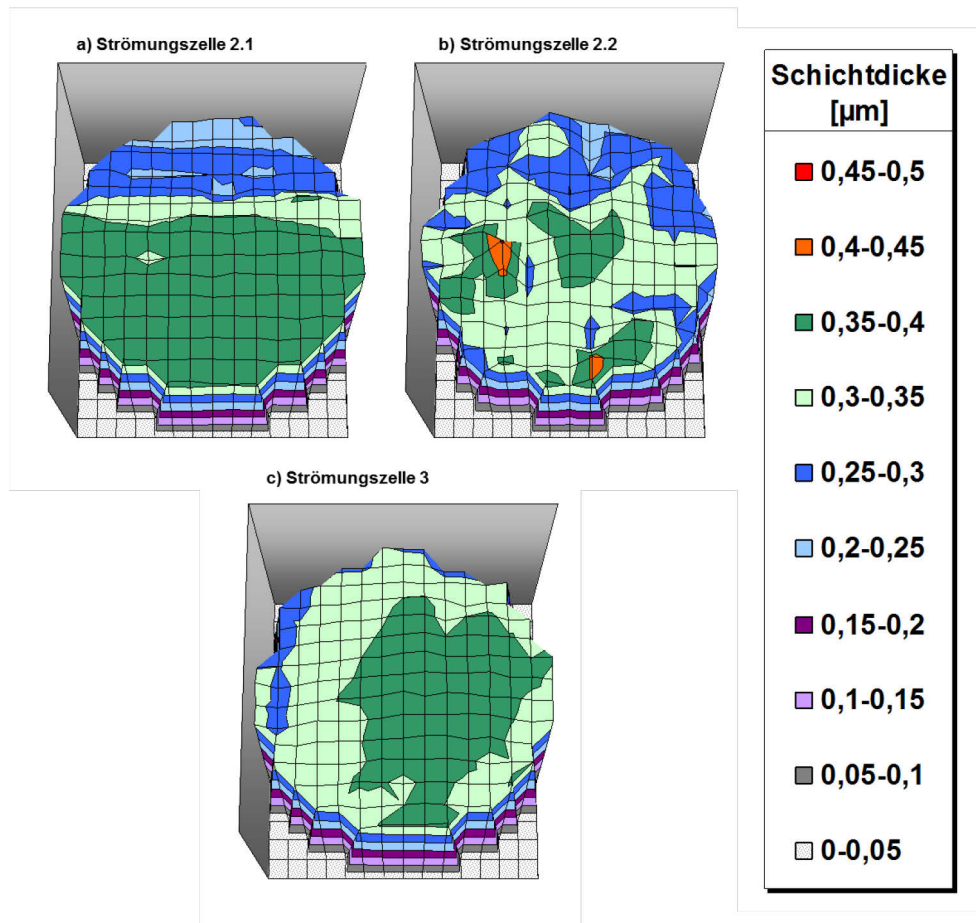


Abb. 80: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit von der verwendeten Strömungszelle 2.1 (a), 2.2 (b) und 3 (c). Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 30 s galvanostatischer Abscheidung mit 0,7 ppm Pb.

Die Schichtdickenverteilungen in der Abb. 80 zeigen eine vollständige NiP-Schicht der gesamten Pt-Elektrode auf. Die geringsten Schichtdickenunterschiede konnten mit der Verwendung der Strömungszelle 3 erreicht werden (Abb. 80 c). Die Schichtdickenverteilung der Zellgeometrie 2.1 (Abb. 80 a) zeigt eine homogene Schichtdicke im mittleren und unteren Bereich, im oberen Bereich der Pt-Elektrode eine geringere Schichtdicke ($\Delta = 0,15 \mu\text{m}$). Die Inhibierung der Abscheidung im oberen Bereich kann durch anhaftende Gasblasen verursacht werden. Aufgrund der Wasserstoffentwicklung während der Abscheidung (vgl. Gl. 22, S. 15) oder durch unzureichendes Durchströmen der Strömungszelle vor Abscheidebeginn kann zwischen dem mit Pt beschichtetem Quarz und dem Diffusor eine Gasblase die Abscheidung lokal verhindern. Diese lokale Inhibierung der Schichtdicke durch Gasblasen wird in der Strömungszelle 2.2 und 3 aufgrund der optimierten Strömungsgeometrie (vgl. Kap. 3.1) verhindert.

Die minimalen, mittleren (\emptyset) und maximalen Schichtdicken sowie die Schichtdickenabweichung (Δ) der Quarzelektrode sind in der Tab. 15 zusammengefasst. Die Messwerte werden in zwei Bereiche der Elektrode unterteilt. Der massensensitive Bereich in der Elektrodenmitte ($r = 3,25 \text{ mm}$) und der gesamte Bereich der Elektrode (vgl. Kap. 3.1) werden unterschieden. Die gemessenen Schichtdicken in der Tab. 15 zeigen, dass die maximale Abweichung (Δ) des massensensitiven Bereichs im Vergleich zu der gesamten Elektrode geringer ist.

Der massensensitive Bereich in der Elektrodenmitte wird aufgrund der erzwungenen Konvektion gleichmäßiger angeströmt (vgl. Abb. 57, S. 51). Diese gleichmäßige Anströmung verursacht die homogenere Schichtdickenverteilung im massensensitive n Bereich. Die geringste Abweichung der Schichtdicken ist mit der

Tab. 15: Minimale, mittlere (\emptyset), maximale Schichtdicke (XRF) und maximale Abweichung (Δ) der NiP-Schichtdicke nach 30 s galvanostatischer Abscheidung, Zellgeometrie 2.1, 2.2 und 3. Abscheidung im hochphosphorhaltiger Abscheideelektrolyt mit 0,7 ppm Pb.

Zelle	NiP-Schichtdicke [μm], XRF-Messung							
	gesamte Elektrode				massensensitive Elektrode			
	min.	\emptyset	max.	Δ	min.	\emptyset	max.	Δ
2.1	0,22	0,33	0,40	0,18	0,24	0,35	0,39	0,14
2.2	0,22	0,31	0,46	0,24	0,25	0,33	0,46	0,21
3	0,28	0,34	0,40	0,12	0,33	0,36	0,40	0,07

Strömungszelle 3 zu erreichen, was auf eine gleichmäßige Anströmung der gesamten Elektrode zurückzuführen ist. Die Abb. 81 zeigt die Schichtdickenverteilung nach 10 s galvanostatischer NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2.

Nach 10 s galvanostatischer Abscheidung ist eine geschlossene NiP-Schicht auf der Platinelektrode abgeschieden. Die mittlere Schichtdicke der 10 s galvanostatischen Abscheidung ist im Vergleich zu der längeren galvanostatischen Abscheidung geringer. Der Schichtdickenverlauf ist durch die unterschiedliche Beschichtungszeit nicht beeinflusst. Um einen möglichst großen Messbereich der Quarzmikrowaage (vgl. Kap. 3.3.2) für die autokatalytische Abscheidung zur Verfügung zu haben, ist eine geringe Schichtdicke der galvanostatischen Abscheidung erwünscht. Eine hohe Schichtdicke durch die galvanostatische Abscheidung ist nicht erwünscht. Für die Untersuchung der autokatalytischen NiP-Abscheidung wurde 10 s galvanisch abgeschieden.

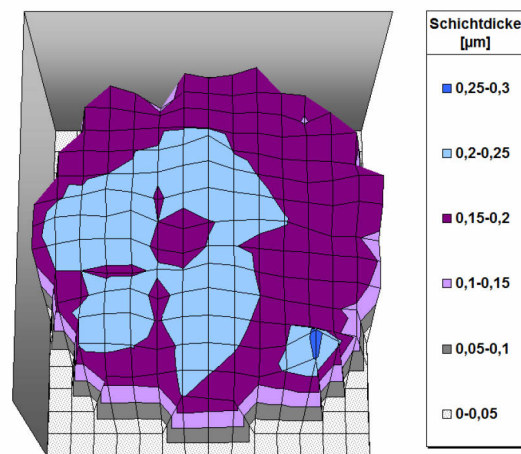


Abb. 81: Schichtdickenverteilungen (XRF) der NiP-Schichten auf dem Schwingquarz nach 10 s galvanostatischer Abscheidung in der Strömungszelle 2.2. Abscheidung im hochphosphorhaltigen Abscheideelektrolyt mit 0,7 ppm Pb.

6.2 Einfluss Abscheidestromdichte und Abscheidezeit

Der Einfluss der Abscheidestromdichte und der Abscheidezeit auf die abgeschiedene Schichtdicke und das Abscheidepotential zeigt die folgende Abb. 82. Die galvanostatischen Abscheideversuche wurden im Becherglas mit drei verschiedenen Stromdichten (4,5 A/dm², 7 A/dm², 10 A/dm²) und drei unterschiedlichen Beschichtungszeiten (10 s, 20 s, 30 s) durchgeführt.

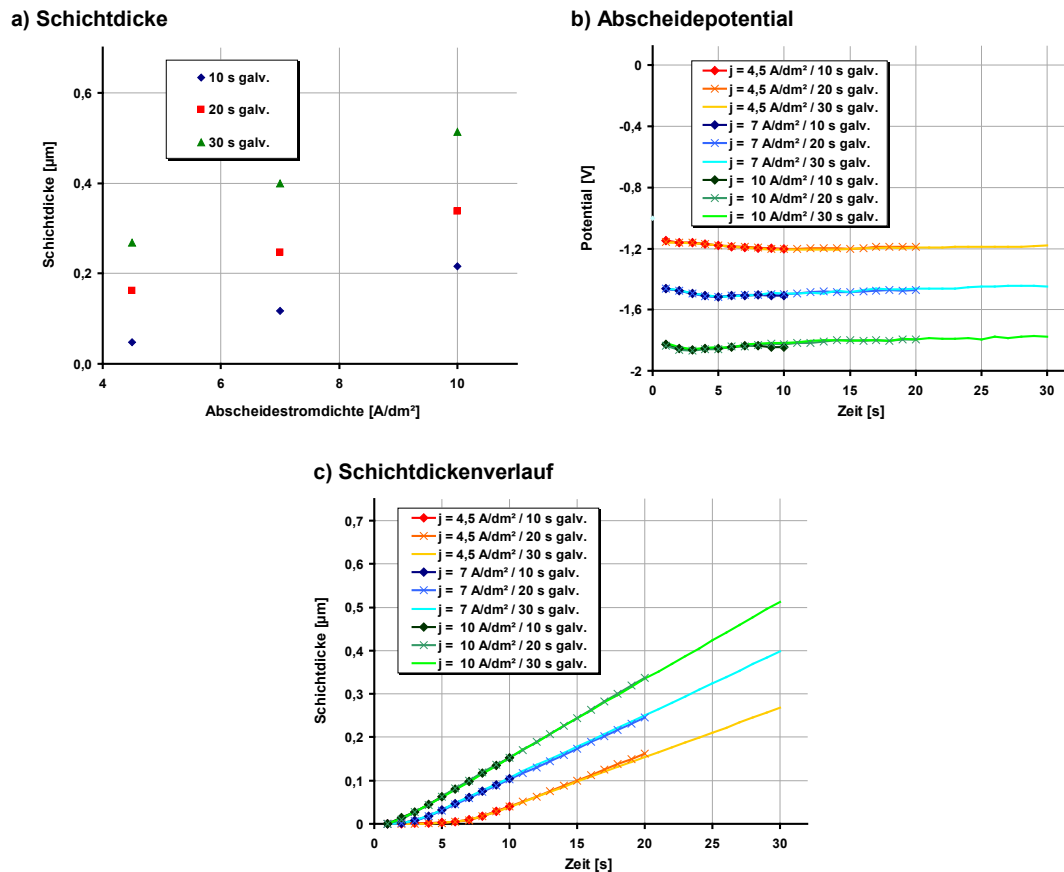


Abb. 82: Galvanostatische NiP-Abscheidung, Schichtdicke (QCM) nach 10, 20 und 30 s Abscheidung in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (a), Verlauf des Abscheidepotentials (b) und Verlauf der Schichtdicke (QCM) (c). Abscheidung im Becherglas mit der Abscheidestromdichte 4,5 A/dm², 7 A/dm² und 10 A/dm² im hochphosphorhaltiger Abscheidenelektrolyten mit 0,7 ppm Pb.

Durch eine höhere Abscheidestromdichte und durch eine längere Beschichtungszeit wird eine größere Menge der NiP-Legierung abgeschieden (Abb. 82). Beide aufgezeigten Abhängigkeiten sind mit dem Fluss größerer Ladungsmengen und die dadurch reduzierte Metallmenge erklärbar. Voraussetzung für diese Abhängigkeit ist eine gleiche Stromausbeute. Die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidestromdichte deutet darauf, dass sich die Stromausbeute im untersuchten Bereich nicht signifikant ändert. Die Abscheidezeit zeigt keinen Einfluss auf das kathodische Abscheidepotential. Durch eine höhere Abscheidestromdichte wird das Abscheidepotential kathodischer (Abb. 82 b). Der Schichtdickenverlauf zeigt nach einer kurzen Initialphase (1-6 s) einen linearen Anstieg mit zunehmender Beschichtungszeit (Abb. 82 c). Bei einer Stromdichte von 4,5 A/dm² kann zu Beginn der Abscheidung im Becherglas eine Initialphase von ca. 6 s (Abb. 82 c) aufgezeigt werden. Die höhere Stromdichte führt zu einer kürzeren Initialphase.

Den Einfluss der Abscheidestromdichte und der Abscheidezeit auf das Auflösepotential bei einer anschließenden galvanostatischen Auflösung zeigt die Abb. 83.

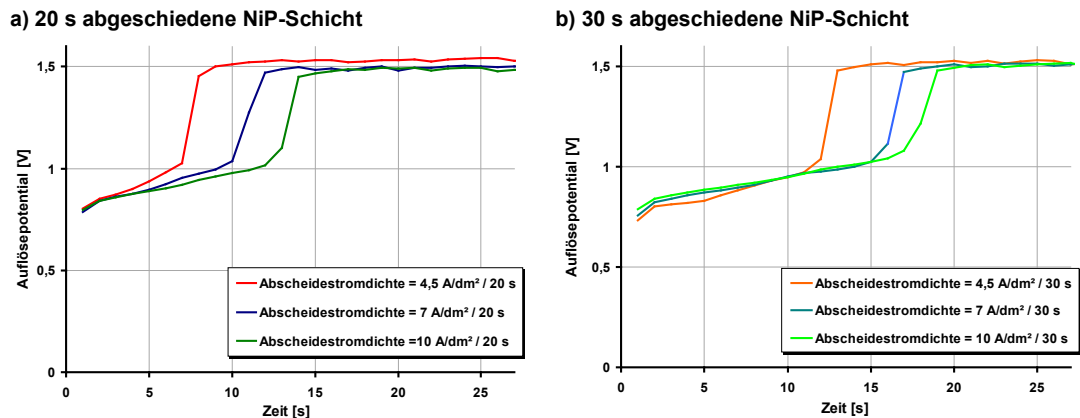


Abb. 83: Verlauf des Auflösepentials in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (4,5-10 A/dm²) im Auflöseelektrolyten 3. 20 s (a) bzw. 30 s (b) galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schichten im Becherglas mit 0,7 ppm Pb.

Das Auflösepotential beschreibt das elektrochemische Verhalten der Schicht. Eine edle Schicht weist ein hohes Auflösepotential auf, was mit einer veränderten Legierungszusammensetzung erklärt werden kann (vgl. Kap. 2.2.6). Eine erhöhte Stromdichte während der Abscheidung beeinflusst das elektrochemische Auflösungsverhalten der NiP-Legierungsschicht nicht signifikant. Die Potentialverläufe der beiden Diagramme in Abb. 83 zeigen einen identischen Verlauf unabhängig von der verwendeten Abscheidestromdichte. Der Potentialanstieg auf das Zersetzungspotentials des Elektrolyten (ca. 1,5 V) findet nach unterschiedlicher Auflöszeiten statt. Dies korreliert mit den unterschiedlichen Schichtdicken der einzelnen NiP-Schichten (vgl. Abb. 82 a), S. 68).

Eine signifikant bevorzugte Abscheidung einzelner Legierungsbestandteile der Schicht aufgrund unterschiedlicher Stromdichten kann unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Das galvanostatische Auflösepotential würde durch die bevorzugte Abscheidung einer Legierungskomponente (Nickel, Phosphor oder Blei) beeinflusst werden.

6.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe

Eine stärkere Anströmung der Elektrode verursacht einen größeren Stoffumsatz an der Elektrode (vgl. Gl. 3, S. 4). Dieser Zusammenhang der Strömung und Stoffumsatz kann durch die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe erreicht werden. Ein geringerer Abstand zwischen Diffusor und Elektrode (Spalthöhe) verursacht bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit eine stärkere Anströmung der Elektrode (vgl. Abb. 75, S. 61). Die Grafiken der Abb. 84 zeigen die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Spalthöhe in der Strömungszelle 3.

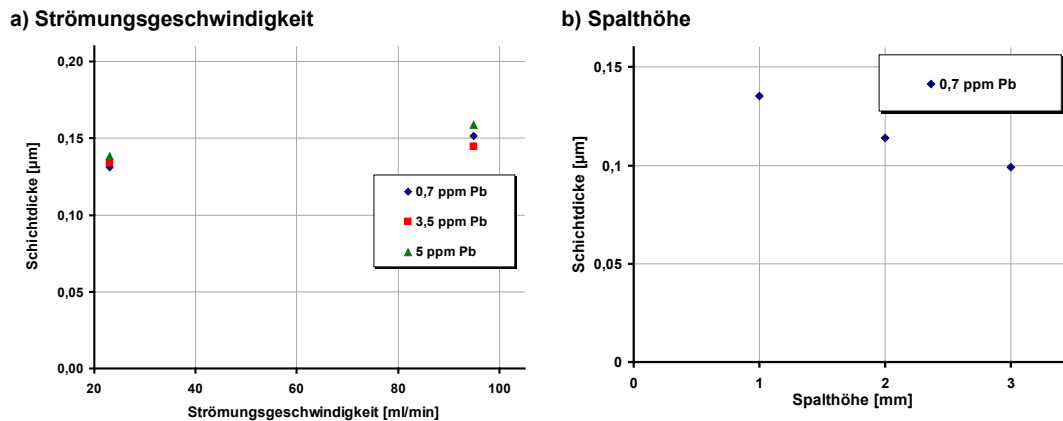


Abb. 84: Schichtdicke (QCM) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (a) und der Spalthöhe (b) der galvanostatischen Abscheidung mit 0,7-5 ppm Pb. 10 s galvanostatische Abscheidung mit 4,5 A/dm² Abscheidestromdichte in der Strömungszelle 3.

Die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von 23 ml/min auf 95 ml/min führt zu einer höheren Abscheiderate der galvanostatischen Abscheidung. Die Abb. 84 a) zeigt eine geringfügig höhere Schichtdicke mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit. Ein geringerer Abstand zwischen dem Diffusor und dem Schwingquarz führt zu einer größeren Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Eingangsströmung. Die Zunahme der Schichtdicke mit geringerer Spalthöhe zeigt Abb. 84 b). Die Schichtdicke steigt von 0,1 µm auf 0,14 µm mit geringer Spalthöhe von h = 1-3 mm an.

Das Diagramm in der Abb. 85 zeigt den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die abgeschiedene Schichtdicke in der Strömungszelle 2.2.

Die Abweichung einzelner Messungen ist in der Strömungszelle 2.2 groß und ist durch die nicht optimale Strömungsverteilung innerhalb der Strömungszelle verursacht. Die Schichtdickenzunahme mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ist durch die Verwendung der Strömungszelle 2.2 (Abb. 85) im Vergleich zur Strömungszelle 3 (Abb. 84) kleiner. Die verbesserten Strömungsbedingungen innerhalb der Strömungszelle 3 führen zu geringeren Abweichungen der einzelnen Messungen. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die galvanostatische NiP-Abscheiderate ist gering. Eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von 20 ml/min auf 100 ml/min führt zu einer Steigerung der Schichtdicke nach 10 s galvanostatischer Abscheidung von 0,145 µm auf 0,155 µm (Abb. 85).

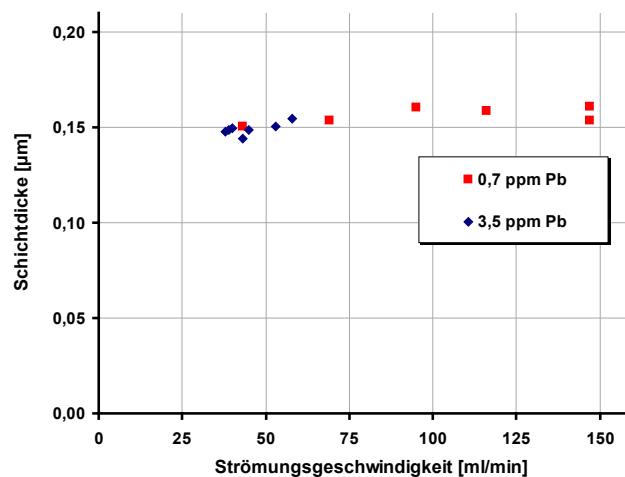


Abb. 85: Schichtdicke (QCM) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der galvanostatischen Abscheidung mit 0,7-3,5 ppm Pb. 10 s galvanostatische Abscheidung mit 4,5 A/dm² Abscheidestromdichte innerhalb der Strömungszelle 2.2.

6.4 Einfluss Pb- und TU-Konzentration

Die folgende Abbildung zeigt die Abscheidengeschwindigkeit, das Abscheidepotential und das Auflösepotential in Abhängigkeit von der Bleikonzentration.

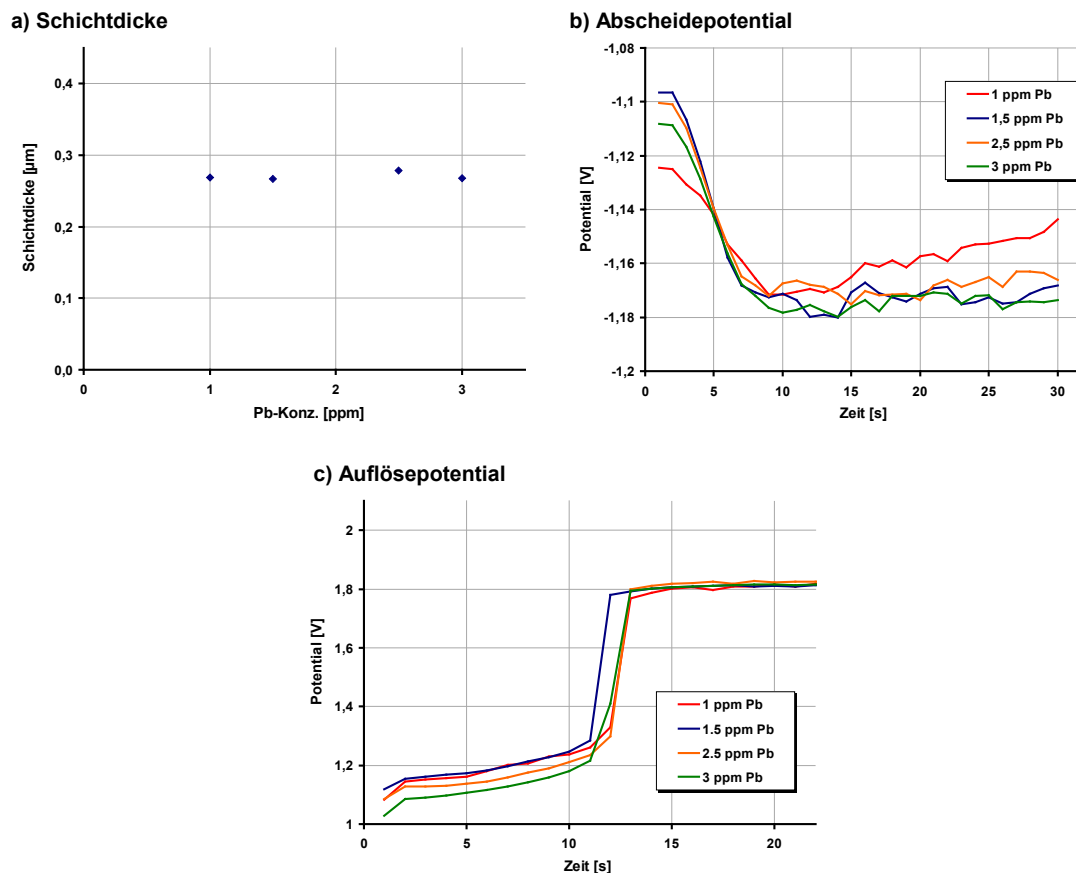


Abb. 86: Schichtdicke (QCM) nach der galvanostatischen Abscheidung in Abhängigkeit von der Pb-Konzentration (a), Verlauf des Abscheidepotentials (b) und Verlauf des Auflösepotentials bei der anschließenden galvanostatischen Auflösung (c). Abscheidung 30 s galvanostatisch mit $4,5 \text{ A/dm}^2$ im Becherglas, Variation der Bleikonzentration von 1–3 ppm. Galvanostatische Auflösung (c) bei 5 A/dm^2 im Auflöseelektrolyt 3.

Die Abscheiderate und das Abscheidepotential sind mit unterschiedlicher Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten gleich. Die Abb. 86 a+b) zeigt die galvanostatisch abgeschiedene Schichtdicke und das Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Durch die Erhöhung der Bleikonzentration von 1 ppm auf 3 ppm werden die Abscheiderate und der Verlauf des Abscheidepotentials nicht signifikant beeinflusst (Abb. 86 a+b). Die Abweichungen der Abscheidepotentials und der Schichtdicken liegen im Bereich von $\gg 5\%$ und damit in der Größenordnung der Messfehler. Mit zunehmender Pb-Konzentration verschiebt sich das Auflösepotential der galvanostatischen Auflösung (Abb. 86 c). Die abgeschiedenen NiP-Schichten verhalten sich mit steigender Bleikonzentration zunehmend unedler. Bei einer Pb-Konzentration von 3 ppm zeigt sich im Vergleich zu der Pb-Konzentration von 1 ppm Pb ein Abfall des Auflösepotentials um ca. 70 mV. Diese Potentialverschiebung deutet auf eine Änderung der Legierungsverhältnisse hin. Durch eine höhere Bleikonzentration kann mehr Blei in die NiP-Schicht eingebaut werden. Auch eine Änderung des Phosphorgehaltes wäre durch die höhere Bleikonzentration möglich. Aufgrund der geringen Mitabscheidung des

Stabilisators Blei in die Schicht (<0,1%, vgl. Kap. 2.2.4.2) ist eine Änderung des Phosphorgehaltes wahrscheinlicher.

Die Abb. 87 zeigt das Auflösopotential der galvanostatisch abgeschiedenen und der autokatalytischen NiP-Schicht. Der Vergleich der beiden Auflösopotentiale zeigt, ob eine bevorzugte Auflösung der galvanostatischen abgeschiedenen NiP-Schicht zu erwarten ist. Das Auflösopotential der galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schicht ist im Vergleich zu dem Auflösopotential der autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht gleich (Abb. 87). Die Abweichung von ca. 25 mV zwischen den beiden Auflösopotentialen

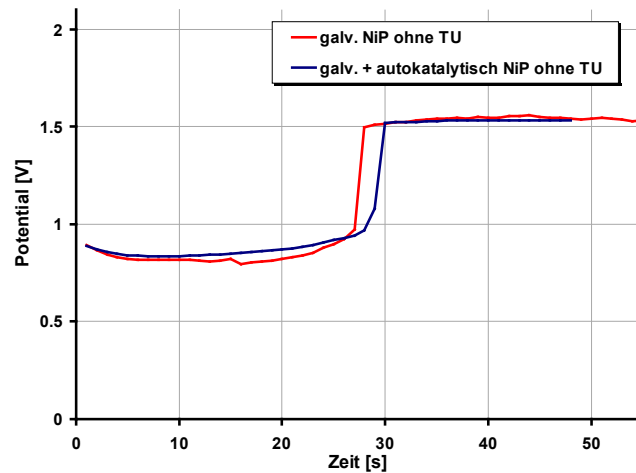


Abb. 87: Galvanostatische Auflösung der galvanostatisch (30 s) abgeschiedenen NiP-Schicht und der galvanostatischen (10 s) + autokatalytischen (150 s) abgeschiedenen NiP-Schicht. Auflösung mit 5 A/dm² im Auflösungselektrolyt 3, Abscheidung mit 0,7 ppm Pb. Abscheidung und Auflösung im Becherglas.

der galvanostatischen und autokatalytischen NiP-Schicht ist nicht signifikant. Eine bevorzugte Auflösung der galvanischen Schicht im Vergleich zu der autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht ist nicht zu erwarten. Die galvanostatische Abscheidestromdichte verursacht keine bevorzugte Abscheidung einzelner Legierungsbestandteile.

Thioharnstoff wird als Stabilisator während der autokatalytischen NiP-Abscheidung eingesetzt (vgl. Kap. 2.2.4.3). Der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf das galvanostatische Abscheideverhalten und auf das Auflösopotential zeigt die folgende Abbildung.

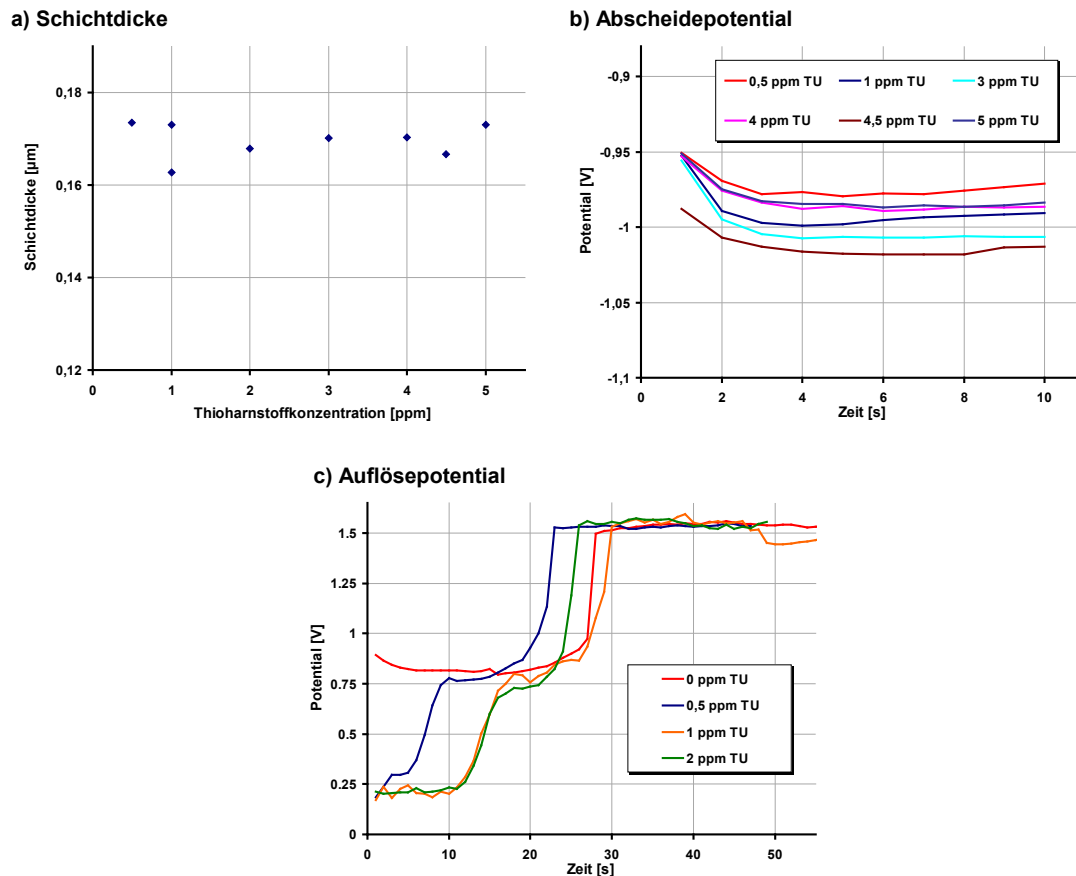


Abb. 88: Schichtdicke (QCM) der galvanostatischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der TU-Konzentration (a), Verlauf des Abscheidepotentials (b) und der Verlauf des Auflösepotentials bei der anschließenden galvanostatischen Auflösung (c). Abscheidezeit 10 s galvanostatisch mit 4,5 A/dm² im Becherglas, Variation der Thioharnstoffkonzentration von 0,5–2 ppm. Galvanostatische Auflösung (c) bei 5 A/dm² im Auflöseelektrolyt 3.

Die Thioharnstoffkonzentration beeinflusst die Abscheiderate und das Abscheidepotential während der galvanostatischen Abscheidung nicht (Abb. 88 a+b). Die abgeschiedene Schichtdicke nach 10 s galvanostatischer Abscheidung und das Abscheidepotential zeigen keine signifikanten Unterschiede. Das Auflösepotential der NiP-Schicht sinkt durch den Einsatz von Thioharnstoff im Abscheideelektrolyten (Abb. 88 c). Durch die Zugabe von Thioharnstoff während der Abscheidung ist ein Auflösepotential von ca. 0,25 V zu Beginn der Auflösung (0-12 s) zu erkennen. Im Vergleich zu einer thioharnstofffreien abgeschiedenen NiP-Schicht ist das Auflösepotential zu Beginn um ca. 600 mV geringer. Die abgeschiedenen NiP-Schichten verhalten sich durch die Zugabe von Thioharnstoff während der galvanischen Abscheidung unedler.

Das geringe Auflösepotential bei Auflösbeginn ist bei der Auflösung einer autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht mit Thioharnstoff ebenfalls zu erkennen. Die Abb. 89 zeigt das Auflösepotential einer galvanostatischen und autokatalytischen NiP-Schicht aus einem thioharnstoffhaltigen Abscheideelektrolyten. Das Auflösepotential der beiden unterschiedlich abgeschiedenen NiP-Schichten mit Thioharnstoff ist etwa gleich (Abb. 89). Das Auflösepotential der galvanostatischen NiP-Schicht ist im Vergleich zur Auflösung der autokatalytischen NiP-Schicht um ca. 30 mV edler. Eine bevorzugte Auflösung der mit Thioharnstoff galvanostatisch abgeschiedenen Schichten im Vergleich zu den autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schichten ist nicht zu erwarten.

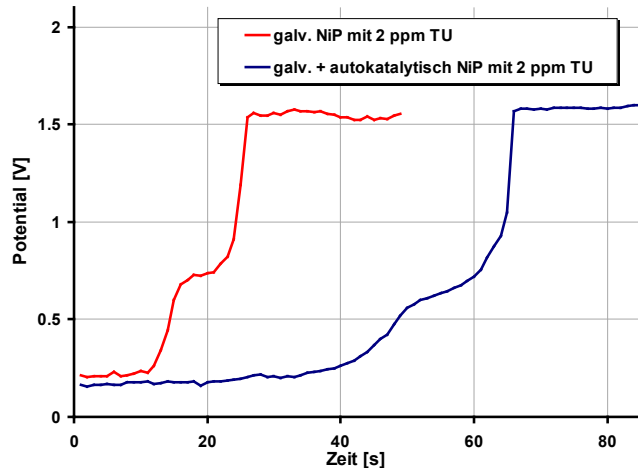


Abb. 89: Galvanostatische Auflösung der galvanostatisch und der autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht mit 2 ppm TU im Becherglas. Vergleich galvanostatischen (30 s) und galvanostatischen (10 s) + autokatalytischen (150 s) NiP-Schicht. Galvanostatische Auflösung bei 5 A/dm² im Auflösungselektrolyt 3.

6.5 Vergleich Strömungszellen vs. Becherglas

Der Einfluss der Versuchsbedingungen innerhalb der Strömungszelle im Vergleich zu den Versuchen im Becherglas wird in den folgenden Diagrammen aufgezeigt. Die Diagramme zeigen den Potentialverlauf (Abb. 90) und den Schichtdickenverlauf (Abb. 91) im Becherglas (a), der Strömungszellen 2.2 (b) und 3 (c).

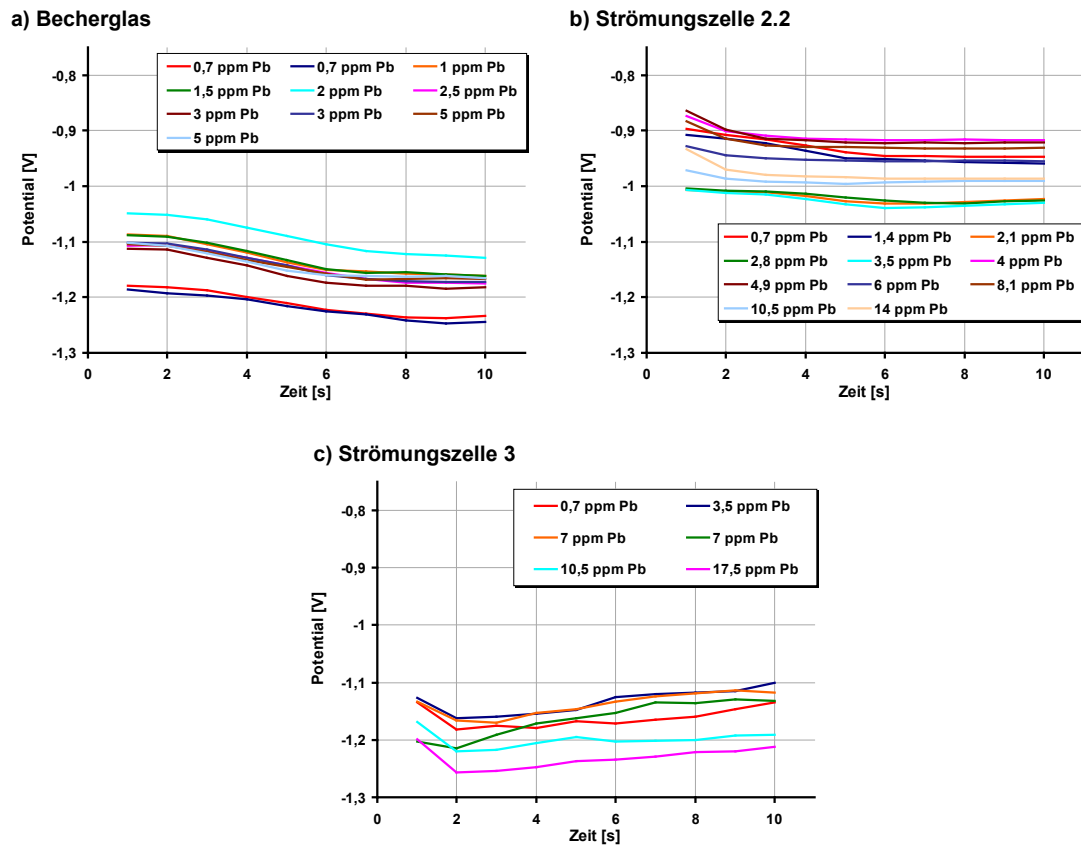


Abb. 90: Verlauf des Abscheidepotentials der galvanostatischen NiP-Abscheidung im Becherglas (a), Strömungszelle 2.2 (b) und Strömungszelle 3 (c). Variation der Pb-Konzentration von 0,7–17,5 ppm. Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min in Strömungszelle 2.2 und 25 ml/min in der Strömungszelle 3.

Das Abscheidepotential der galvanostatischen Abscheidung wird durch den Versuchsaufbau beeinflusst. Die Abb. 90 zeigt, dass das Abscheidepotential der Abscheidung im Becherglas und in der Strömungszelle 3 im Vergleich zur Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 kathodischer ist. Dies kann durch eine geringere Konzentrationsüberspannung aufgrund des stärkeren Stofftransportes der Elektrode (40 ml/min) innerhalb der Strömungszelle 2.2 erklärt werden. Die Abscheidepotentiale der Versuche im Becherglas und der Versuche in der Strömungszelle 3 sind gleich. Die Anströmung der Elektrode in der Strömungszelle 3 erfolgt mit 20 ml/min. Die Strömungsgeschwindigkeit und damit die Anströmung der Elektrode ist innerhalb der Strömungszelle 3 im Vergleich zu den Abscheidungen in Strömungszelle 2 geringer. Die Konzentrationsüberspannung ist bei der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 3 vergleichbar mit der Überspannung während der Abscheidung im Becherglas.

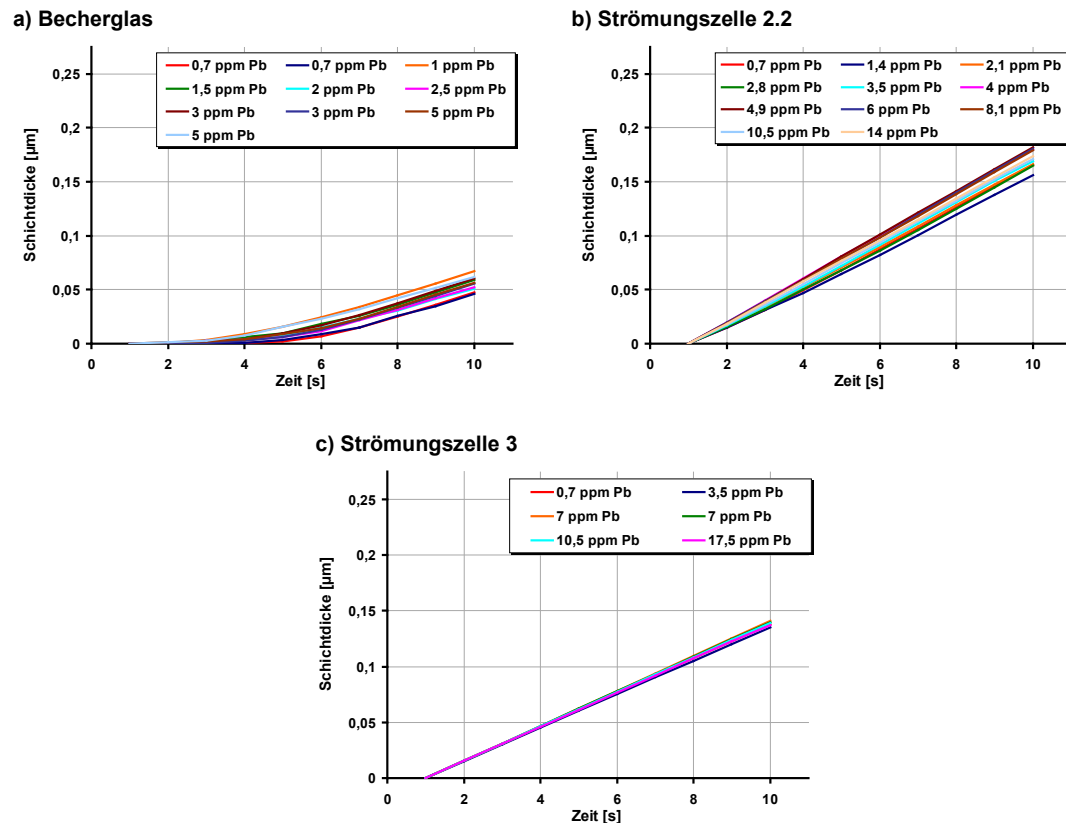


Abb. 91: Schichtdickenverlauf (QCM) der galvanostatischen NiP-Abscheidung im Becherglas (a), Strömungszelle 2.2 (b) und Strömungszelle 3 (c). Variation der Pb-Konzentration zwischen 0,7–17,5 ppm. Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min in Strömungszelle 2.2 und 25 ml/min in der Strömungszelle 3.

Die Abscheiderate ist innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3 im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas größer (Abb. 91). Die stärkere Anströmung in der Strömungszelle 2.2 führt zu einem stärkeren Stofftransport und damit zu einer geringeren Konzentrationspolarisation. Die Abscheidung im Becherglas weist einen längeren Initialschritt auf. Die Zunahme der Schichtdicke ist bei Abscheidebeginn geringer, eine homogene Abscheiderate tritt nach 6 s auf. Der Potentialverlauf der Abscheidung im Becherglas (Abb. 90 a) weist nach 6 s ein Potentialabfall von ca. 50 mV auf. Eine Initialphase während der Abscheidung in der Strömungszelle 2.2 und 3 wurde nicht beobachtet.

6.6 Zusammenfassung

Eine galvanostatische Abscheidung von 10 s und einer Abscheidestromdichte von $4,5 \text{ A/dm}^2$ führt zu einer vollständigen NiP-Schicht auf der Platinelektrode. Diese NiP-Schicht eignet sich als Startschicht für eine spätere autokatalytische Abscheidung. Die galvanische Startschicht wirkt katalytisch auf die Hypophosphitoxidation eine autokatalytische NiP-Abscheidung ist dadurch möglich.

Das Auflösopotential der galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schicht ist mit dem Auflösopotential der autokatalytischen NiP-Schicht vergleichbar. Signifikante Unterschiede konnten nicht gefunden werden. Wird die autokatalytisch abgeschiedene NiP-Schicht aufgelöst ist eine bevorzugte Auflösung der darunter liegenden galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schicht nicht zu erwarten (vgl. Kap. 6.4).

7 Autokatalytische NiP-Abscheidung

Die autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas und in der Strömungszelle 2.2 und 3 wird in diesem Kapitel beschrieben. Diskutiert werden die Einflüsse der Versuchsbedingungen und Elektrolytbestandteile. Die Untersuchungen wurden mit 0,7 ppm Pb und ohne Thioharnstoff durchgeführt (vgl. Kap. 3.2, Standardbedingungen).

Die Charakterisierung der autokatalytischen Abscheidung ist in den Einfluss der Elektrolytbedingungen (Temperatur, pH-Wert, etc.) und des verwendeten Versuchsaufbau (Strömungszelle vs. Becherglas) unterteilt. Der Einfluss der Konvektion, der Blei- und der Thioharnstoffkonzentration ist in den nachfolgenden Kapiteln 9-11 ausführlich dargestellt.

7.1 Einfluss der Abscheidetemperatur

Die Diagramme in der folgenden Abbildung zeigen den Einfluss der Abscheidetemperatur auf den Verlauf der Abscheiderate (a), das Abscheidepotential (b) und auf das Auflösepotential der anschließenden galvanostatischen Auflösung.

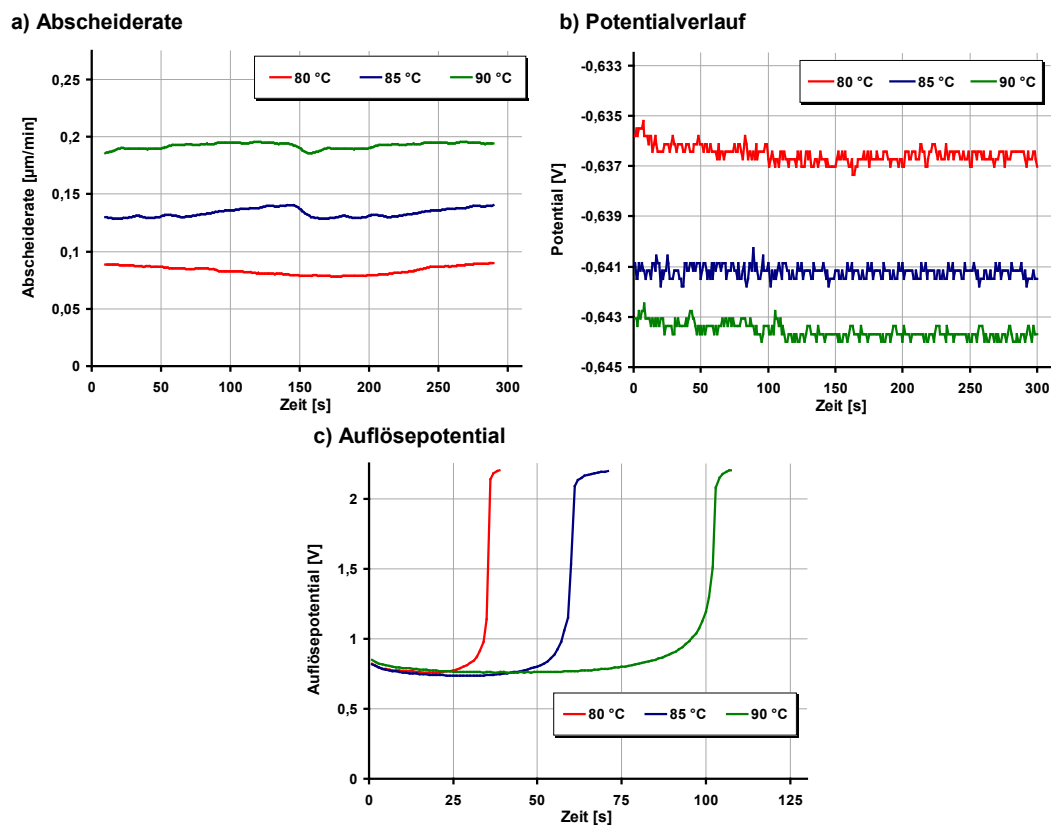


Abb. 92: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a), des Abscheidepotentials (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung und des Auflösepotentials der anschließenden galvanostatischen Auflösung (c) im Becherglas. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb im Standardelektrolyten, Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH 3. Temperaturgradient der Referenzelektrode wurde berücksichtigt, Auflösepotentiale angepasst (vgl. Kap. 3.1).

Die Abb. 92 a) zeigt die zunehmende Abscheiderate mit steigender Temperatur. Das Abscheidepotential wird mit zunehmender Abscheidetemperatur kathodischer (Abb. 92 b). Diese Abhängigkeit der Abscheiderate von der Elektrolyttemperatur ist aus der Literatur [46, 47, 49] bekannt (vgl. Kap. 2.2.3). Die Abscheiderate steigt durch eine Temperaturerhöhung von 10 °C von 0,09 µm/min auf 0,19 µm/min. Die Steigerung der Abscheiderate um ca. 100 % bei einer Erhöhung der Abscheidetemperatur von 80 auf 90 °C zeigt den starken Einfluss der Temperatur während der Abscheidung. Eine genaue Temperaturregelung ist für die Untersuchung der autokatalytischen Abscheidung in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration (Kap. 9 und 10) und der Strömungsgeschwindigkeit (Kap. 11) wichtig. Das Abscheidepotential nimmt durch eine Temperaturerhöhung von 80 °C auf 90 °C um ca. 8 mV ab (Abb. 92 b).

Das Auflösopotential der galvanostatischen Auflösung bei 85 °C zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur (Abb. 92 c). Der Verlauf der Auflösopotentiale zeigt eine Abweichung von ca. +/- 15 mV. Diese Unterschiede der Auflösopotentiale sind nicht signifikant und liegen im Bereich der Messabweichungen.

Die bevorzugte Abscheidung einzelner Legierungsbestandteile aufgrund verschiedener Elektrolyttemperaturen ist nicht zu erwarten.

7.2 Einfluss des pH-Werts

Der pH-Wert beschleunigt die autokatalytische Abscheiderate (vgl. Kap. 2.2.3). Die Versuchsreihen der Blei-, Thioharnstoffkonzentrationsabhängigkeit und die Strömungsabhängigkeit wurden in neu angesetzten Elektrolyten durchgeführt. Eine Abweichung des pH-Wertes ist durch Messungenauigkeiten der pH-Wertmessung zu erwarten und liegt in einem kleinen Bereich (pH=4,8 +/-0,5). Die folgende Abbildung zeigt die Abscheiderate, das Abscheidepotential und auf das Auflösopotential der galvanostatischen Auflösung in Abhängigkeit von dem pH-Wert.

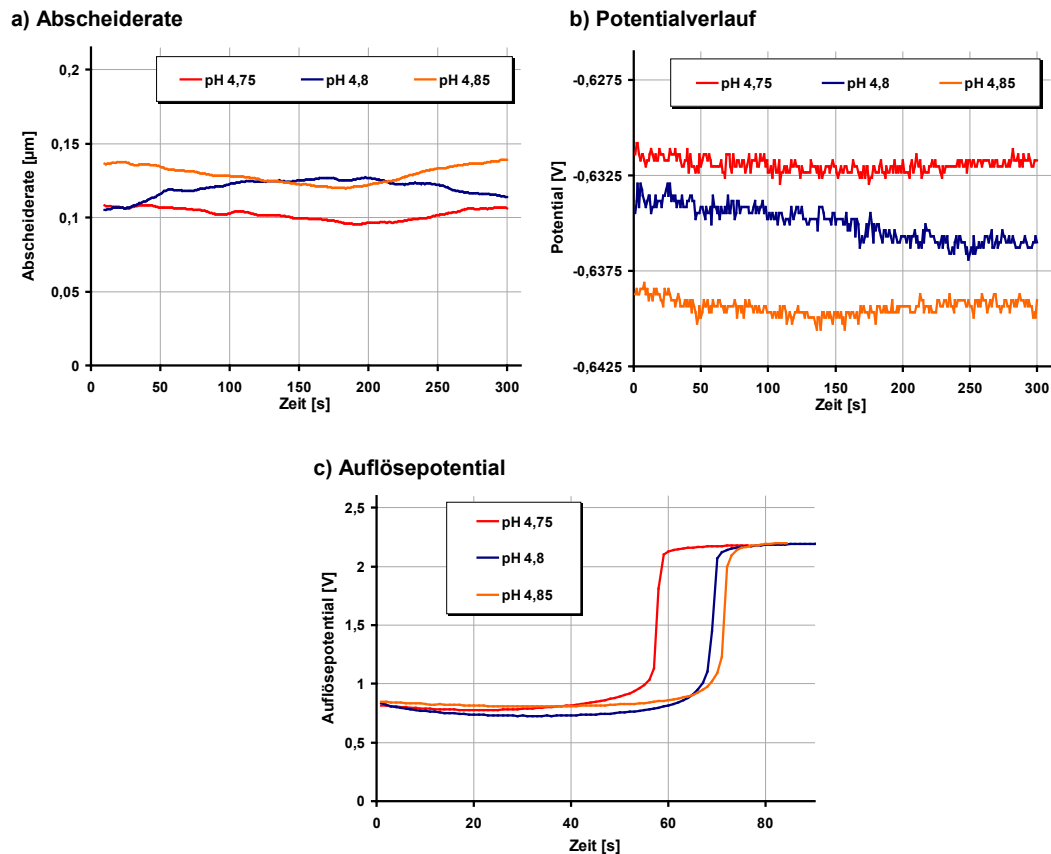


Abb. 93: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a), des Abscheidepotentials (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung und des Auflösepotentials der anschließenden galvanostatischen Auflösung (c) im Becherglas. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb im Standardelektrolyten, Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH 3 bei 85 °C.

Der pH-Wert wurde zwischen pH = 4,75 und pH = 4,85 variiert. Die Abscheiderate nimmt mit steigendem pH-Wert im untersuchten pH-Bereich zu (Abb. 93 a). Die mittlere Abscheiderate steigt von 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf 0,13 $\mu\text{m}/\text{min}$ an. Steigt der pH-Wert von pH = 4,75 auf pH = 4,85 an, sinkt das Abscheidepotential um 7 mV ab (Abb. 93 b). Das Auflösepotential der galvanostatischen Auflösung (Abb. 93 c) zeigt keinen signifikanten Einfluss durch Änderungen des pH-Wertes während der Abscheidung. Die Abweichungen des Auflösepotentials zeigt eine maximale Veränderung von +/- 40 mV.

Der Einfluss des pH-Wertes im Bereich von 4,75-4,85 auf die Abscheiderate und das Abscheidepotential wurde aufgezeigt.

7.3 Einfluss der Elektrolytalterung

Der Einfluss der Abscheidezeit im Elektrolyten soll in diesem Kapitel aufgezeigt werden. Der Abscheideelektrolyt wird nach der Abscheidung mehrmals verwendet. Während der Abscheidung reichern sich Reaktionsprodukte im Elektrolyten an, daneben wird die Nickel-, Hypophosphit- und Bleikonzentration aufgrund der Abscheidung verringert (vgl. Kap. 2.2.2). Diese Konzentrationsänderungen können die Abscheidung beeinflussen.

Die Abb. 94 zeigt den Einfluss des Elektrolytalters auf die Abscheiderate. Das Elektrolytalter wird in der Beschichtungszeit vorheriger Abscheidung angegeben. Das Elektrolytalter ist in Form der im Elektrolyten bereits autokatalytisch abgeschiedenen Zeit aufgetragen (Abb. 94). Die Beschichtungen wurden in der Strömungszelle 2.2 vorgenommen. Der Elektrolyt wurde nach der Abscheidung wieder in den Vorratsbehälter zurückgeführt (vgl. Kap. 3.1). Die abgeschiedene NiP-Schicht wird aufgelöst und der Schwingquarz im Ausgangszustand (Pt-Oberfläche ohne NiP) erneut beschichtet. Für diese Versuchsreihe wurde 800 ml Elektrolyt verwendet, eine Ergänzung einzelner Elektrolytbestandteile erfolgte nicht. Die Abscheidung erfolgte vier mal 300 s autokatalytisch und anschließend drei mal 1200 s. Insgesamt beträgt die Abscheidezeit der autokatalytischen Abscheidung in dem Elektrolyten 4800 s.

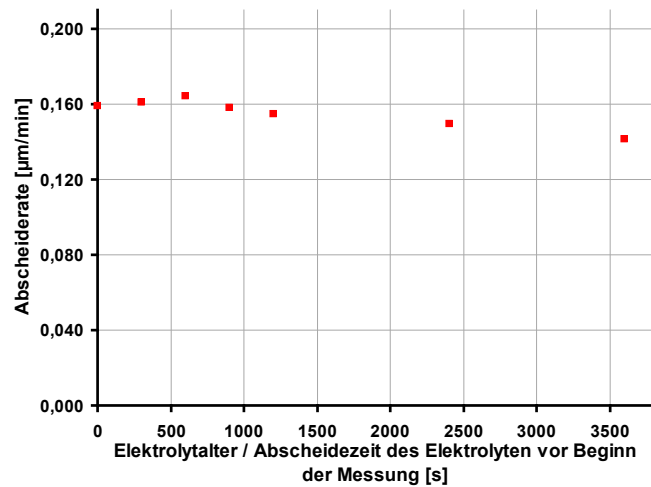


Abb. 94: Mittlere Abscheiderate (QCM) in Abhängigkeit von dem Elektrolytalter der autokatalytischen NiP-Abscheidung. Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 0,7 ppm Pb.

Die Abscheiderate ist bis zu einem Elektrolytalter von 1200 s gleich (Abb. 94). Die Abweichungen der einzelnen Abscheideraten sind auf geringe Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die Abscheiderate fällt von ca. 0,16 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Elektrolytalter = 600 s) auf 0,142 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Elektrolytalter = 3600 s) ab. Für die weiteren Versuchsreihen wird eine Beschichtungszeit von 300 s ausgewählt. Ein Einfluss des Elektrolytalters wird nach 300 s Abscheidung nicht erwartet.

7.4 Einfluss der Aktivierung

Die autokatalytische NiP-Abscheidung benötigt eine Substratoberfläche welche die Hypophosphitoxidation katalysiert. Nach der Initialisierung der Abscheidung auf der katalytisch wirkenden Aktivierung (bspw. Palladium- bzw. Zinnkeime) fungiert die abgeschiedene NiP-Schicht katalysierend. Ein galvanischer Startpuls kann die Abscheidung initiieren. Diese galvanostatische NiP-Abscheidung und die ionogene Palladiumaktivierung werden als Aktivierungen für die autokatalytische Abscheidung in dieser Arbeit eingesetzt.

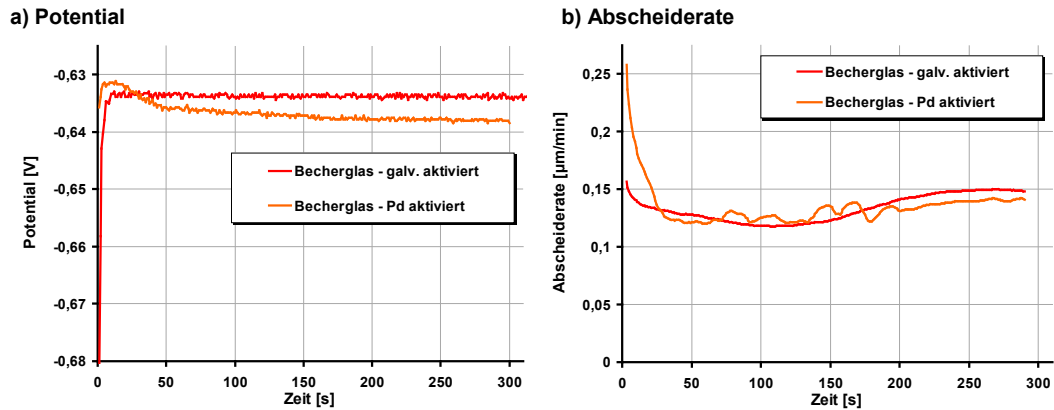


Abb. 95: Verlauf des Abscheidepotentials (a) und der Abscheiderate (QCM) (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung im Becherglas. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb im Standardelektrolyten auf der galvanostatisch und palladiumaktivierten Platinelektrode.

Die unterschiedliche Aktivierung beeinflusst den Verlauf des Abscheidepotentials (Abb. 95 a). Der Potentialverlauf der palladiumaktivierten Substratoberfläche ist zu Abscheidebeginn weniger kathodisch. Nach ca. 50 s ist das Abscheidepotential um ca. 4 mV kathodischer und bleibt dann konstant. Das Abscheidepotential der galvanostatisch NiP-aktivierten Elektrode fällt innerhalb der ersten Sekunden (ca. 4 s) von einem hohen kathodischen Potential auf das autokatalytische Abscheidepotential ab. Nach dieser kurzen Initialphase bleibt das Abscheidepotential konstant. Die Abweichungen des Abscheidepotentials liegen im Bereich der Messabweichung.

Die Abb. 95 b) zeigt die erhöhte Abscheiderate bei Abscheidebeginn der palladiumaktivierten Elektrode. Die Abscheiderate der autokatalytischen Abscheidung fällt von 0,25 µm/min ($t = 3$ s) auf ca. 0,13 µm/min nach 30 s Abscheidung ab. Die erhöhte Abscheiderate bei Abscheidebeginn ist im Fall der galvanostatischen Aktivierung geringer. Die Abscheiderate fällt von 0,16 µm/min auf 0,14 µm/min nach 12 s ab. Die schnellere Abscheidung bei Abscheidebeginn der palladiumaktivierten Elektrode kann mit der höheren katalytischen Aktivität des Palladiums erklärt werden (vgl. Kap. 2.2.2).

Die Diagramme der Abb. 96 zeigen den Einfluss der Aktivierung auf das Abscheidepotential und auf die Abscheiderate in der Strömungszelle 3.

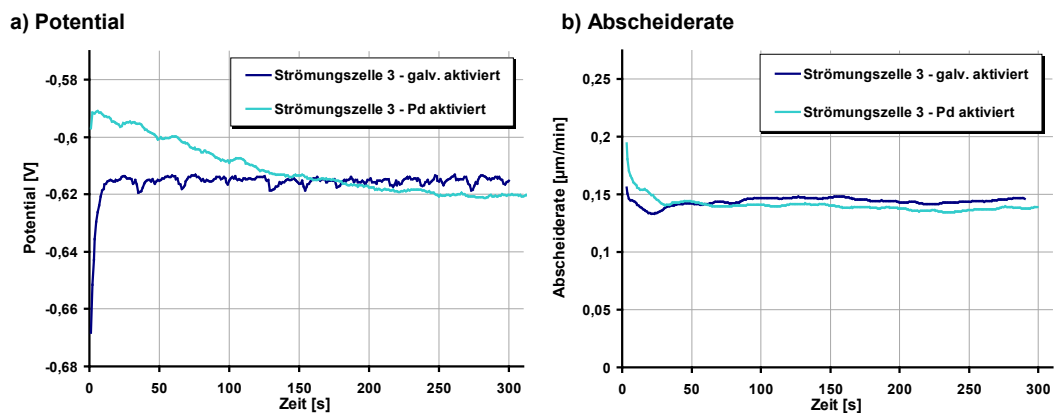


Abb. 96: Verlauf des Abscheidepotentials (a) und der Abscheiderate (QCM) (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 3. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb im Standardelektrolyten auf der galvanostatisch- und palladiumaktivierten Platinelektrode.

Die Abb. 96 a) zeigt den Einfluss der Aktivierung auf das Abscheidepotential innerhalb der Strömungszelle 3. Die Potentialverschiebung bei Abscheidebeginn der palladiumaktivierten Elektrode ist in der Strömungszelle 3 im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas stärker ausgeprägt. Dies kann mit einer geringeren Abscheidetemperatur erklärt werden. Da die Abscheidung durch die Palladiumaktivierung spontan im Abscheideelektrolyten einsetzt, kann die Temperatur der Rohrleitung zwischen Strömungszelle und Vorratsbehälter nicht vorab kontrolliert werden. Die Abscheidetemperatur fällt beim Einströmen des Elektrolyten um ca. 2 °C ab. Diese geringere Temperatur führt zu einer geringeren Abscheidengeschwindigkeit und zu einer anodischen Verschiebung des Abscheidepotentials (vgl. Kap. 7.1). Der Einfluss der Aktivierung ist in der Strömungszelle 3 (Abb. 96) im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas (Abb. 95) durch den Temperatureinfluss überlagert.

7.5 Beurteilung der Schichtdickenverteilung innerhalb der Strömungszellen

Die Abb. 97 zeigt die Schichtdickenverteilung der autokatalytischen Abscheidung in den Strömungszellen 2.1, 2.2 und 3. Die Messung der Schichtdicke erfolgte ortsauflösend mittels XRF-Spektroskopie. Die ermittelten XRF-Schichtdickenwerte sind in mit den entsprechenden X- und Y-Koordinaten in den dreidimensionalen Oberflächen-diagrammen dargestellt.

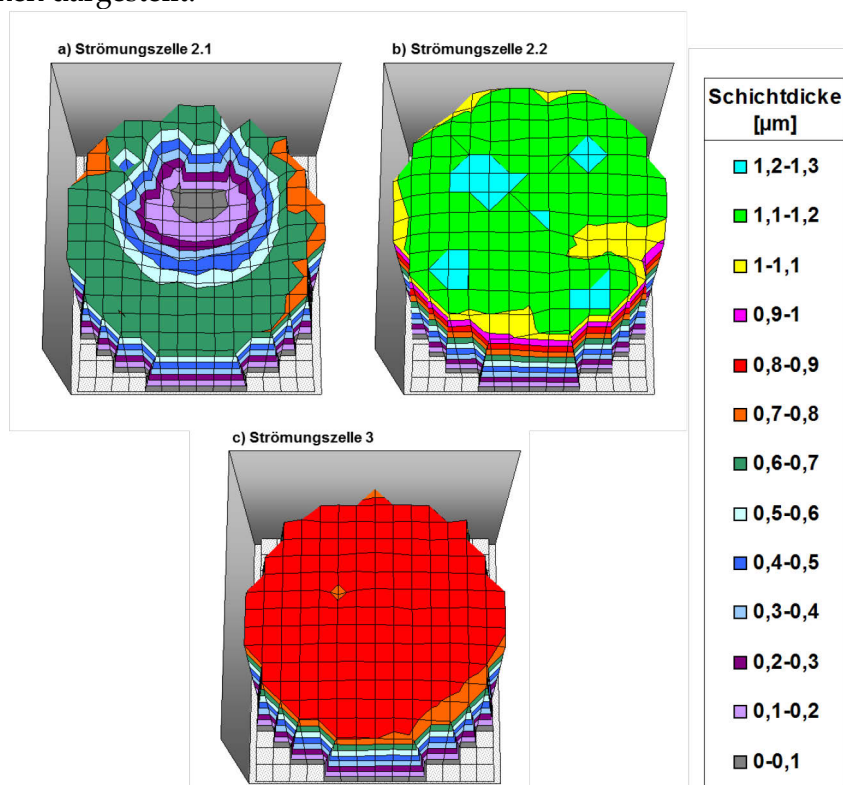


Abb. 97: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit von der verwendeten Strömungszelle 2.1 (a), 2.2 (b) und 3 (c). Darstellung der NiP-Schicht der Schwingquarze nach 10 s galvanostatischer und 300 s autokatalytischer Abscheidung mit 0,7 ppm Pb. Schichtdicke der Strömungszelle 2.1 (a) und 2.2 (b) angepasst (vgl. Kap. 3.3.1). Schichtdickenverteilung der 1200 s autokatalytischen Abscheidung ist im Anhang 13.21 angehängt.

Die 3d-Oberflächendiagramme (Abb. 97) zeigen die NiP-Schichtdicken der Quarzelektroden. Lokale Inhibierungen der NiP-Abscheidung kann durch diese ortsabhängige Darstellung aufgezeigt werden. Die Verwendung der Strömungszelle 2.1 (Abb. 97 a) verursacht eine starke Inhibierung der Schichtabscheidung im oberen Bereich der Quarzelektrode. Durch die nicht optimale Zellgeometrie kann sich vor dem Schwingquarz Gasblasen ansammeln (vgl. Anhang 13.14). Diese Gasblasen vor der Elektrode verhindern die Abscheidung durch den autokatalytischen Elektrolyten. Während der NiP-Abscheidung entsteht Wasserstoff, der in gasförmiger Form von der Grenzfläche entweichen kann (vgl. Kap. 2.2.2). Der Wasserstoff kann durch Adsorption an der Elektrode die Abscheidung inhibieren. Daneben kann unzureichendes Spülen der Strömungszelle vor Abscheidebeginn zum Anhaften von Gasblasen führen. Die Verwendung der O-Ringabdichtung des Diffusors und dem Innenzylinder aus ECTFE (vgl. Kap. 3.1) fördert das Anhaften von Gasblasen. Dies kann mit der schlecht benetzenden Eigenschaften dieser Materialien erklärt werden. Die Verwendung der Strömungszelle 2.2 (Abb. 97 b) und 3 (Abb. 97 c) verhindert das Anhaften der Gasblasen aufgrund der optimierten Spaltgeometrie. Die Schichtdickenverteilung der abgeschiedenen NiP-Schicht unter Verwendung der Strömungszelle 2.2 zeigt, dass die NiP-Schichten in den Randbereichen der Quarzelektrode geringer sind. Dieser Unterschied zwischen den Randbereichen und der Elektrodenmitte ist gering (max. 10 %). Eine stärkere Anströmung der Randbereiche würde zu der geringeren Schichtdicke führen, die Simulation zeigte hingegen eine geringere (vgl. Kap. 4.3). Die Anströmung der Elektrode in den Randbereichen kann die geringere Abscheiderate nicht erklären. Die Abb. 97 c) zeigt die Schichtdickenverteilung der autokatalytischen Abscheidung in der Strömungszelle 3. Die gleichmäßige Anströmung der Elektrode durch die Verwendung der Strömungszelle 3 wurde in Kap. 4.4 beschrieben. Diese gleichmäßige Anströmung der Elektrode innerhalb der Strömungszelle 3 bewirkt die gleichmäßige Abscheiderate der gesamten Elektrode. Eine lokale Inhibierung der Abscheidung einzelner Elektrodenbereiche lässt sich nicht feststellen.

7.6 Einfluss des Versuchsaufbaus

Die Diagramme der Abb. 98 zeigen die Abscheiderate und das Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung im Becherglas und in der Strömungszelle 2.2.

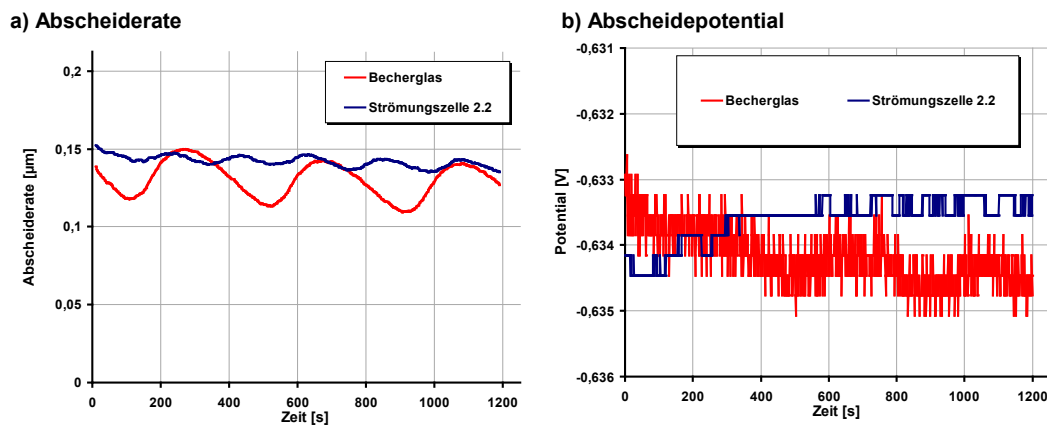


Abb. 98: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a) und des Abscheidepotentials (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung. 1200 s autokatalytische Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 und im Becherglas. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb im Standardelektrolyten.

Die autokatalytische Abscheiderate der NiP-Abscheidung im Becherglas variiert zyklisch (Abb. 98 a). Nach Beginn der Abscheidung im Becherglas fällt die Abscheidengeschwindigkeit ab. Der Verlauf der Abscheiderate zeigt eine Periodendauer von ca. 400 s. Dieser Verlauf der Abscheiderate wiederholt sich stetig, die Periodendauer ist als zeitlicher Abstand zwischen zwei Extremwerten definiert. Dieser Verlauf der Abscheiderate kann auf einen ungleichmäßigen Temperaturverlauf zurückgeführt werden. Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Abscheiderate wird in Kap 7.1 beschrieben. Die Abweichungen der Abscheiderate der Versuchs im Becherglas um ca. $\pm 0,015 \mu\text{m}/\text{min}$ ist auf eine Temperaturschwankung von $\pm 1,5^\circ\text{C}$ zurückzuführen. Die Variation der Abscheiderate in der Strömungszelle 2.2 zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die Abweichung der Abscheiderate ist in der Strömungszelle 2.2 geringer. Die Abscheidengeschwindigkeit variiert mit ca. $\pm 0,0025 \mu\text{m}/\text{min}$ was mit einer Temperaturschwankung von ca. $\pm 0,3^\circ\text{C}$ zu erklären ist. Der Abstand einzelner Maximalwerte der Abscheiderate ist ca. 175 s.

Die Abb. 98 b) zeigt das Abscheidepotential der Abscheidung im Becherglas und in der Strömungszelle 2.2. Das Abscheidepotential variiert periodisch im Becherglas zwischen $-0,632 \text{ V}$ und $-0,635 \text{ V}$ und liegt somit im Bereich der Messabweichung. Dieser Potentialverlauf zeigt eine Periodendauer von ca. 400 s. Der Verlauf des Potentials und der Abscheiderate (Abb. 98 a) zeigt die gleiche Periodendauer auf und wird durch die Abweichungen der Abscheidetemperatur beeinflusst. Der Potentialverlauf der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 ist annähernd konstant. Die Temperaturschwankungen innerhalb der Strömungszelle 2.2 sind gering ($\pm 0,3^\circ\text{C}$) und beeinflussen den Verlauf des Abscheidepotentials nicht signifikant.

Die Abb. 99 zeigt den Verlauf der Abscheiderate und die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von dem verwendeten Versuchsaufbau.

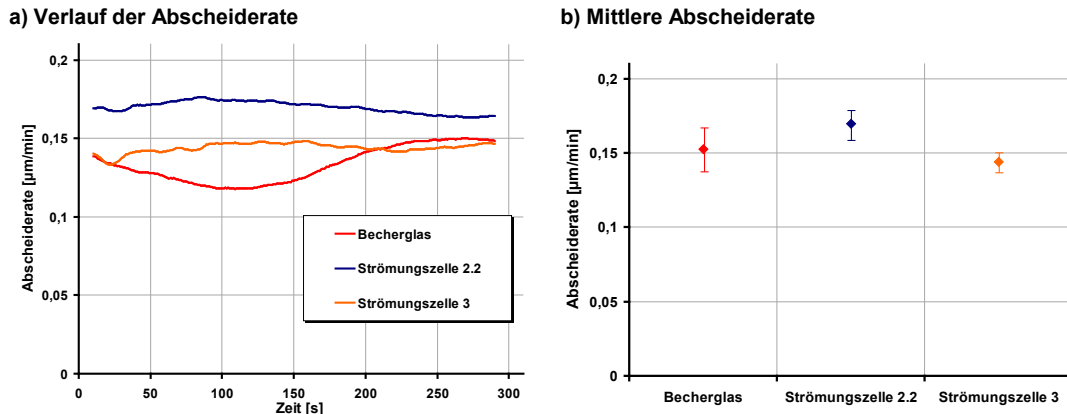


Abb. 99: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a) und mittlere Abscheiderate (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung. Abscheidung im Becherglas, innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3.

Die Abscheiderate der autokatalytischen Abscheidung in der Strömungszelle 2.2 und 3 variiert weniger im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas (Abb. 99 a). Die Abweichung ist auf die größeren Temperaturabweichungen im Becherglas zurückzuführen (vgl. Abb. 98, S. 84).

Die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von dem Versuchsaufbau zeigt die Abb. 99 b). Die Abscheidung erfolgte unter den Standardbedingungen mit 0,7 ppm Pb und einer geringen Strömungsgeschwindigkeit (vgl. Kap. 3.2). Die Abb. 99 b) zeigt eine höhere autokatalytische Abscheiderate innerhalb der Strömungszelle 2.2 im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas. Die Strömungszelle 2.2 wurde für die Untersuchung der Abscheidung durch ein Wasserbad mit 88 °C erwärmt, um eine ausreichende Abscheidetemperatur zu erreichen. Die Elektrolytttemperatur innerhalb der Strömungszelle 2.2 war ca. 87 °C. Diese erhöhte Temperatur kann die erhöhte Abscheiderate erklären. Die Temperatur in Strömungszelle 3 konnte durch optimierte Temperaturregelung zwischen 85 °C +/-0,3 °C konstant gehalten werden. Die Abscheiderate von 0,145 µm/min in der Strömungszelle 3 ist mit der Abscheiderate im Becherglas (0,155 µm/min) vergleichbar. Die Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min innerhalb der Strömungszelle 3 verursacht eine geringe Abscheiderate ($\Delta = 0,01 \mu\text{m}/\text{min}$).

Das Abscheidepotential der Versuche innerhalb der Strömungszelle 2.2 und im Becherglas ist identisch (Abb. 100). Die geringen Abweichung von ca. +/-2 mV sind auf geringe Temperaturschwankungen zurückzuführen. Diese geringen Temperaturschwankungen beeinflussen das Potential der Referenzelektrode (vgl. Kap. 3.1). Das Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 3 ist um ca. +20 mV verschoben. Die Referenzelektrode ist aufgrund der Strömungszellengeometrie und die

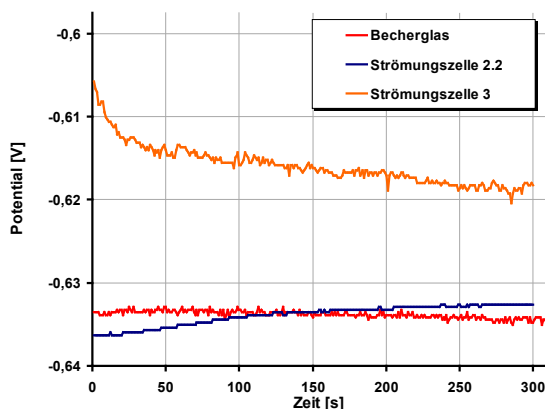


Abb. 100: Verlauf des Abscheidepotentials der autokatalytischen NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb. Abscheidung im Becherglas, innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3.

Verwendung des Heizmantels auf ca. 45 °C erwärmt. Im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 2.2 ist die Referenzelektrode auf ca. 85 °C erwärmt. Die Temperatur beeinflusst die Potentialmessung der Referenzelektrode (vgl. Kap. 3.1) und kann das um 20 mV kathodischere Potential innerhalb der Strömungszelle 3 erklären.

7.7 Zusammenfassung

Der Einfluss einzelner Elektrolyt- und Versuchsbedingungen (Abscheidetemperatur, pH-Wert, Elektrolytalter, etc.) konnte aufgezeigt und beschrieben werden. Die Untersuchung dieser Einflüsse ist für die Untersuchung der Strömungsbedingungen der Strömungszellen und dem Stabilisatoreinfluss nötig.

8 Elektrochemische NiP-Auflösung

Die Auflösung erfolgt in verschiedenen Auflöseelektrolyten (vgl. Kap. 3.2). Um die Auflösung der NiP-Schicht optisch zu untersuchen wurde ein Platinblech beschichtet und die Beschichtung wieder teilweise aufgelöst. Mittels Interferenzmikroskop- und Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen der Oberfläche und der Querschliffe wurde die Auflösung optisch charakterisiert (Kap. 8.1). Das Aufzeigen lokaler Schichtdickenunterschiede der teilweise aufgelösten NiP-Schicht ermöglicht die XRF-Schichtdickenmessung (Kap. 8.2).

Die galvanostatische Auflösung bei konstantem Strom (Kap. 8.3.1) und die galvanodynamische Auflösung mit linearer Stromerhöhung (Kap. 8.3.2) wird als Charakterisierungsmethode verwendet.

Ziel der elektrochemischen Auflösung ist die Darstellung von unterschiedlichen Auflösepotentialen in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung. Die Auflösepotentiale können durch verschiedene Elektrolytzusätze des Abscheideelektrolyten beeinflusst werden. Der Einfluss von den verwendeten Stabilisatoren soll durch das Auflösepotential aufgezeigt werden.

8.1 Optische Beschreibung der Auflösung

Ein Platinblech wurde mit NiP beschichtet und anschließend teilweise aufgelöst. Der relative Oberflächenzuwachs mittels Interferenzmikroskopie wurde zur Charakterisierung der Auflösung bestimmt. Die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die Darstellung der abgeschiedenen NiP-Schicht und der teilweise aufgelösten Schicht.

Die polierte und unpolierte Seite der Probe werden in vier Bereiche unterteilt und sind in Abb. 101 dargestellt:

- unbeschichtete Platinoberfläche
- NiP-Schicht (1200 s beschichtet, 0,7 ppm Pb, ohne TU, Becherglas, ca. 10-12 Gew.-% Phosphor)
- NiP-Schicht - 100 s aufgelöst
- NiP-Schicht - 300 s aufgelöst

Die vier Bereiche der polierten und unpolierten Seite sind gut erkennbar. Die 300 s Auflösung der unpolierten Seite führt zu einer stark strukturierten Schicht mit nur geringer Haftung. Teilweise ist die 300 s aufgelöste NiP-Schicht nicht mehr auf der Oberfläche sichtbar. Die schlechte Haftung nach 300 s Auflösung führt zum

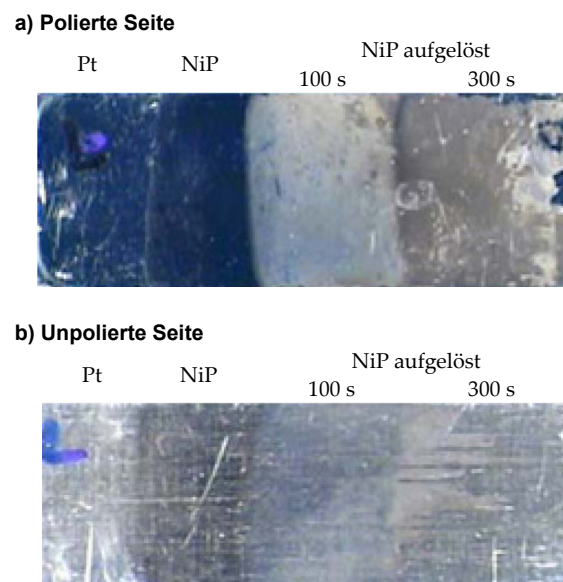


Abb. 101: Darstellung der Platinblechprobe mit vier Bereichen: unbeschichtete Platinoberfläche, NiP-Schicht (1200 s beschichtet), NiP-100 s und 300 s aufgelöst. Polierte Seite (a) und unpolierte Seite (b).

teilweisen Ablösen der Schicht.

Der relative Oberflächenzuwachs ist ein Maß der Rauheit. Die Tab. 16 zeigt den RSAI der vier Bereiche der polierten und der unpolierten Seite. Der RSAI der polierten Vorderseite ist im Vergleich zu der unpolierten Rückseite geringer (Tab. 16). Durch die NiP-Abscheidung wird der Unterschied des relativen Oberflächenzuwachses der polierten und unpolierten Seite kleiner. Die NiP-Abscheidung wirkt einebnend, der relative Oberflächenzuwachs der unpolierten Seite sinkt von 22 % vor der Beschichtung auf 8,8 % nach der NiP-Abscheidung ab. Die NiP-Abscheidung auf der polierten Seite zeigt keinen wesentlichen Einfluss auf die Rauheit der Schicht. Nach 100 s Auflösung im Auflöselektrolyt steigt der relative Oberflächenzuwachs an. Die Oberfläche der Elektrode wird größer. Nach 300 s Auflösung steigt der relative Oberflächenzuwachs auf 40 % auf der polierten Seite an. Die Interferenzmessung der unpolierten Rückseite konnte aufgrund der starken Auflösung und nicht haftenden NiP-Schicht nicht erfolgen.

Tab. 16: Relativer Oberflächenzuwachs (Interferenzmikroskopie-Untersuchung) der vier Bereiche der Platinprobe mit den vier Bereichen: unbeschichtet / 1200 s NiP-beschichtet / 100 s aufgelöst / 300 s aufgelöst.

Bezeichnung	Relativer Oberflächenzuwachs [%]	
	Polierte Seite	Unpolierte Seite
Pt unbeschichtet	0,04	22
NiP beschichtet	0,1	8,8
100 s aufgelöst	2,4	9,5
300 s aufgelöst	40	nicht bestimmt

Die Substratrauheit beeinflusst die Rauheit nach der Abscheidung und während der Auflösung. Die galvanostatische Auflösung führt zu einem Anstieg der Schichtrauheit während der Auflösung. Die Zunahme der Rauheit der NiP-Schicht während der Auflösung deutet darauf hin, dass die NiP-Auflösung einzelne lokale Bereiche auflöst. Eine stark strukturierte NiP-Schicht ist die Folge.

Die Interferenzaufnahmen der unbeschichteten und mit NiP beschichteten Proben zeigt die Abb. 102. Die Oberfläche der Proben wurde durch die Interferenzaufnahme in einem Bereich von ca. 60 µm · 60 µm dargestellt.

Die Interferenzaufnahmen der unbeschichteten und mit NiP beschichteten Proben zeigt die Abb. 102. Die Oberfläche der Proben wurde durch die Interferenzaufnahme in einem Bereich von ca. 60 µm · 60 µm dargestellt.

Die Abb. 102 a) zeigt die gleichmäßige Oberfläche der polierten Seite. Die beschichtete polierte Seite der Probe weist in einzelnen Bereichen Poren mit einer Porengröße von bis ca. 300 nm auf. Diese Poren können auf eine unzureichende Vorreinigung oder auf entstehende Wasserstoffblasen während der Abscheidung (vgl. Kap. 2.2.2) hindeuten. Der entstehende Wasserstoff kann an der Oberfläche anhaften und somit Poren verursachen. Die Interferenzmikroskopieaufnahme der unpolierten Seite zeigt keine Poren im Überzug. Die Abb. 102 b) zeigt die geschliffene unpolierte Seite. Die Nickelphosphorschicht bildet

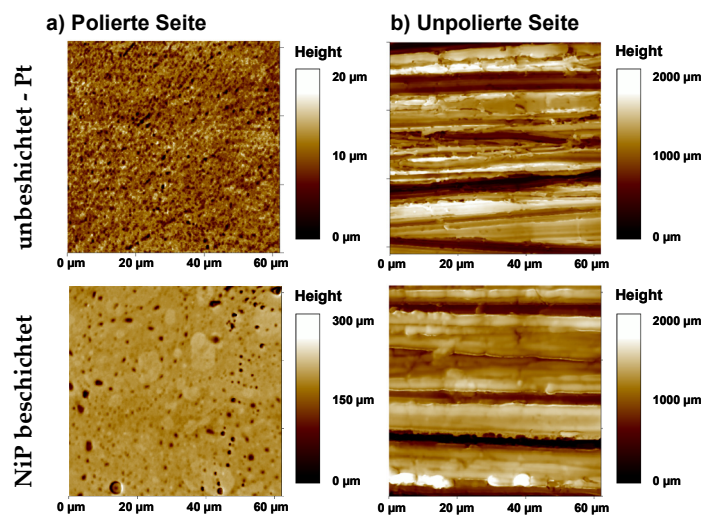


Abb. 102: Interferenzmikroskopieaufnahme des unbeschichteten Pt-Substrats (oben) und der NiP-Schicht (unten) nach 1200 s autokatalytischer Abscheidung im Standardelektrolyten mit 0,7 ppm Pb (vgl. Kap. 3.2).

Die Interferenzmikroskopieaufnahme der unpolierten Seite zeigt keine Poren im Überzug. Die Abb. 102 b) zeigt die geschliffene unpolierte Seite. Die Nickelphosphorschicht bildet

die Struktur des Substrats der unpolierten Seite nach. Die NiP-Schicht ist vom Untergrund abhängig und wird durch die Substratrauheit beeinflusst.

Die folgende Abbildung zeigt die Aufnahmen nach 100 s Auflösung im Auflöseelektrolyt 1.

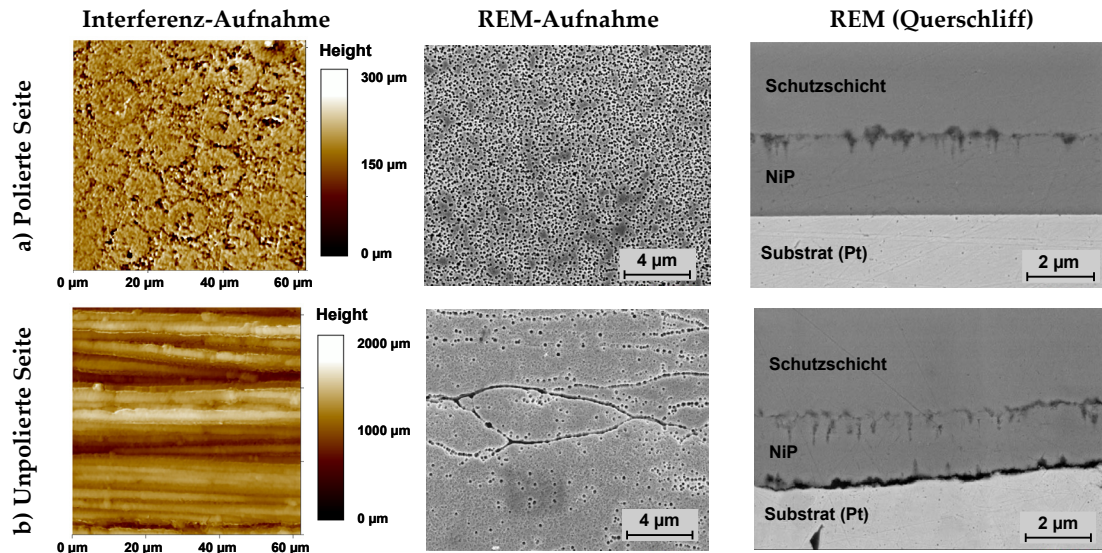


Abb. 103: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des 1200 s NiP beschichteten und 100 s aufgelösten Platinsubstrates. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und galvanostatische Auflösung im Becherglas. Galvanostatische Auflösung mit 5 A/dm² Stromdichte bei Raumtemperatur im Auflöseelektrolyt 1. Poren sind in der REM-Aufnahme als schwarze Punkte und im Querschliff als schwarze Bereiche zu erkennen.

Die Interferenzaufnahme der polierten Seite zeigt die Oberfläche nach 100 s galvanostatischer Auflösung (Abb. 103 a). Die Strukturierung der Oberfläche nach der galvanostatischen Auflösung (100 s) weist auf die bevorzugte Auflösung einzelner Bereiche hin. Die kreisrunde Struktur der bevorzugten Auflösung ist vermutlich auf das Knospenwachstum der NiP-Schicht zurückzuführen. Die Wachstumsgrenzen und somit die Randbereiche der Knospen werden bevorzugt aufgelöst (vgl. Kap. 2.2.6). Die Knospen weisen eine Größe von ca. 10-15 µm auf. Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops der polierten Oberfläche zeigen eine Vielzahl von kleinen Poren. Diese Poren der aufgelösten Schicht sind im Abscheidenzustand nicht vorhanden (Anhang 13.15). Die Poren entstehen durch die anodische Auflösung im Auflöseelektrolyten. Durch die hohe Vergrößerung der REM-Aufnahmen kann diese selektive Auflösung der NiP-Schicht aufgezeigt werden. Der Porendurchmesser der selektiv aufgelösten Bereiche ist max. 100 nm. Der Querschliff in Abb. 103 a) zeigt einen selektiven Angriff einzelner Stellen zwischen der NiP-Schicht. Der Querschliff zeigt eine bevorzugte Auflösung einzelner Bereiche, was durch eine unterschiedliche Phosphorverteilung der Schicht verursacht werden kann.

Die bevorzugte Auflösung einzelner Bereiche der unpolierten Seite ist in den Interferenzaufnahme nach 100 s Auflösung nicht nachweisbar (Abb. 103 b). Ein bevorzugter Angriff der Wachstumsgrenzen kann durch die Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen der unpolierten Oberfläche aufgezeigt werden. Diese Wachstumsgrenzen können aufgrund der Substratrauheit entstehen und bilden die Riefen des Substrats ab. Diese Wachstumsgrenzen werden bevorzugt aufgelöst. Der Querschliff (Abb. 103 b) der unpolierten Seite zeigt im Vergleich zur polierten Seite (Abb. 103 a) einen stärkeren lokalen Angriff der NiP-Schicht. Ein Spalt zwischen der NiP-Schicht

und dem Substrat ist zu erkennen, was auf eine Unterwanderung der Schicht hindeutet.

Die folgende Abbildung zeigt die Oberfläche und die Querschliffe nach 300 s galvanostatischer Auflösung der polierten und unpolierten Seite.

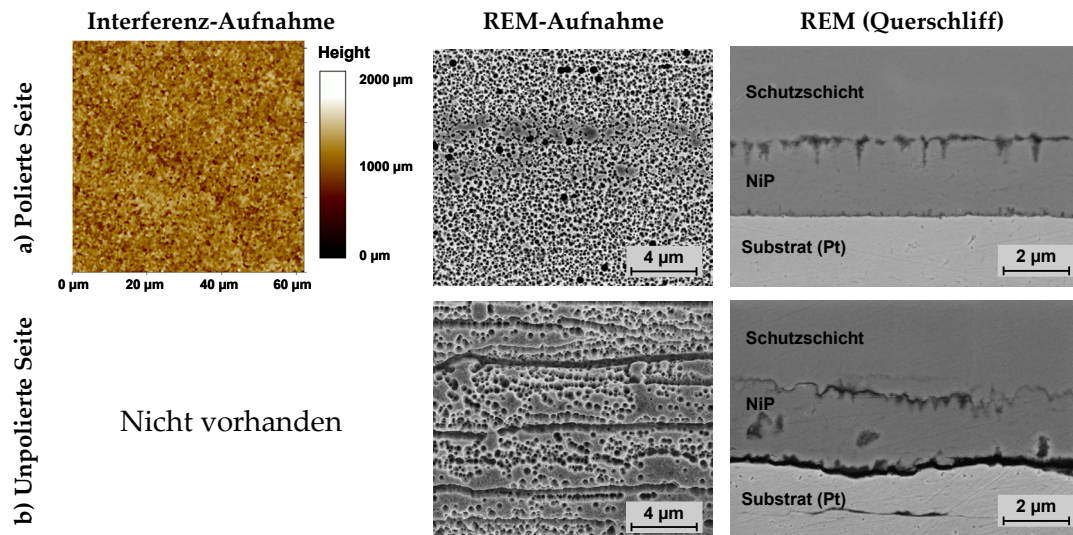


Abb. 104: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Platinprobe. 1200 s NiP beschichteten und 300 s aufgelöst. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und galvanostatische Auflösung im Becherglas. Galvanostatische Auflösung mit 5 A/dm² Stromdichte bei Raumtemperatur im Auflöseelektrolyt 1. Poren sind in der REM-Aufnahme als schwarze Punkte und im Querschliff als schwarze Bereiche zu erkennen.

Die bevorzugte Auflösung der Wachstumsgrenzen ist durch die Interferenzaufnahme der polierten Seite nach 300 s Auflösung nicht erkennbar (Abb. 104 a). Die Schichtrauheit ist im Vergleich zu der Interferenzmikroskopaufnahme nach 100 s Auflösung (vgl. Abb. 103, S. 89) deutlich größer. Die selektiv aufgelösten Bereiche sind in der Rasterelektronenaufnahme sichtbar. Die selektiv aufgelösten Bereiche nach 300 s Auflösung sind im Vergleich zu der Auflösung nach 100 s vergrößert. Die Porengröße der einzeln aufgelösten Bereiche beträgt nach 300 s Auflösung ca. 100-300 nm. Die stärkere Auflösung und die Unterwanderung der Schicht sind im Querschliff ebenfalls dargestellt.

Die Interferenzaufnahme der unpolierten Seite nach 300 s Auflösung konnte nicht aufgezeigt werden (Abb. 104 b). Die NiP-Schicht ist durch die Auflösung nicht mehr vollständig vorhanden, was die Untersuchung durch das Interferenzmikroskop nicht ermöglichte. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in der Abb. 104 b) zeigt die bevorzugte Auflösung der Wachstumsgrenzen. Im Vergleich zu der Auflösung nach 100 s (100 nm) sind die selektiv aufgelösten Bereiche nach 300 s Auflösung größer (ca. 500 nm). Nach 300 s galvanostatischer Auflösung sind die Wachstumsgrenzen vollständig aufgelöst. Der Querschliff in Abb. 104 b) zeigt nach 300 s Auflösung im Vergleich zu der 100 s Auflösung eine stärkere Unterwanderung der NiP-Schicht. Die Zunahme der Porendurchmesser mit zunehmender Auflösungszeit kann dem Anhang 13.16 entnommen werden.

Die Interferenz- und Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zeigen, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen eine bevorzugte Auflösung einzelner Bereiche stattfindet. Wachstumsgrenzen aufgrund erhöhter Substratrauheit oder Knospenswachstums werden bevorzugt aufgelöst. Die Auflösung einzelner kleiner Bereiche

wird mit zunehmender Auflöszeit stärker. Die aufgelösten Poren werden durch eine längere Auflösung größer. Die Schicht wird mit zunehmender Auflöszeit strukturierter, die Schichtrauheit nimmt zu. Bei der Auflösung der rauen Seite konnte ein Ablösen der teilweise aufgelösten Schicht nach 300 s Auflösung beobachtet werden.

8.2 Einfluss der Auflösung auf die Schichtdickenverteilung

Der Einfluss der galvanostatischen Auflösung auf die Schichtdickenmessung wird in diesem Kapitel beschrieben.

Die Auflösung innerhalb der Strömungszelle 3 mit einer Eingangsströmung von 25 ml/min im Auflösungselektrolyten 4 mit pH=3. Die Abb. 105 zeigt das Auflösungspotential in Abhängigkeit von der Auflöszeit.

Die galvanostatische Auflösung wurde nach 25 s bzw. 50 s beendet, um die Schichtdickenverteilung während der Auflösung zu untersuchen. Signifikante Potentialunterschiede konnte nicht aufgezeigt werden.

Die Abb. 106 zeigt die Schichtdickenverteilung der teilweise aufgelösten NiP-Schichten und einer Referenzprobe.

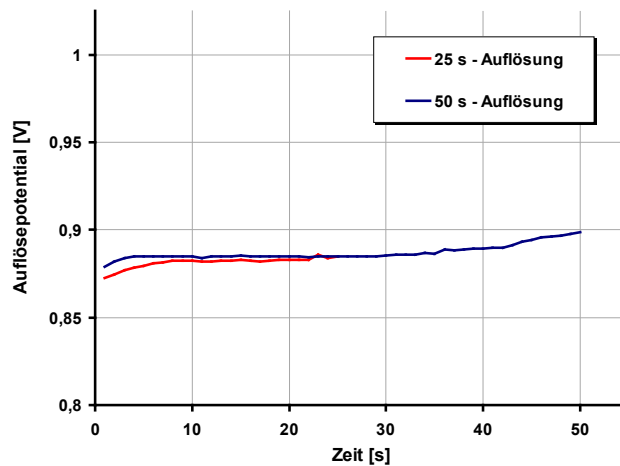


Abb. 105: Auflösungspotential der galvanostatischen Auflösung im Auflösungselektrolyten 4 mit pH=3. 25 s und 50 s Auflösung der autokatalytischen NiP-Schicht mit 0,7 ppm Pb im Becherglas.

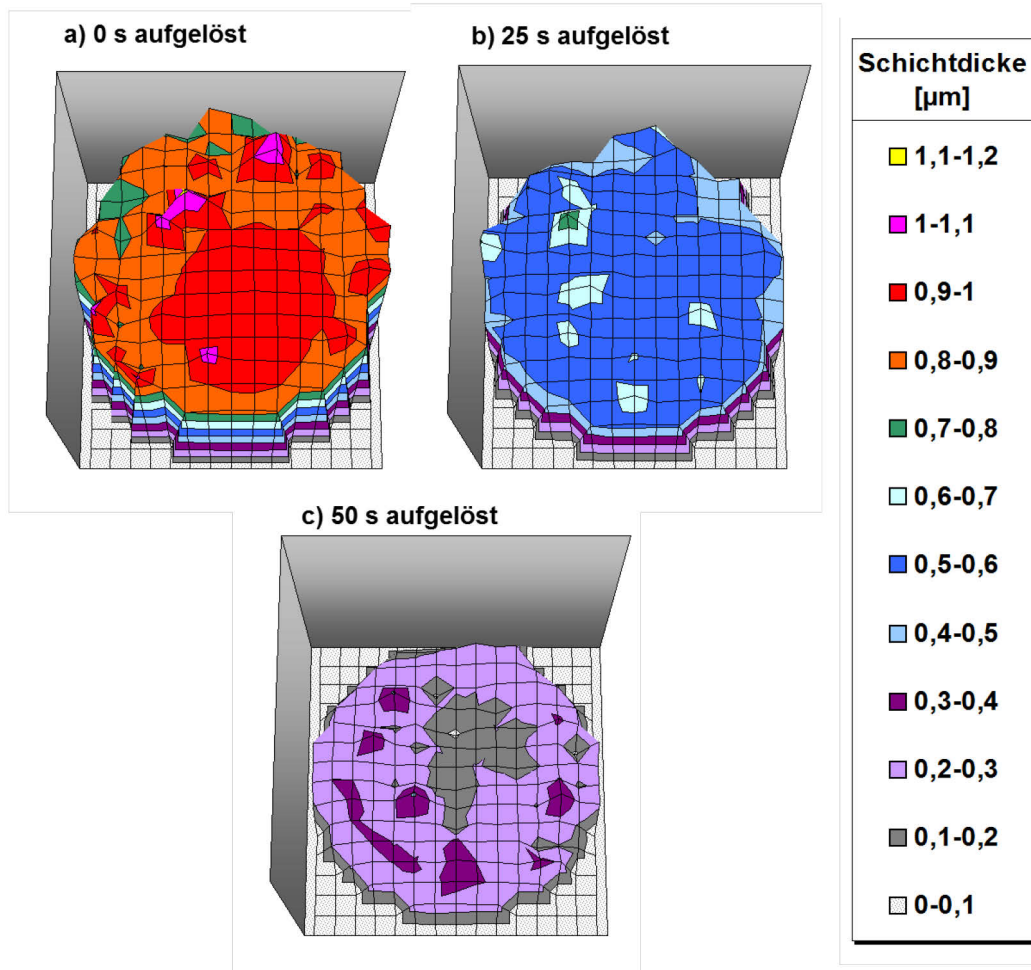


Abb. 106: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit von der Auflösezeit von 0 s (a), 25 s (b) und 50 s (c). Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 300 s autokatalytischer Abscheidung mit 0,7 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 3 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und einer Spalthöhe von 3 mm.

Die Schichtdickenverteilungen in der Abb. 106 zeigen mit zunehmender Auflösezeit eine geringere Schichtdicke. Die bevorzugte Auflösung einzelner Bereiche konnte durch die Schichtdickenmessung mittels XRF nicht aufgezeigt werden. Die Messung der Schichtdicke mittels XRF erfolgt mit einer Messpunktgröße von > 30 μm. Die aufgelösten Bereiche (ca. 400 nm) sind kleiner im Vergleich zu dem Messpunkt der XRF-Messung und können nicht mit dem verwendeten Messgerät dargestellt werden. Eine ungleichmäßigen Stromdichteverteilung und damit die bevorzugte Auflösung einzelner Elektrodenbereiche konnte innerhalb der Strömungszelle 3 nicht beobachtet werden.

Die Tab. 17 zeigt die ermittelten Schichtdicken der XRF- und der QCM-Messungen der Referenzprobe und nach 25 s bzw. 50 s galvanostatischer Auflösung. Mit zunehmender Auflösezeit nimmt die Schichtdicke ab. Die ermittelten XRF-Schichtdicken sind im Vergleich zu den QCM-Schichtdicken größer. Die Abweichung der QCM-Messung und der XRF-Messung sind in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

Tab. 17: Vergleich der Schichtdickenmessung mittels QCM und XRF. NiP-Schichtdicke nach 300 s NiP-beschichtet, 25 s aufgelöst und 50 s aufgelöst.

Auflösezeit [s]	Schichtdicke [μm]	
	XRF	QCM
0	0,88	0,83
25	0,53	0,48
50	0,24	0,11

8.3 Elektrochemische Charakterisierung

8.3.1 Galvanostatische Auflösung

Die galvanostatische Auflösung der zuvor beschichteten Quarzelektrode ermöglicht die Messung der Schichtdickenabnahme und des elektrochemischen Auflösopotentials. Die Abb. 107 zeigt die galvanostatische Auflösung einer 3,7 μm dicken NiP-Schicht. Die Abscheidung erfolgte aus dem Standardelektrolyten mit 0,7 ppm Pb (vgl. Kap. 3.2).

Das Auflösopotential (rot) und die Schichtdicke (blau) sind in Abhängigkeit von der Auflöszeit in Abb. 107 abgebildet. Die Schichtdicke nimmt mit steigender Auflöszeit bis zu einer kritischen Auflöszeit (t_1) von ca. 200 s ab. Nach 200 s ist eine scheinbare Schichtdickenzunahme zu erkennen. Die angezeigte Schichtdicke von $\gg 0 \mu\text{m}$ bleibt bis ca. 480 s konstant. Eine Schichtabscheidung ist innerhalb des Auflösungselektrolyten und einer anodischen Auflösestromdichte nicht zu erwarten. Die Schichtdickenzunahme kann als Artefakt der QCM-Messung angesehen werden. Nach ca. 480 s Auflösung ist ein sprunghafter Abfall der Schichtdicke zu erkennen. Die Auflöszeit bis zur zweiten sprunghaften Schichtdickenänderung wird mit t_2 bezeichnet. Die Schichtdicke fällt bei t_2 auf ca. $-3,7 \mu\text{m}$ ab und steigt in 50 s auf $-3,5 \mu\text{m}$ an. Während der Abscheidung konnte eine Schichtdicke von ca. $3,5 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Die gemessene Schichtdicke nach der Auflöszeit t_3 stimmt mit der abgeschiedenen Schichtdicke überein. Die ermittelte Schichtdicke zwischen t_1 und t_2 kann auf einen Messartefakt zurückgeführt werden. Der dynamische Verlustwiderstand R_m der QCM-Messung übersteigt einen kritischen Wert bei t_1 von $R_{m, \text{krit.}} = \text{ca. } 2000 \Omega$. Der Widerstand bei Auflösbeginn ($t < t_1$) und Ende der Auflösung ($t > t_2$) ist unterhalb des kritischen Widerstands. Der hohe Verlustwiderstand $R_m \approx 2300 \Omega$ während der Auflösung ($t_1 < t < t_2$) kann auf die erhöhte Schichtrauheit und damit auf eine scheinbare Schwingfrequenz f des Quarzes zurückgeführt werden. Wird die Rauheit der Schicht größer, steigt der dynamische Verlustwiderstand R_m an. Eine schwarze Verfärbung der Schicht kann nach 50 s Auflösung beobachtet werden. Diese Verfärbung der NiP-Schicht deutet auf eine Zunahme der Rauheit hin (vgl. Kap. 8.1).

Die Abb. 38 zeigt den Potentialverlauf der NiP-Auflösung. Das Auflösopotential kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Diese beiden Bereiche des Potentials sind

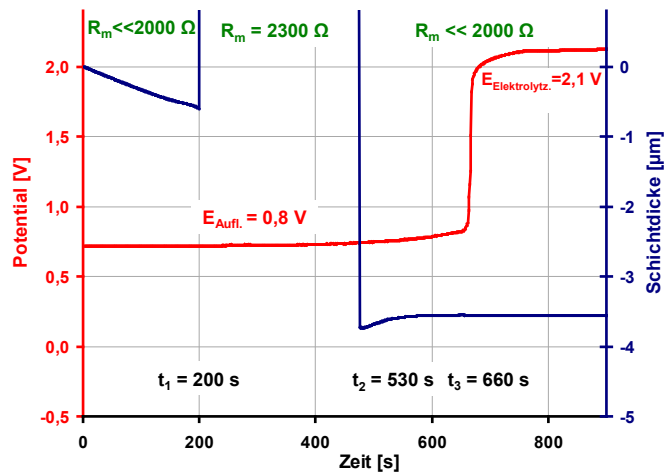


Abb. 107: Verlauf des Auflösopotentials und der Schichtdicke (QCM) der galvanostatischen Auflösung der NiP-Schicht. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidzeit 1200 s. Auflösung im Auflösungselektrolyt 1 mit $4,5 \text{ A/dm}^2$ bei Raumtemperatur.

durch den Potentialsprung bei der Auflöszeit t_3 unterteilt. Das Potential steigt bei t_3 vom Auflösopotential der NiP-Auflösung (0,8 V) auf das Zersetzungspotential des Elektrolyten (2,1 V) an. Der Zeitpunkt t_3 kann als Ende der NiP-Auflösung bezeichnet werden.

Das Ende der elektrochemischen Auflösung ist bei dem Zeitpunkt t_3 erreicht, die Massenänderung ist nach 530 s konstant. Dieser Unterschied zwischen dem elektrochemischen Ende ($t_3 = 660$ s) und dem massensensitiven Ende ($t = 530$ s) der Auflösung kann mit zwei unterschiedlichen Elektrodenbereichen beschrieben werden. Die Platinelektrode kann in einen massensensitiven ($r_{\text{Elektrode}} = 3,25$ mm) und einen elektrochemisch aktiven ($r_{\text{Elektrode}} = 6,5$ mm) Bereich unterteilt werden (vgl. Kap. 3.1). Aufgrund der Unterwanderung der NiP-Schicht während der Auflösung (vgl. Kap. 8.1) kann die Verbindung der massensensitiven Elektrode und der NiP-Schicht nicht mehr vorhanden sein (t_2). Der größere elektrochemische Bereich der Elektrode zeigt nach dem Zeitpunkt t_2 weiterhin Kontakt zur NiP-Schicht. Dies kann damit erklärt werden, dass das Auflösopotential bis zu dem Zeitpunkt t_3 gemessen werden kann.

Die abgeschiedene NiP-Schicht wird galvanostatisch nicht vollständig aufgelöst. Einzelne Teile der schwarzen NiP-Schicht können im Auflösungselektrolyten nach der Auflösung beobachtet werden. Dies konnte ebenfalls durch die Untersuchung der Auflösung auf dem Platinblech aufgezeigt werden (vgl. Kap. 8.1).

Die Abb. 108 zeigt die galvanostatische Auflösung einer NiP-Schicht mit einer Schichtdicke von ca. $-1,1 \mu\text{m}$ im Auflösungselektrolyt 4. Die NiP-Abscheidung erfolgte im Standardelektrolyten mit 0,7 ppm Pb (vgl. Kap. 3.2). Der Vergleich zwischen der galvanostatischen Auflösung einer hochphosphorhaltigen NiP-Schicht mit einer Schichtdicke von $3,7 \mu\text{m}$ (Abb. 107) und mit $-1,1 \mu\text{m}$ (Abb. 108) zeigen einen unterschiedlichen Schichtdickenverlauf. Durch die geringere Schichtdicke der NiP-Schicht in Abb. 108 fällt die Schichtdicke mit zunehmender Auflösung linear ab. Das Ende der linearen Auflösung ist nach 240 s (t_2) erreicht. Die spontanen Schichtdickenänderungen zwischen t_1 und t_2 konnte nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 107, S. 93).

Eine positive Schichtdicke und der dynamische Verlustwiderstand von $R_m = 2300 \Omega$ wurde bei der Auflösung der dünneren NiP-Schicht (Abb. 108) nicht erreicht. Dies kann auf eine geringere Schichttrauhigkeit durch die geringere Schichtdicke erklärt werden. Eine größere Schichtdicke erlaubt tiefere Poren, in denen der Elektrolyt mit schwingt wird und die Frequenzmessung somit erschwert. Das Auflösopotential wird nicht durch die Schichtdicke der NiP-Schicht beeinflusst. Das Auflösopotential

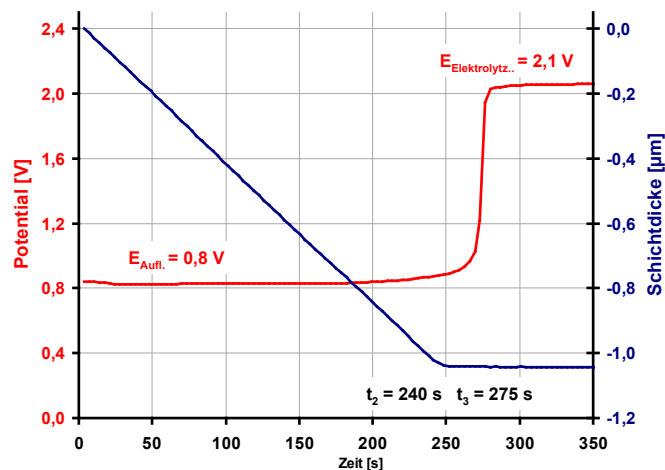


Abb. 108: Verlauf des Auflösopotentials und der Schichtdicke (QCM) der galvanostatischen Auflösung der NiP-Schicht. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit ca. 300 s. Auflösung im Auflösungselektrolyt 1 mit $4,5 \text{ A/dm}^2$ bei Raumtemperatur.

der NiP-Schicht (0,8 V) und das Elektrolytzersetzungspotential (2,1 V) ist bei der Auflösung einer 1,1 μm NiP-Schicht und einer 3,7 μm NiP-Schicht gleich. Der Zeitpunkt t_3 des Potentialsprungs ist von der Schichtdicke abhängig. Bei einer geringeren Schichtdicke im Vergleich zu einer höheren Schichtdicke kann das Ende der Massenauflösung und des Potentialsprungs bei t_3 nach kürzerer Zeit aufgezeigt werden.

8.3.1.1 Einfluss der Auflösetemperatur

Der Einfluss der Temperatur auf das galvanostatische Auflöseverhalten wurde im Bechergalas untersucht. Die Abscheidung erfolgte im Standardelektrolyten mit 0,7 ppm Pb (vgl. Kap. 3.2) bei 85 °C. Die Auflösetemperatur wurde zwischen 25-85 °C im Auflöseelektrolyten 4 variiert. Das Auflösepotential und die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Auflöszeit zeigt die Abb. 109.

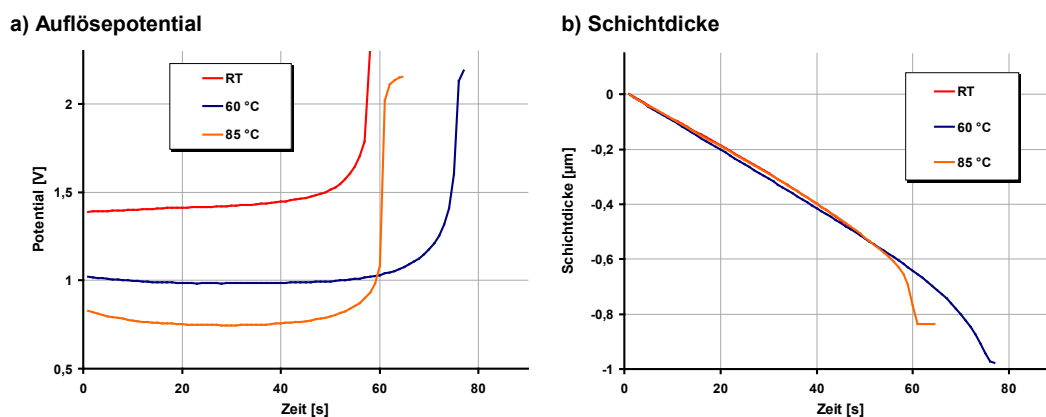


Abb. 109: Verlauf des Auflösepentials (a) und der Schichtdicke (QCM) (b) der galvanostatischen Auflösung der NiP-Schicht in Abhängigkeit von der Auflösetemperatur. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit 300 s. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit 4,5 A/dm² bei Raumtemperatur, 60 °C und 85 °C.

Das Auflösepotential wird durch die unterschiedliche Temperatur während der Auflösung beeinflusst (Abb. 109 a). Der Einfluss der Temperatur auf die Referenzelektrode (vgl. Kap. 3.1) wurde in der Darstellung in Abb. 109 berücksichtigt. Das gemessene Potential verschiebt sich durch den Temperatureinfluss der Referenzelektrode um ca. 49 mV bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 85 °C (vgl. Kap. 3.1). Die Potentiale beziehen sich auf die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (3 M KCl) bei Raumtemperatur (298 K).

Bei Raumtemperatur verhält sich die NiP-Schicht im Vergleich zu höheren Auflösetemperaturen edler und weist ein Auflösepotential von 1,42 V auf (Abb. 109). Der Verlauf des Auflösepentials zeigt einen leichten Anstieg des Potentials mit zunehmender Auflöszeit. Nach ca. 55 s steigt das Potential auf das Potential der Elektrolytzersetzung. Die NiP-Schicht ist nach 55 s vollständig aufgelöst. Bei einer Auflösetemperatur von 60 °C fällt das Auflösepotential auf 0,98 V ab. Der Verlauf des Potentials bei 60 °C Auflösetemperatur zeigt bei Auflösbeginn (0-20 s) einen geringen Abfall des Potentials von 1,02 V auf 0,99 V. Das Potential steigt nach 40 s bis 60 s leicht an, bevor nach ca. 70 s das Potential auf das Elektrolytzersetzungspotential ansteigt. Die NiP-Schicht ist nach 70 s vollständig aufgelöst. Durch die Auflösung bei 85 °C wird das geringste Auflösepotential im Vergleich zu der Auflösung bei geringeren Temperaturen beobachtet. Das Auflösepotential fällt bei Auflösbeginn

(0-30 s) von 0,83 V auf 0,75 V ab. Zwischen 35 s und 50 s ist ein leichter Anstieg des Potentials zu erkennen, bevor nach 60 s das Zersetzungspotential des Elektrolyten erreicht ist.

Das Auflösepotential nimmt mit zunehmender Auflösetemperatur ab (Abb. 109). Die Abnahme des Auflösepotentials mit zunehmender Auflösetemperatur beträgt ca. 10 mV/°C. Die Darstellung der Schichtdicken in Abhängigkeit von der Auflöszeit ist in Abb. 109 b) dargestellt. Durch die unterschiedliche Auflösetemperatur konnten keine signifikanten Unterschiede des Schichtdickeverlaufs dargestellt werden.

8.3.1.2 Einfluss der Auflösestromdichte

Die Abb. 110 zeigt den Verlauf des Auflösepotentials und der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Auflösestromdichte. Die galvanostatische Auflösung erfolgt jeweils bei 5, 10 und 15 A/dm² im Auflöseelektrolyt 3.

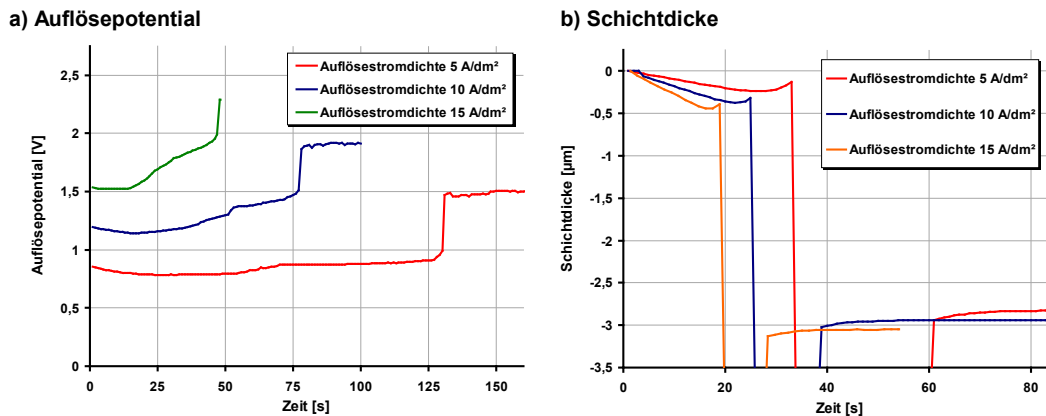


Abb. 110: Verlauf des Auflösepotentials (a) und der Schichtdicke (QCM) (b) der galvanostatischen Auflösung der NiP-Schicht in Abhängigkeit von der Auflösestromdichte. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit 1200 s. Auflösung im Auflöseelektrolyten 3 bei 85 °C mit 4,5 A/dm², 10 A/dm² und 15 A/dm².

Die höhere Auflösestromdichte führt zu einem höheren Auflösepotential (Abb. 110 a). Eine Auflösestromdichte von 5 A/dm² führt zu einem Auflösepotential von 0,78 V. Die Elektrolytzersetzung erfolgt nach ca. 130 s bei einem Potential von ca. 1,48 V. Das Auflösepotential der NiP-Schicht steigt durch eine Auflösestromdichte von 10 A/dm auf 1,14 V. Die Auflösung der NiP-Schicht ist nach 75 s beendet und das Auflösepotential steigt sprunghaft auf 1,91 V an. Die Auflösestromdichte von 15 A/dm² führt zu einem Auflösepotential 1,52 V. Die Auflösung der NiP-Schicht ist nach 47 s beendet und das Potential steigt sprunghaft an.

Eine höhere Auflösestromdichte führt zu einer höheren Auflösegeschwindigkeit (Abb. 110 b). Die schnellere Auflösung kann durch den steileren Verlauf der Schichtdicke und den Zeitpunkt des sprunghaften Potentialanstiegs zum Zersetzungspotential (Abb. 110 a) dargestellt werden. Voraussetzung für diesen Zusammenhang ist eine gleich bleibende Auflösereaktion. Nebenreaktionen wie beispielsweise die Sauerstoffbildung können die Stromausbeute der Auflösung verändern. Mit zunehmender Auflösestromdichte wird die Schicht schneller aufgelöst und ein höheres Auflösepotential wird gemessen. Durch die höhere Stromdichte verändert sich zudem der Ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten (IR-Drop). Der Ohmsche

Spannungsabfall zeigt eine lineare Abhängigkeit des Elektrolytwiderstandes von der Stromdichte.

8.3.1.3 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Abb. 111 zeigt den Einfluss des Versuchsaufbaus auf das Auflösepotential und auf den Schichtdickenverlauf während der galvanostatischen Auflösung. Die Auflösung erfolgte im Becherglas und in der Strömungszelle 3 in Auflöseelektrolyt 4.

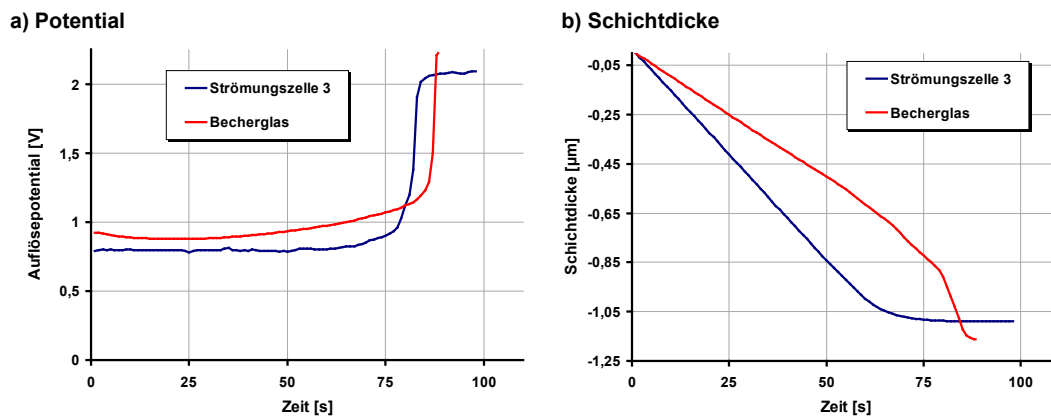


Abb. 111: Verlauf des Auflösepotentials (a) und der Schichtdicke (QCM) (b) der galvanostatischen Auflösung der NiP-Schicht in Abhängigkeit von dem verwendeten Versuchsaufbau. Beschichtung im Standard-elektrolyten, Abscheidezeit 300 s. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH=3 bei 85 °C mit 4,5 A/dm² im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 3.

Das Auflösepotential ist durch die Verwendung der Strömungszelle 3 verschoben. Die Abb. 111 a) zeigt den Verlauf der Auflösepotentiale innerhalb der Strömungszelle 3 und im Becherglas. Das Potential bei der Auflösung im Becherglas ist im Vergleich zur Auflösung innerhalb der Strömungszelle 3 um 80 mV anodischer. Die Potentialverschiebung kann mit einer geringeren Konzentrationsüberspannung innerhalb der Strömungszelle 3 erklärt werden. Die Konzentrationsüberspannung ist aufgrund der stärkeren Anströmung in der Strömungszelle geringer.

Der Schichtdickenverlauf zeigt die Abb. 111 b) für die galvanostatische Auflösung im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 3. Die Auflöserate innerhalb der Strömungszelle 3 ist im Vergleich zu der Auflösung im Becherglas größer. Die schnellere Auflösung innerhalb der Strömungszelle 3 kann mit einer stärkeren Anströmung (vgl. Kap. 4.4) erklärt werden. Durch die stärkere Anströmung können die Reaktionspartner schneller an der Oberfläche an- und abtransportiert werden. Die schnellere Massenabnahme innerhalb der Strömungszelle belegt die geringere Konzentrationsüberspannung aufgrund der stärkeren Anströmung innerhalb der Strömungszelle 3.

8.3.2 Galvanodynamische Auflösung

Bei der galvanodynamischen Auflösung wird die Stromdichte variiert und das resultierende Potential gemessen. Die Stromdichte wird ausgehend vom Startpunkt (0 A/dm^2) linear gesteigert. Die Veränderung der Stromdichte erfolgt mit einer Scanrate von $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/s}$. Neben dem Potential kann die Schichtdicke durch die Verwendung der Quarzmikrowaage bestimmt werden.

Die Abb. 112 zeigt eine galvanodynamische Auflösung der NiP-Schicht mit ca. 11 Gew.-% P. Das Auflösepotential steigt zwischen 0 A/dm^2 und $j_1 = 1 \text{ A/dm}^2$ mit zunehmender Stromdichte stark an. Im Stromdichtebereich zwischen 1 A/dm^2 und $j_2 = 6,5 \text{ A/dm}^2$ steigt das Auflösepotential linear an. Bei einer Stromdichte von $j > j_2$ steigt das Potential sprunghaft an, die Messung wurde bei $E_{\text{max.}} = 1,8 \text{ V}$ gestoppt. Die NiP-Auflösung ist ab diesem Potential abgeschlossen und die Elektrolytzersetzung setzt ein.

Die Stromdichte j_2 zeigt eine Abhängigkeit von der zuvor abgechiedenen NiP-Schichtdicke. In Abb. 113 ist die Auflösung von zwei NiP-Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke dargestellt. Durch eine höhere Schichtdicke, kann der Abstand zwischen j_1 und j_2 gesteigert werden (Abb. 113). Zudem steht eine höhere Metallmenge für die Auflösung zur Verfügung. Die Elektrolytzersetzung an der inerten Platinelektrode tritt aufgrund der höheren Schichtdicke bei der höheren Stromdichte j_{2B} ein. Der sprunghafte Potentialanstieg erfolgt bei höheren Stromdichten. Der Potentialverlauf der NiP-Auflösung wird durch die unterschiedliche Schichtdicke nicht beeinflusst.

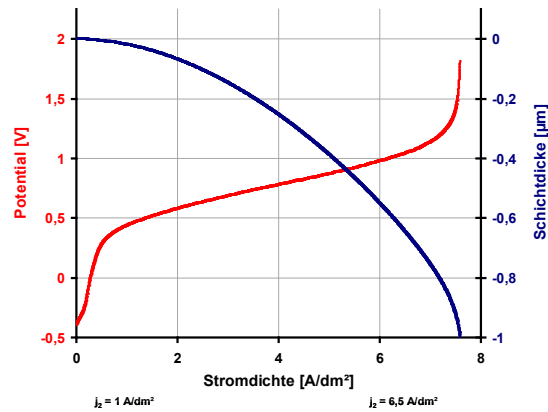


Abb. 112: Verlauf des Auflösepotentials und der Schichtdicke (QCM) der galvanodynamischen Auflösung der NiP-Schicht. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit 300 s. Auflösung im Auflösungselektrolyten 4 mit $\text{pH}=3$ und bei 85°C mit $4,5 \text{ A/dm}^2$ im Becherglas mit einem Stromanstieg von $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/s}$.

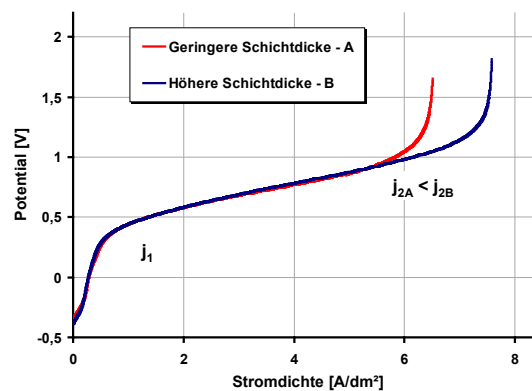


Abb. 113: Verlauf des Auflösepotentials und der Schichtdicke der galvanodynamischen Auflösung der NiP-Schicht mit unterschiedlicher Schichtdicke. Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit 300 bzw. 400 s. Auflösung im Auflösungselektrolyten 4 mit $\text{pH}=3$ und bei 85°C mit $4,5 \text{ A/dm}^2$ im Becherglas mit einem Stromanstieg von $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/s}$.

8.3.2.1 Einfluss der Startstromdichte der galvanodynamischen Auflösung

Die Startstromdichte der galvanodynamischen Auflösung wurde variiert. Die Stromdichte wurde ausgehend von 0 A/dm² und 1,8 A/dm² mit einer Scanrate von 1·10⁻³ A/s variiert. Die Abb. 114 zeigt das Auflösepotential und die Auflöserate in Abhängigkeit von der Stromdichte.

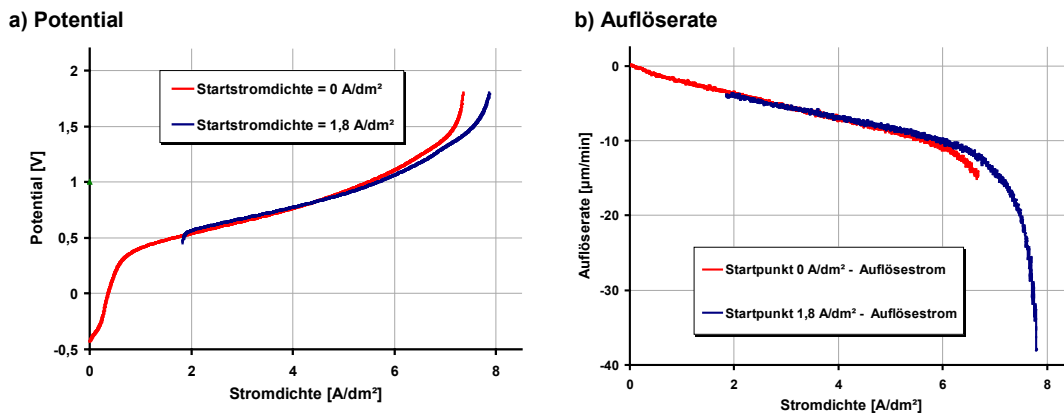


Abb. 114: Verlauf des Auflösepotentials und der Auflöserate (QCM) der galvanodynamischen Auflösung der NiP-Schicht mit unterschiedlicher Startstromdichte 0 A/dm² und 1,8 A/dm². Beschichtung im Standardelektrolyten, Abscheidezeit 300 s. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH=3 und bei 85 °C mit 4,5 A/dm² im Becherglas mit einem Stromanstieg von 1·10⁻³ A/s.

Die Startstromdichte der galvanodynamischen Auflösung von 0 A/dm² und 1,8 A/dm² zeigt keinen signifikanten Einfluss der Stromdichte-Potentialkurve in Abb. 114 a). Das Potential nimmt mit zunehmender Stromdichte zu, der Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve wird nicht durch die beiden unterschiedlichen Startstromdichten beeinflusst.

Zwischen 0 A/dm² und 1,8 A/dm² der Auflösung wird eine Schichtdicke von ca. 50 nm aufgelöst. Durch den Startpunkt der galvanodynamischen Auflösung bei $j_{\text{start}2}$ ist noch keine Schichtauflösung zuvor erfolgt. Das Auflösepotential ist nicht vom Fortschritt der Auflösung abhängig. Ein Einfluss des Fortschritts der Auflösung auf das Auflösepotential würde zur Veränderung des Verlaufs der Auflössekurve mit Startpunkt bei j_2 führen (Abb. 114). Die Ergebnisse liegen im Bereich der Messunsicherheit.

Die Abb. 114 b) zeigt die Auflöserate in Abhängigkeit von der Stromdichte der Auflösung mit unterschiedlichen Startstromdichten. Die Auflöserate der NiP-Schicht wird nicht durch den Startpunkt der galvanodynamischen Auflösung beeinflusst. Der identische Verlauf der Auflöserate und des Potentialverlaufs der beiden Versuche zeigen, dass der Fortschritt der Auflösung nicht das Auflösepotential und die Auflöserate beeinflusst. Der Fortschritt der Auflösung beeinflusst nicht das gemessene Potential in dem untersuchten Stromdichtebereich.

8.3.2.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Die Abb. 115 zeigt das Potential und die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die galvanodynamische Auflösung erfolgte im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 3.

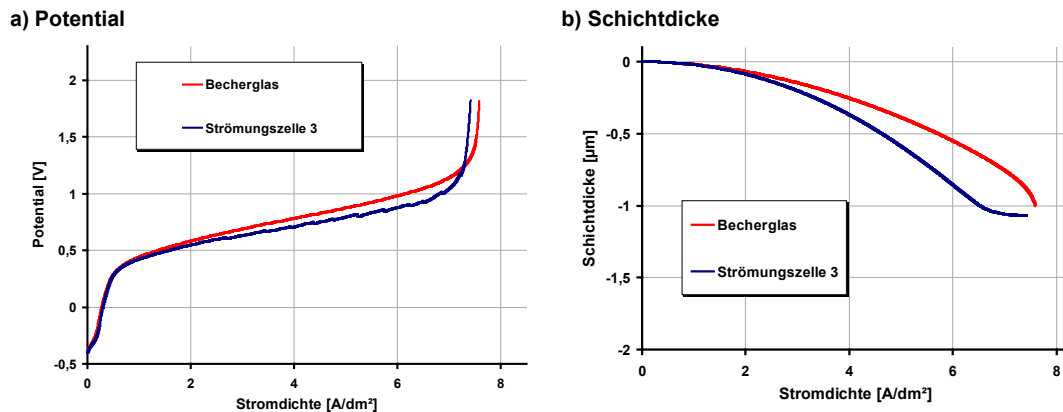


Abb. 115: Verlauf des Auflösepentials (a) und der Schichtdicke (QCM) (b) der galvanodynamischen Auflösung der NiP-Schicht im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 3. Beschichtung im Standard-elektrolyten, Abscheidezeit 300 s. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH=3 und bei 85 °C mit 4,5 A/dm² im Becherglas mit einem Stromanstieg von $1 \cdot 10^3$ A/s.

Das Auflösepotential wird durch den verwendeten Versuchsaufbau beeinflusst (Abb. 115 a). Das Auflösepotential steigt mit zunehmender Stromdichte unterschiedlich stark an. Innerhalb der Strömungszelle ist ein geringer Potentialanstieg im Vergleich zu der Auflösung im Becherglas zu erkennen. Die Potentialdifferenz wird mit zunehmender Stromdichte größer. Eine stärkere Anströmung der Elektrode innerhalb der Strömungszelle führt zu einer geringeren Konzentrationsüberspannung, das Auflösepotential steigt weniger stark an. Dieser Zusammenhang zwischen der Anströmung und dem Auflösepotential konnte bereits bei der galvanostatischen Auflösung aufgezeigt werden (vgl. Kap. 8.3.1.3).

Der Verlauf der Schichtdicke wird durch den Versuchsaufbau beeinflusst (Abb. 115 b). Durch die Verwendung der Strömungszelle 3 kann eine größere Schichtdickenabnahme bei gleicher Stromdichte im Vergleich zu der Auflösung im Becherglas beobachtet werden. Die bevorzugte Auflösung in der Strömungszelle 3 kann die stärkere Anströmung erklären.

8.4 Zusammenfassung

Die Auflösung einzelner Bereiche der NiP-Schicht wird im Auflöseelektrolyten 1 beobachtet. Der Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen (Auflösetemperatur, Auflösestromdichte, Strömungsgeschwindigkeit) wurde charakterisiert und aufgezeigt. Die Charakterisierung dieses Einflusses ist für eine Untersuchung der Auflösung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, der Bleikonzentration und der Thioharnstoffkonzentration nötig.

9 Einfluss der Bleikonzentration

Der Einsatz von Blei als Stabilisator und die zunehmende Inhibierung mit steigender Bleikonzentration der Abscheidung ist in der Literatur diskutiert (vgl. Kap. 2.2.4.2). Der Einfluss der Bleikonzentration auf die Schichtdickenverteilung wird in Kap. 9.1 beschrieben. Der Einfluss der einzelnen Versuchsaufbauten auf die Konzentrationsabhängigkeit und die Auflösung der NiP-Schicht mit unterschiedlicher Bleikonzentration wird in Kap. 9.6 charakterisiert.

9.1 Schichtdickenverteilung

Die Abb. 116 zeigt die Schichtdickenverteilung der Quarzelektrode für unterschiedliche Bleikonzentration. Die Bleikonzentration wird im Elektrolyten zwischen 0,7 ppm bis 12,25 ppm gesteigert, die Abscheidung erfolgt innerhalb der Strömungszelle 2.1.

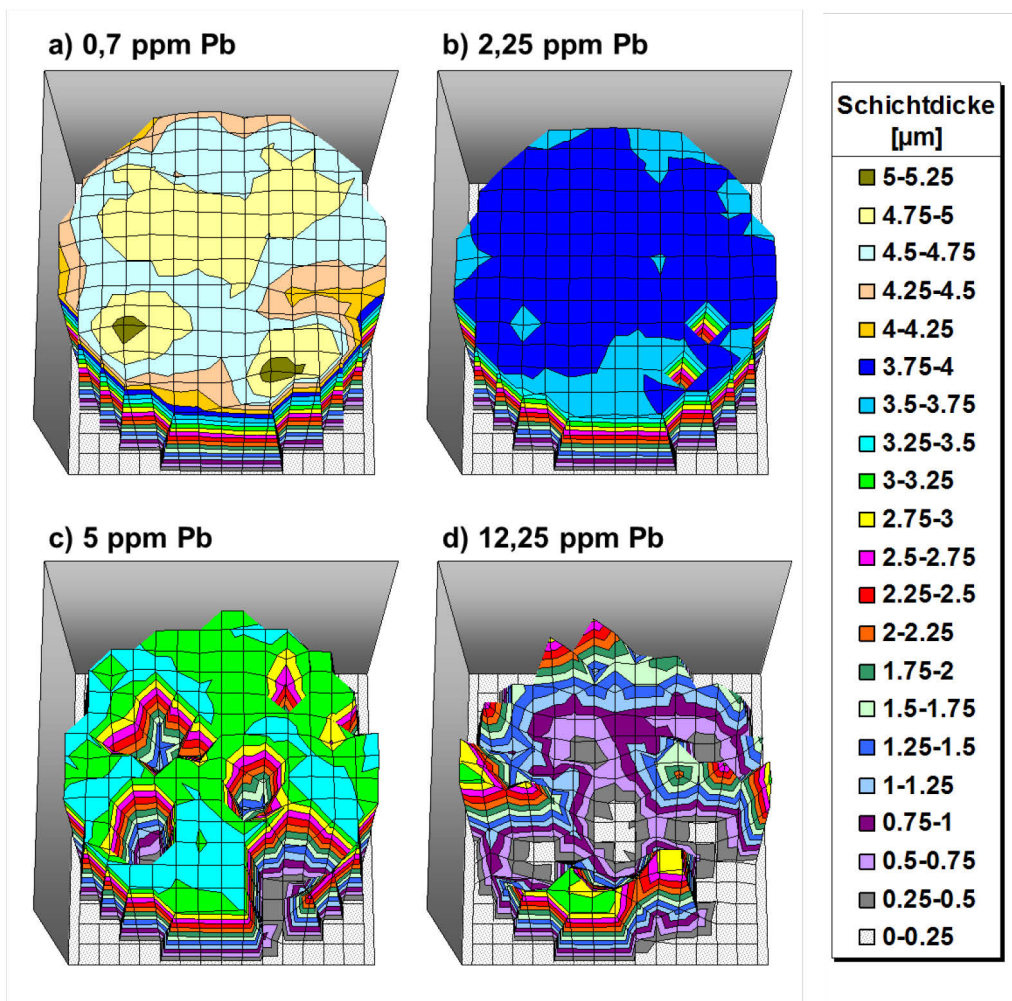


Abb. 116: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit von der Bleikonzentration von 0,7-12,5 ppm Pb. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 1200 s autokatalytischer Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.1 mit 50 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 2 mm Spalthöhe.

Die Abb. 116 zeigt die Schichtdickenverteilung der NiP-Abscheidung für vier unterschiedliche Bleikonzentrationen. Die starke Inhibierung einzelner Bereiche zeigt die Schichtdickenverteilung der Schwingquarzelektroden mit zunehmender Bleikonzentration. Die bevorzugte Anströmung der Randbereiche innerhalb der Strömungszelle 2.1 wird durch die numerische Simulation in Kap. 4.2 bestätigt. Diese stärkere Anströmung in den Randbereichen der Elektrode führt zu einer stärkeren Inhibierung. Die Abb. 116 a) zeigt die Schichtdickenverteilung für die Abscheidung mit 0,7 ppm Pb. Die Schichtdicke in den Randbereichen ist im Vergleich zu der Elektrodenmitte geringer. Die mittlere Schichtdicke in der Elektrodenmitte von 4,5 μm fällt im Randbereich auf eine Dicke von ca. 3,75 μm ab. Die Abb. 116 b) zeigt den Schichtdickenverlauf mit 2,25 ppm Blei. Die mittlere Schichtdicke in der Quarzmitte ist 3,75 μm , im Randbereich sind einzelne Bereiche mit einer Schichtdicke von 3,5 μm zu beobachten. Neben der einheitlichen Schichtdickenverteilung sind zwei einzelne Messpunkte mit einer Schichtdicke von ca. 0,8 μm dargestellt. Diese beiden Punkte zeigen eine lokale Inhibierung der Schichtabscheidung. Die Abb. 116 c) zeigt die Schichtdickenverteilung der Abscheidung mit 5 ppm Pb. Im Vergleich zur Bleikonzentration von 2,25 ppm (Abb. 116 b) sind mehrere und größere Bereiche der NiP-Schicht mit geringer Schichtdicke zu erkennen. Die maximale Schichtdicke ist mit einer Bleikonzentration von 5 ppm ca. 3,25 μm . Die Schichtdicke der Bereiche mit starker Inhibierung weist eine Schichtdicke von ca. 0,4-0,6 μm im Porenboden auf. Diese Schichtdicke zeigt, dass die autokatalytische Abscheidung lokal nicht vollständig inhibiert wird. Durch die vollständige Inhibierung der autokatalytischen Schichtabscheidung wäre die Schichtdicke durch die galvanische Abscheidung auf ca. 0,2 μm begrenzt. Die stärkere Inhibierung ist in den Randbereichen aufgrund der Strömungsbedingungen mit 5 ppm Pb nicht nachweisbar. Die Abb. 116 d) zeigt die Schichtdickenverteilung mit 12,25 ppm Pb. Die NiP-Schicht ist nur an einzelnen Bereichen der Quarzelektrode zu beobachten. Die NiP-Abscheidung ist an einzelnen Stellen vollständig inhibiert, die Schichtdicke variiert zwischen 0-0,2 μm . Die NiP-Schicht ist im Randbereich größer im Vergleich zur Elektrodenmitte. Die größere Schichtdicke im Randbereich ist durch die geringere Strömungsgeschwindigkeit zu erklären.

Die Abb. 117 zeigt die Schichtdickenverteilung der autokatalytischen Abscheidung im Becherglas mit 3 ppm Pb. Die Schichtdickenverteilung der NiP-Abscheidung im Becherglas ermöglicht den Vergleich zu der Schichtdickenverteilung der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 (vgl. Abb. 116). Die Schichtdicke der autokatalytischen Abscheidung im Becherglas liegt zwischen 0,5-0,6 μm . Die Abweichung einzelner Messpunkte wird durch undefinierte Strömungsbedingungen innerhalb des Becherglases erklärt. Die starke Inhibierung der Abscheidung einzelner Bereiche im

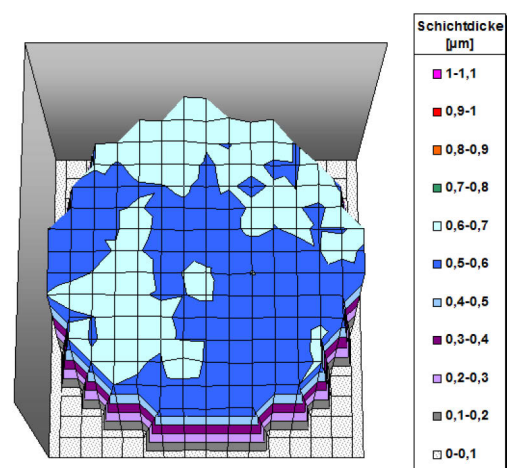


Abb. 117: Schichtdickenverteilung (XRF) der NiP-Schicht. Abscheidung im Becherglas. 10 s galvanostatische NiP-Abscheidung und 300 s autokatalytische Abscheidung mit 3 ppm Pb.

Becherglas wird im Vergleich zu der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 (vgl. Abb. 116, S. 101) nicht beobachtet. Die geringen Schichtdicken einzelner Messpunkte während der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 deuten auf lokale Strömungsunterschiede hin. Im Becherglas sind keine Strömungsunterschiede im Bereich einzelner Messpunkte zu erwarten da keine gerichtete Strömung auf die Elektrode trifft.

9.2 Einfluss Bleikonzentration im Becherglas

Der Einfluss der Bleikonzentration auf die mittlere Abscheiderate und das Abscheidopotential wird in diesem Kapitel untersucht. Die Schichtdicke wird mittels Quarzmikrowaage im Becherglas der Strömungszelle 2.2 und 3 bestimmt.

Die Aktivierung erfolgt durch die galvanostatische NiP-Abscheidung. In Kap. 7.4 wird der Einfluss der Palladiumaktivierung dargestellt. Die Abb. 118 zeigt den Einfluss der Bleikonzentration auf die mittlere Abscheiderate, der Verlauf der Abscheiderate und das Abscheidopotential im Becherglas.

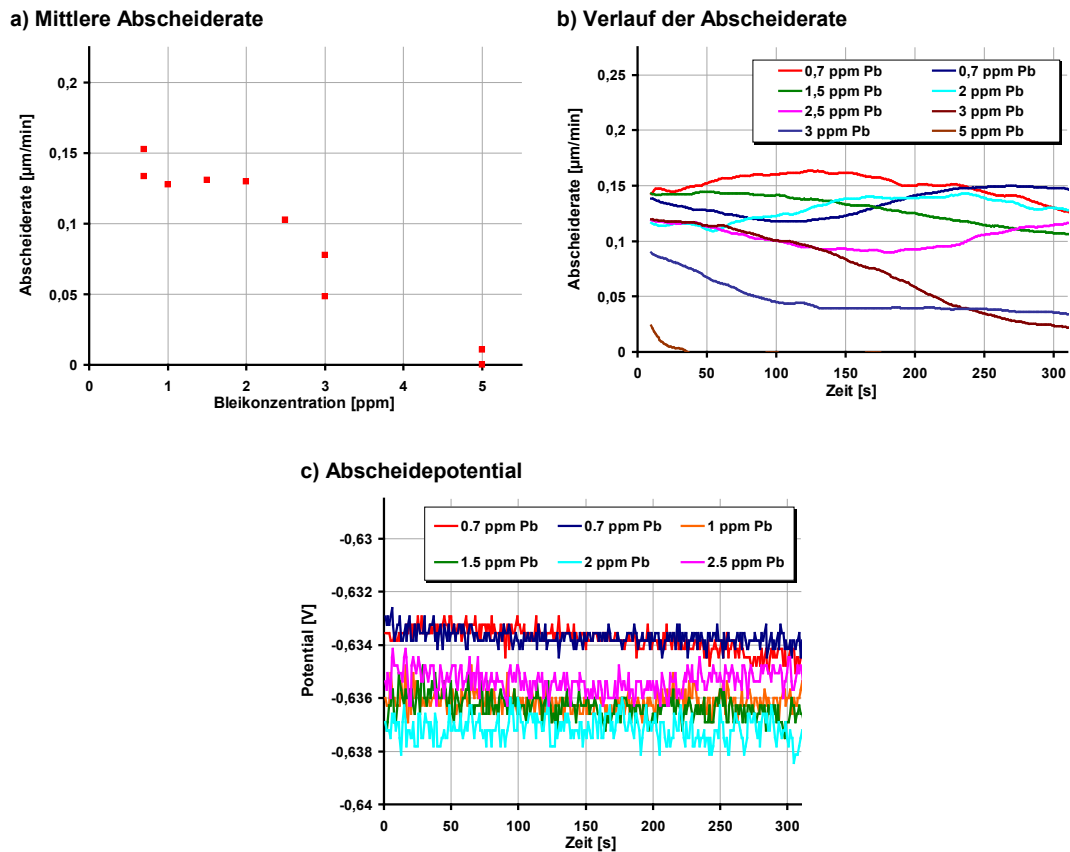


Abb. 118: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidopotentials (c) der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-5 ppm Pb). 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas.

Die Abb. 118 a) zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten ab. Die Abscheiderate von $0,15 \mu\text{m}/\text{min}$ mit $0,7 \text{ ppm Pb}$ sinkt mit zunehmender Bleikonzentration ab. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung wird bei der Bleikonzentration von 5 ppm Pb beobachtet. Diese Bleikonzentration kann als kritische Bleikonzentration bezeichnet werden. Die Abhängigkeit von der Abscheiderate von der Bleikonzentration ist linear, die Abweichungen sind auf undefinierte Strömungsbedingungen und Temperaturschwankungen (vgl. Kap. 7.1) zurückzuführen. Die Strömungsbedingungen im Becherglas sind aufgrund des Quarzeinbaus und des Rührens mittels Magnetrührer undefiniert. Die Abb. 118 b) zeigt den Verlauf der Abscheiderate der autokatalytischen Abscheidung. Die Abscheiderate variiert aufgrund von Temperaturschwankungen (vgl. Kap. 7.1). Der Verlauf der Abscheiderate mit einer Bleikonzentration von 3 ppm kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Die Abscheiderate nimmt nach einer kritischen Zeit $t_{\text{krit.}}$ stark ab. Die Schichtabscheidung ab $t_{\text{krit.}}$

wird stärker inhibiert. Die beiden Abscheidungen mit 3 ppm zeigen eine kritische Zeit $t_{\text{krit.}} = 30 \text{ s}$ und $t_{\text{krit.}} = 120 \text{ s}$. Die Abscheidung mit 5 ppm weist eine Abscheidung in den ersten 40 s auf, danach ist die Abscheidung vollständig inhibiert. Die Abb. 118 c) zeigt den Potentialverlauf der autokatalytischen Abscheidung. Das Abscheidepotential variiert um ca. $\pm 2 \text{ mV}$. Eine Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Bereich von $0,7\text{-}2,5 \text{ ppm}$ wird nicht beobachtet. Die Abb. 119 zeigt den Verlauf des Abscheidepotentials für $0,7\text{-}5 \text{ ppm Pb}$. Das Abscheidepotential ist bei der Abscheidung mit 5 ppm Pb in den ersten 40 s mit dem Abscheidepotential der anderen Abscheidung vergleichbar (vgl. Abb. 118 c), S. 103). Nach 40 s steigt das Potential sprunghaft auf ca. $-0,4 \text{ V}$ an. Die Abscheidung wird ab diesem Zeitpunkt vollständig inhibiert (vgl. Abb. 119).

Die Abb. 120 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration der autokatalytischen Abscheidung der palladiumaktivierten Quarzelektroden. Der Verlauf der Abscheiderate und die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration sind dargestellt.

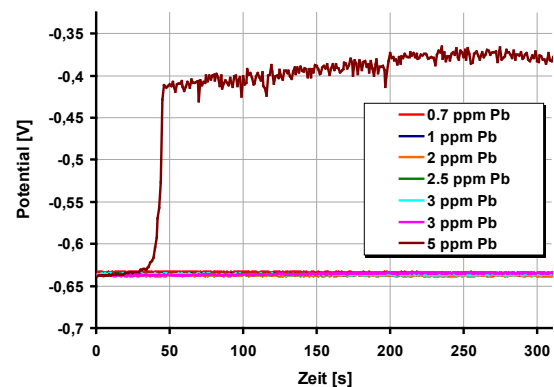


Abb. 119: Verlauf des Abscheidepotentials der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration ($0,7\text{-}5 \text{ ppm Pb}$). 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas.

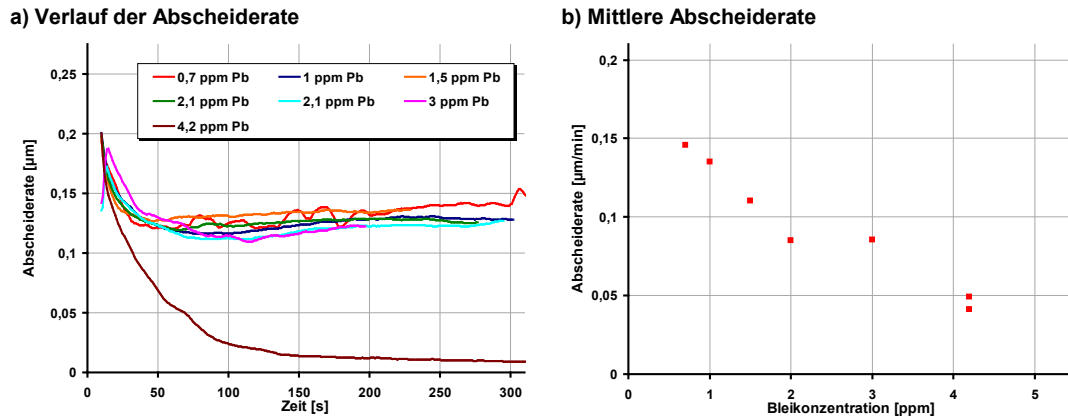


Abb. 120: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a) und mittlere Abscheiderate (QCM) (b) der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-5 ppm Pb). Palladiumaktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas.

Die Abscheiderate ist bei Abscheidebeginn im Vergleich zu der mittleren Abscheiderate größer. Die Abscheiderate fällt von 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf ca. 0,13 $\mu\text{m}/\text{min}$ ab. Eine konstante Abscheiderate ist nach 50 s autokatalytischer Abscheidung zu beobachten. Mit 4,2 ppm Pb fällt die Abscheiderate zwischen 0-100 s stark ab. Die Abscheiderate nach 100 s ist 0,012 $\mu\text{m}/\text{min}$. Die Abscheidung wird stark inhibiert. Die erhöhte Abscheiderate bei Abscheidebeginn wird in Kap. 7.4 beschrieben. Die Abscheiderate nimmt mit steigender Bleikonzentration ab (Abb. 120 b).

Die Abb. 121 zeigt den Verlauf der mittleren Abscheiderate der palladiumaktivierten Elektrode und der galvanostatisch aktivierten Elektrode. Die Darstellung erlaubt den Vergleich der beiden unterschiedlichen Aktivierungen. Die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Bleikonzentration wird nicht von der Aktivierung beeinflusst. Die zunehmende Inhibierung der Abscheiderate ist mit der galvanostatischen und mit der palladiumaktivierten Elektrode gleich. Die kritische Bleikonzentration der beiden unterschiedlich aktivierten Elektroden ist im Becherglas ca. 5 ppm.

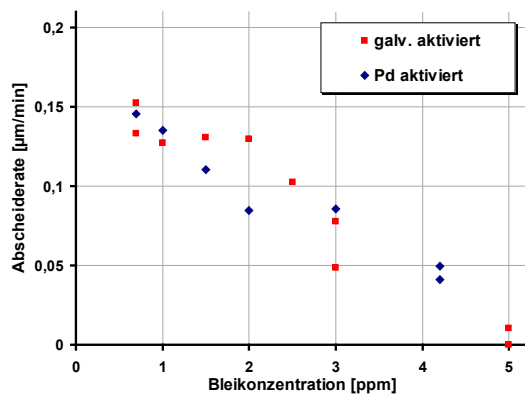


Abb. 121: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-5 ppm Pb). Palladiumaktivierung bzw. 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas.

9.3 Einfluss Bleikonzentration in der Strömungszelle 2.2

Die Abb. 122 zeigt die Abhängigkeit von der Bleikonzentration auf die Abscheiderate und auf das Abscheidepotential in der Strömungszelle 2.2.

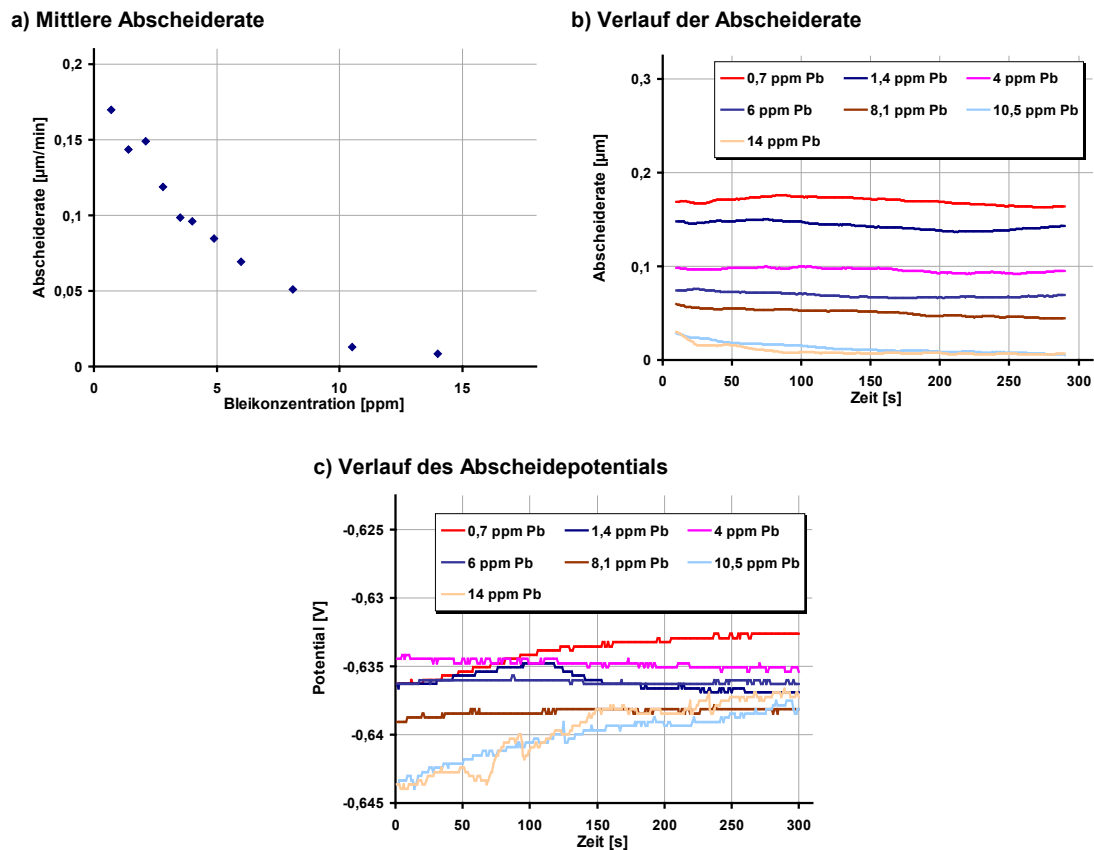


Abb. 122: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-14 ppm Pb). 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 40 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Die Abb. 122 a) zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Die Abscheiderate fällt mit steigender Bleikonzentration. Die Abscheidung nimmt mit zunehmender Bleikonzentration linear ab (Abb. 122 b). Die geringen Abweichungen sind auf Temperaturschwankungen innerhalb der Strömungszelle 2.2 zurückzuführen (vgl. Kap. 7.1). Die Abscheiderate mit 10,5 und 14 ppm Pb zeigt bei Abscheidebeginn (<100 s) eine geringe Abscheiderate, nach ca. 100 s ist die Abscheidung nahezu vollständig inhibiert. Die Abb. 122 c) zeigt den Verlauf des Abscheidepotentials in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Das Potential ist nahezu konstant, geringe Abweichungen von max. +/- 2 mV sind zu beobachten und liegen im Bereich eines Messfehlers. Das Abscheidepotential der Abscheidung mit 10,5 und 14 ppm Pb zeigt ein kathodischeres Abscheidepotential in den ersten 150 s. Das Abscheidepotential von -0,644 V steigt nach 150 s auf -0,637 mV und bleibt dann nahezu konstant.

Die Abscheidung mit hoher Bleikonzentration wird innerhalb der Strömungszelle 2.2 nicht vollständig inhibiert. Das Abscheidepotential der Abscheidung mit

14 ppm Pb ist mit dem Abscheidepotential mit geringerer Bleikonzentration vergleichbar. Ein Anstieg des Abscheidepotentials auf ein deutliches anodischeres Potential (ca. -0,4 V, vgl. Abb. 119, S. 104) wird nicht beobachtet. Bei einer vollständigen Inhibierung der Abscheidung sollte das Abscheidepotential stärker ansteigen (vgl. Abb. 119, S. 104). Die geringe Abscheiderate mit hoher Bleikonzentration deutet darauf hin, dass durch die ungleichmäßige Anströmung Bereiche mit unterschiedlicher Bleikonzentration entstehen. Die gesamte Quarzelektrode weist auch bei höherer Bleikonzentration (>10 ppm Pb) Bereiche auf, die nicht vollständig inhibiert werden.

9.4 Einfluss Bleikonzentration in der Strömungszelle 3

Die Abb. 123 zeigt den Einfluss der Bleikonzentration auf die Abscheiderate und auf das Abscheidepotential innerhalb der Strömungszelle 3.

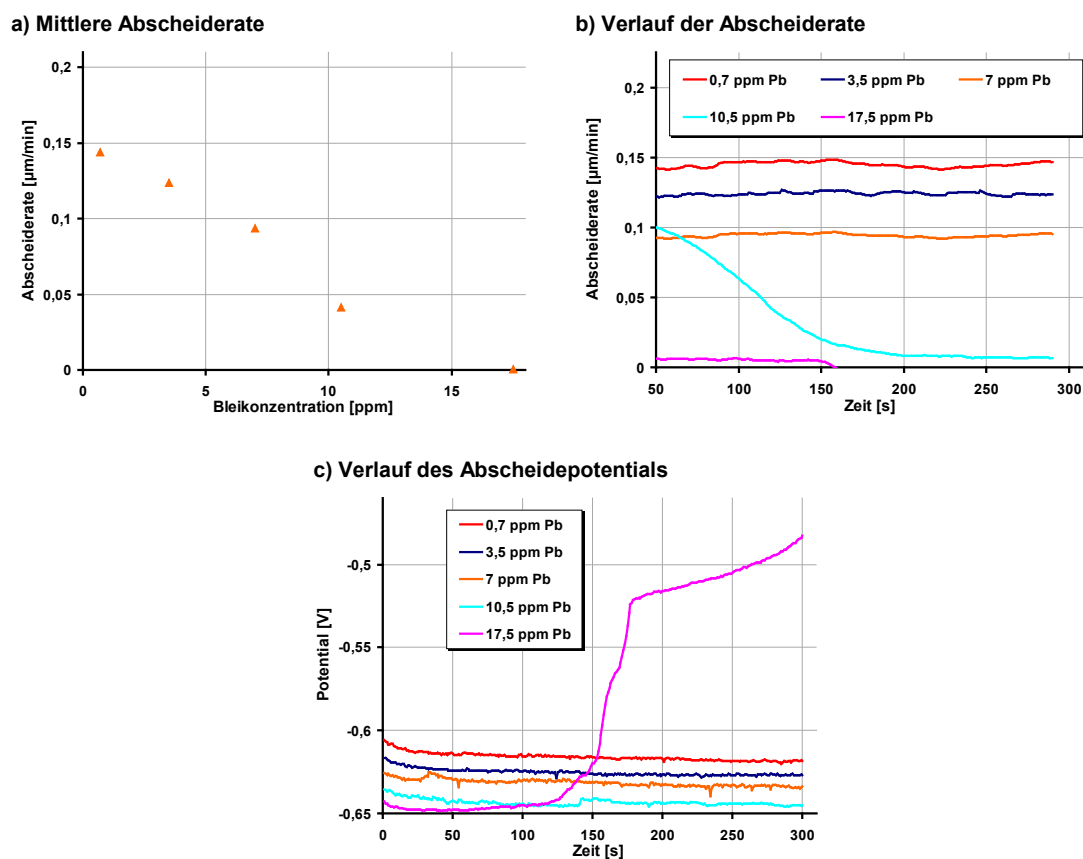


Abb. 123: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Beschichtung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-17,5 ppm Pb). 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 3 mit 25 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Die Abb. 123 a) zeigt den Einfluss der Bleikonzentration auf die mittlere Abscheiderate. Die Abscheiderate nimmt mit steigender Bleikonzentration linear ab. Ab einer Bleikonzentration von 17,5 ppm konnte eine asymptotische Abscheiderate beobachtet werden. Die Abb. 123 b) zeigt den Verlauf der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Die Abscheiderate ist mit einer Bleikonzentration von max. 7 ppm konstant. Die Bleikonzentration von 10,5 ppm Pb führt zu einer Abscheidung in den ersten 150 s. Ab 150 s sinkt die Abscheiderate deutlich ab und

bleibt konstant klein (0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$). Die Abscheidung mit 17,5 ppm Pb ist in den ersten 150 s sehr klein ($<0,1 \mu\text{m}/\text{min}$), die Abscheidung wird nach 150 s vollständig inhibiert. Die Abb. 123 c) zeigt den Verlauf des Abscheidepotentials in Abhängigkeit von der Bleikonzentration. Das Abscheidepotential wird mit zunehmender Bleikonzentration kathodischer. Das Abscheidepotential ist bei Abscheidebeginn ($t < 10$ s) um ca. 5 mV kleiner. Nach 5 s ist das Abscheidepotential konstant. Das Abscheidepotential bis 125 s ist während der Abscheidung mit 17,5 ppm Pb konstant und steigt stark an. Das Potential steigt nach ca. 160 s auf $-0,5$ V an, die Abscheidung wird vollständig inhibiert.

Eine konstante Abscheiderate und ein konstantes Abscheidepotential werden innerhalb der Strömungszelle 3 beobachtet. Die zunehmende Bleikonzentration führt zu einem linearen Abfall der Abscheidegeschwindigkeit und zu einem kathodischeren Abscheidepotential. Bei einer Bleikonzentration von 17,5 ppm Pb ist eine sehr geringe Abscheidung in den ersten 150 s zu erkennen. Ab diesem Zeitpunkt steigt das Potential stark an und die Abscheidung stoppt.

9.5 Einfluss durch den Versuchsaufbau

Die Abb. 124 zeigt den Einfluss der Bleikonzentration auf die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von dem verwendeten Versuchsaufbau. Der Einfluss der Bleikonzentration auf die Abscheiderate kann in den beiden Strömungszellen und im Becherglas dargestellt werden. Eine unterschiedlich starke Inhibierung der Abscheidung wird in den einzelnen Versuchsaufbauten beobachtet. Die Abscheidung im Becherglas wird durch die Bleikonzentration stark beeinflusst. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung erfolgt bei 5 ppm Pb. Ab der kritischen Bleikonzentration wird die Abscheidung vollständig inhibiert. Die Abscheidung innerhalb der Strömungszellen ist mit 5 ppm Pb möglich. Eine vollständige Inhibierung innerhalb der

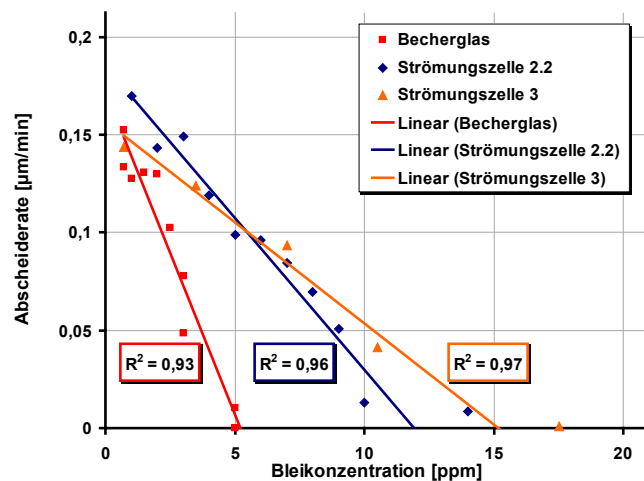


Abb. 124: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit der Pb-Konzentration (0,7-14 ppm Pb). 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas, innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 40 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und innerhalb der Strömungszelle 3 mit 25 ml/min Strömungsgeschwindigkeit. 1 mm Spalthöhe in den beiden Strömungszellen.

Strömungszelle 2.2 wird nicht beobachtet. Die Abscheiderate zwischen 10-14 ppm Pb ist annähernd null, so dass dieser Bereich als kritische Bleikonzentration angesehen werden kann. Die Trendlinie der Messergebnisse der Strömungszelle 2.2 zeigt die kritische Bleikonzentration von ca. 12 ppm an. Die Trendlinie der Messergebnisse der Strömungszelle 2.2 berücksichtigt die Abscheiderate zwischen 0,7-10 ppm Pb. Die kritische Bleikonzentration innerhalb der Strömungszelle 3 ist größer. Die

vollständige Inhibierung der Abscheidung wird mit 17,5 ppm Pb beobachtet, die Trendlinie zeigt die kritische Bleikonzentration von ca. 15 ppm an. Die Trendlinie der Messergebnisse innerhalb der Strömungszelle 3 berücksichtigt die Abscheiderate zwischen 0,7-10,5 ppm Pb.

Die Korrelationskoeffizienten in Abb. 124 der einzelnen Versuchsreihen beschreiben die Abweichungen einzelner Messpunkte. Der Korrelationskoeffizient ($R^2=0,93$) der Abscheideversuche im Becherglas ist im Vergleich zu der Messreihen innerhalb der Strömungszellen kleiner ($R^2=0,96-0,97$). Dies weist auf höhere Abweichungen der Messungen im Becherglas hin. Der größere Korrelationskoeffizient kann durch die Verwendung der Strömungszelle 3 beobachtet werden. Aufgrund der guten Strömungsbedingungen der Strömungszelle 3 und die genaue Temperatursteuerung kann eine geringere Abweichung dargestellt werden.

Die Abhängigkeit der Abscheideraten von der Bleikonzentration konnte in den Strömungszellen und im Becherglas beobachtet werden. Die mit steigender Bleikonzentration kathodischeren Abscheidepotentiale werden innerhalb der Strömungszelle 3 aufgezeigt. Die Potentialabhängigkeit von der Bleikonzentration wird innerhalb der Strömungszelle 2.2 und im Becherglas nicht beobachtet. Dies kann mit den undefinierten Strömungsbedingungen im Becherglas und den ungleichmäßigen Strömungsbedingungen innerhalb der Strömungszelle 2.2 erklärt werden. Innerhalb der Strömungszelle 3 wird annähernd die gesamte Quarzelektrode gleichmäßig angeströmt (vgl. Kap. 4.4). Die elektrochemisch aktive Fläche ($r = 6,5$ mm) ist im Vergleich zur massensensitiven Fläche ($r = 3,25$ mm) größer. Wird die gesamte Elektrode gleichmäßig angeströmt, wird die Potentialabhängigkeit sichtbar (Strömungszelle 3). Wird lediglich die Elektrodenmitte (Strömungszelle 2.2) gleichmäßig angeströmt ist die Abhängigkeit von der Schichtdicke messbar, die Potentialabhängigkeit ist nicht erkennbar.

9.6 Einfluss der Bleikonzentration auf die Auflösung

In diesem Kapitel wird die NiP-Auflösung in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten beschrieben und diskutiert. Die Auflösung erfolgt im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 2.2 bzw. 3.

Die Abb. 125 zeigt die Auflösung der NiP-Schicht im Becherglas. Die NiP-Schichten die aufgelöst werden sind zuvor mit unterschiedlichen Bleikonzentrationen im Becherglas abgeschieden worden. Die Abb. 125 a) zeigt den unterschiedlichen Verlauf des Auflösepotentials. Das Auflösepotential zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Bleikonzentration.

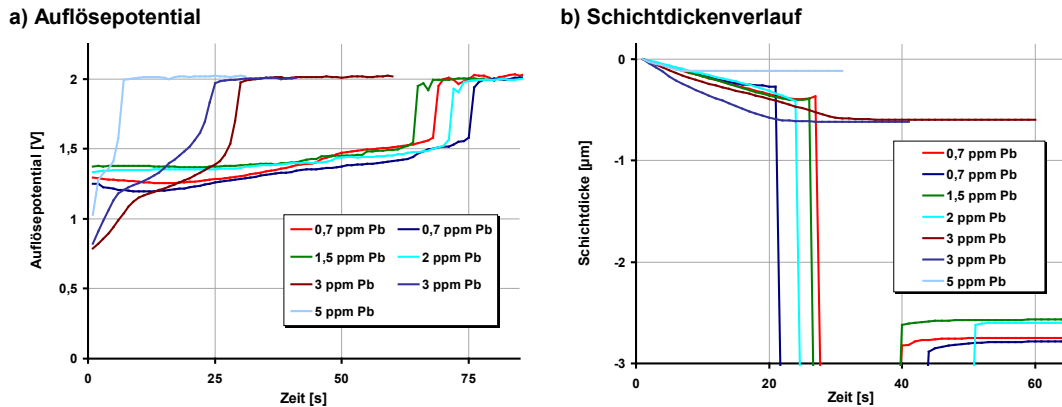


Abb. 125: Verlauf der Auflösepotentiale (a) und Verlauf der Schichtdicke (QCM) während der galvanostatischen Auflösung (b) in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten (0,7-5 ppm Pb). Auflösung der 300 s autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht im Becherglas. Galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyten 2 mit 5 A/dm² bei Raumtemperatur.

Die NiP-Schichten, die mit 0,7-2 ppm Pb abgeschiedenen wurden, zeigen ein Auflösepotential von ca. 1,2-1,35 V. Der Verlauf des Auflösepotentials nimmt durch eine höhere Bleikonzentration von 3 ppm im Abscheideelektrolyten ab. Das Auflösepotential ist durch die höhere Bleikonzentration während der Abscheidung bei Auflösbeginn geringer (ca. 0,8 V). Der Verlauf des Auflösepotentials ist durch die höhere Bleikonzentration steiler, ein konstantes Auflösepotential wird nicht beobachtet. Die Abb. 125 b) zeigt den Schichtdickenverlauf der NiP-Auflösung. Der Verlauf der Schichtdicke wird nicht signifikant durch die unterschiedliche Bleikonzentration beeinflusst. Ab einer bestimmten Schichtdicke kann der in Kap. 8.3 beschriebene Messartefakt beobachtet werden. Die Schichtdickenmessung ist aufgrund der Schichtrauheit nicht mehr möglich. Die Abscheidung mit 3-5 ppm Pb verursacht eine geringere Schichtdicke (vgl. Kap. 9.2). Ein Messartefakt bei der Auflösung der geringeren Schichtdicke wird nicht beobachtet. Die Schichtdicke nach Ende der Auflösung stimmt mit der abgeschiedenen Schichtdicke überein.

Die Abb. 126 zeigt die Auflösung der NiP-Schicht innerhalb der Strömungszelle 2.2 in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten.

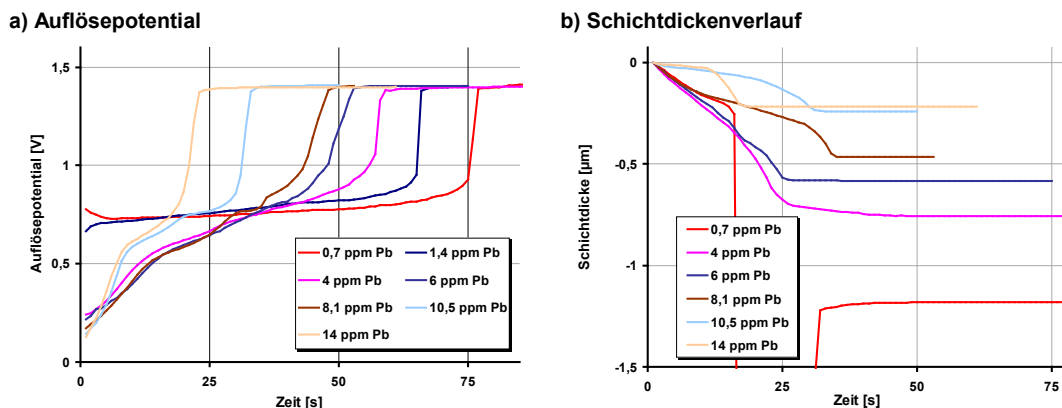


Abb. 126: Verlauf der Auflösepotentiale (a) und Verlauf der Schichtdicke (QCM) während der galvanostatischen Auflösung (b) in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten (0,7-14 ppm Pb). Auflösung der 300 s autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 40 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe. Galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyten 2 mit 5 A/dm² bei 85 °C.

Die Abb. 126 a) zeigt das Auflösepotential in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten. Das Auflösepotential wird durch die unterschiedliche Bleikonzentration während der Abscheidung beeinflusst. Die Standardschicht (0,7 ppm Pb) zeigt ein Auflösepotential von ca. 0,77 V auf. Das Auflösepotential sinkt nach 5 s auf 0,73 V ab. Anschließend steigt es bis zum Potentialsprung am Ende der Auflösung leicht an (0,83 V). Das Auflösepotential der NiP-Schicht, die mit einer Bleikonzentration von 1,4 ppm Pb abgeschieden wurde, zeigt einen ähnlichen Verlauf. Das Abscheidopotential ist bei Abscheidebeginn geringer, es steigt von 0,67 V auf 0,71 V an. Mit zunehmender Auflöszeit steigt das Potential weiter an (0,83 V bei 55 s). Der Verlauf des Auflösepotentials wird durch die höhere Bleikonzentration während der Abscheidung (>4 ppm Pb) verändert. Das Auflösepotential bei Abscheidebeginn ist deutlich geringer im Vergleich zu der Standardschicht (0,7 ppm Pb). Das Auflösepotential zu Beginn ist 0,2 V. Der Anstieg des Potentials ist durch die erhöhte Bleikonzentration stärker. Ein konstantes Auflösepotential wird ab einer Bleikonzentration von 4 ppm im Abscheideelektrolyten nicht beobachtet. Die Abb. 126 b) zeigt den Verlauf der Schichtdicke während der Auflösung. Der Verlauf der Schichtdicke während der Auflösung wird nicht durch die unterschiedliche Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten beeinflusst. Die aufgelöste Schichtdicke entspricht der abgeschiedenen Schichtdicke.

Die Abb. 127 zeigt den Verlauf des Auflösepotentials und der Schichtdicke während der Auflösung innerhalb der Strömungszelle 3.

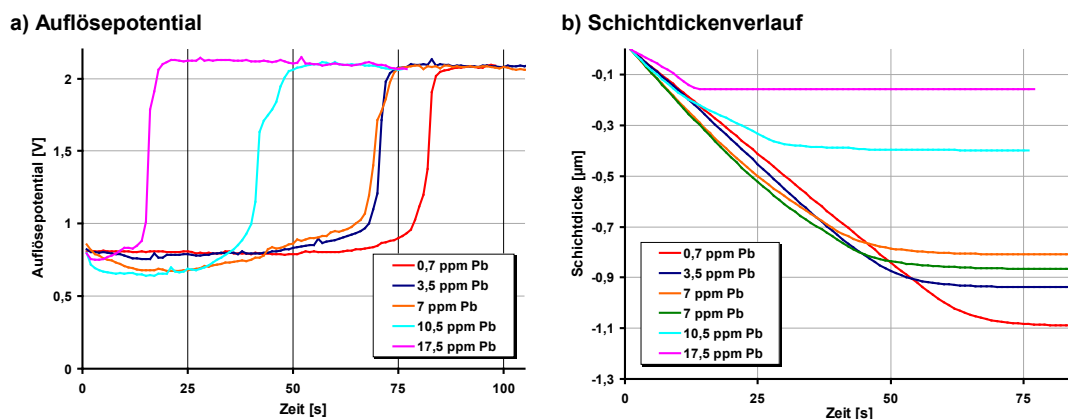


Abb. 127: Verlauf der Auflösepotentiale (a) und Verlauf der Schichtdicke (QCM) während der galvanostatischen Auflösung (b) in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten (0,7-5 ppm Pb). Auflösung der 300 s autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht innerhalb der Strömungszelle 3 mit 25 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe. Galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit 5 A/dm² bei 85 °C.

Die Abb. 127 a) zeigt den Potentialverlauf der Auflösung in Abhängigkeit von der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten. Das Auflösepotential der Standardschicht (0,7 ppm Pb) zeigt einen konstanten Verlauf. Das Potential der Auflösung ist ca. 0,8 V. Das Auflösepotential fällt mit zunehmender Bleikonzentration des Abscheideelektrolyten ab. Ausgehend vom dem Auflösepotential der Standardschicht (ca. 0,8 V), fällt das Auflösepotential je nach Bleikonzentration des Abscheideelektrolyten stärker ab. Das minimale Auflösepotential wird durch die höhere Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten geringer. Das minimale Auflösepotential der NiP-Schicht mit 10,5 ppm Pb ist 0,64 V. Das Auflösepotential der NiP-Schicht die mit 17,5 ppm Pb abgeschieden wurde zeigt einen geringeren Abfall des

Potentials. Dieser Verlauf des Auflösepentials ist auf die sehr geringe Schichtdicke zurückzuführen. Die Abb. 127 b) zeigt den Verlauf der Schichtdicke während der Auflösung innerhalb der Strömungszelle 3. Der Verlauf der Schichtdicke zeigt keinen signifikanten Einfluss der Bleikonzentration im Abscheideelektrolyten.

9.7 Zusammenfassung

Durch Zugabe von Blei in den NiP-Elektrolyten wird die Schichtabscheidung zunehmend inhibiert. Diese Abhängigkeit wurde in den Strömungszellen und im Becherglas nachgewiesen. Ab einer kritischen Bleikonzentration wird die NiP-Abscheidung komplett inhibiert. Die kritische Bleikonzentration ist bei den Versuchsreihen unterschiedlich. Bei den Versuchen im Becherglas ist die Abscheidung bereits bei 5 ppm vollständig inhibiert. In den Strömungszellen 2.2 und 3 ist die kritische Konzentration größer (10-15 ppm Pb). Eine vollständige Inhibierung der Abscheidung ist bei der Verwendung einer Strömungszelle 2.2 nicht aufzuzeigen. Die stärkste Inhibierung ist bei Verwendung der Strömungszelle 2.2 bei einer Bleikonzentration von ca. 10 ppm Blei erreicht. Die geringste Schichtdicke der Versuchsreihe mit der Strömungszelle 3 ist bei 17 ppm Blei ermittelt. Die abgeschiedene NiP-Schicht bei Verwendung der beiden Strömungszellen mit 10 und 17 ppm Pb ist nicht signifikant und kann als nahezu vollständig inhibiert angesehen werden.

Die Versuchsergebnisse im Becherglas führten aufgrund nicht optimaler Strömungsbedingungen an der Elektrode zu abweichenden Abscheideraten einzelner Versuche. Dies deutet auf eine ungleiche mittlere Anströmung durch den Magnetrührer hin. Gleiche Strömungsbedingungen konnten mittels Magnetrührung an der Elektrode nicht garantiert werden. Stärkere oder geringere Strömung in Elektrodennähe ist die Folge. Aufgrund ungleichmäßiger Strömung an der Elektrode können unterschiedliche Abscheideraten bei gleicher Bleikonzentration aufgezeigt werden. Aufgrund der Geometrie des Quarzhalters und dadurch verursachte nicht optimalen Anströmung bildet sich eine ungleichmäßige Strömungsgrenzschicht einzelner Elektroden-bereiche aus. Eine ungleichmäßige Strömungsgrenzschicht führt zu unterschiedlichen lokalen Schichtdicken. Die uneinheitliche Schichtdickenverteilung der Quarzelektrode kann zu Abweichungen der mittleren Schichtdicken führen. Unterschiede der Abscheiderate einzelner Messungen (vgl. Abb. 124, S. 108) bei gleicher Bleikonzentration können dadurch erklärt werden.

10 Einfluss von Thioharnstoff

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Thioharnstoff auf die NiP-Abscheidung und die anschließende NiP-Auflösung diskutiert. Der Einfluss von 1 ppm TU wird in Kap. 10.1 beschrieben. Der Einfluss auf die Abscheidengeschwindigkeit der Thioharnstoffkonzentration wird in Kap. 10.3 beschrieben. Kap. 10.6 zeigt die Auflösung der NiP-Schicht in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration mit verschiedenen Auflöseelektrolyte.

10.1 Einfluss von Thioharnstoff auf die Abscheidung und Auflösung

Der Einfluss von Thioharnstoff mit einer Konzentration von 1 ppm TU wird in diesem Kapitel dargestellt. Die Abb. 128 zeigt den Verlauf des Abscheidopotentials und der Schichtdicke mit und ohne Thioharnstoff.

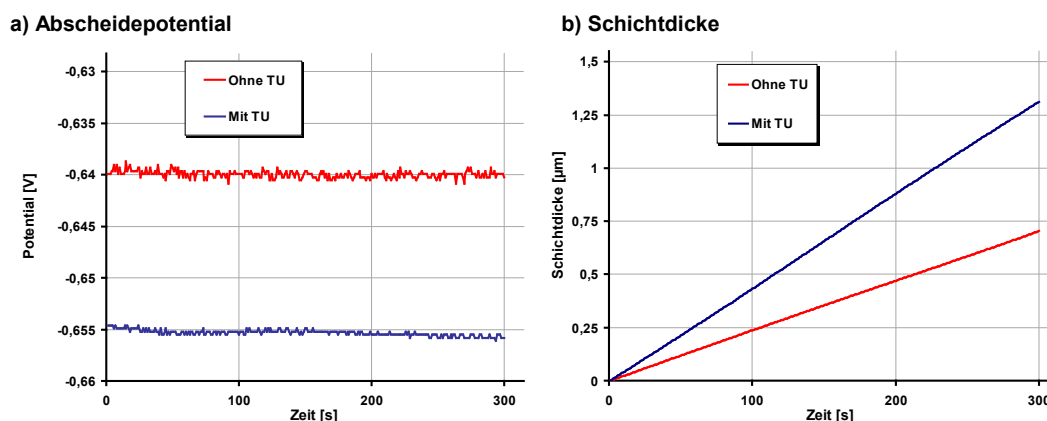


Abb. 128: Verlauf des Abscheidopotentials (a) und der Schichtdicke (QCM) (b) der autokatalytischen NiP-Beschichtung ohne TU und mit 1 ppm TU. 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung im Becherglas.

Die Abb. 128 a) zeigt den Verlauf des Abscheidopotentials der autokatalytischen NiP-Abscheidung. Das Abscheidopotential ist mit Thioharnstoff im Abscheidenelektrolyten um ca. 15 mV kathodischer. Der Verlauf der Potentiale ist mit und ohne Thioharnstoff konstant. Die Abb. 128 b) zeigt den entsprechenden Verlauf der Schichtdickenzunahme während der autokatalytischen Abscheidung. Mit Thioharnstoff nimmt die Abscheiderate von ca. 0,14 µm/min auf 0,26 µm/min zu. Der Einfluss von Thioharnstoff auf die Abscheidengeschwindigkeit der autokatalytischen Abscheidung ist in der Literatur beschrieben und wird in Kap. 10.3 näher diskutiert.

Die Abb. 129 zeigt die galvanostatische Auflösung der NiP-Schicht die ohne bzw. mit Thioharnstoff abgeschieden wurde. Die Zugabe von Thioharnstoff in den Abscheideelektrolyten verursacht ein kathodischeres Auflösepotential der abgeschiedenen Schicht im Vergleich zu der Standardschicht. Das Auflösepotential der mit 0,7 ppm Pb abgeschiedenen NiP-Schicht ist ca. 700 mV anodischer. Die Auflösung der mit Thioharnstoff abgeschiedenen NiP-Schicht erfolgt bei einem Auflösepotential von ca. 0,14 V. Da die mit Thioharnstoff abgeschiedene NiP-Schicht dicker ist, findet der Potentialanstieg nach 140 s statt.

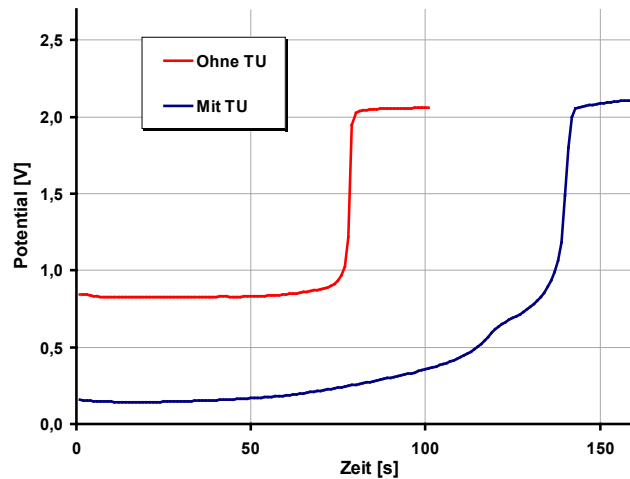


Abb. 129: Verlauf des Auflösepentials der galvanostatischen Auflösung im Auflöseelektrolyten 2 mit 5 A/dm² bei 85 °C. 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung ohne TU und mit 1 ppm TU im Becherglas.

Die Abb. 130 zeigt die galvanodynamische Auflösung mit linearem Stromanstieg der NiP-Schicht, die ohne und mit Thioharnstoff abgeschieden wurde. Das Auflösepotential ist in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen. Die Stromdichte wurde linear erhöht. Der Einsatz von Thioharnstoff während der Abscheidung führt zu einem geringeren Auflösepotential. Das Auflösepotential der Standardschicht ist ca. 750 mV anodischer im Vergleich zu der mit Thioharnstoff abgeschiedenen Schicht. Der Verlauf des Auflösepentials in Abhängigkeit der Stromdichte ist für den Bereich zwischen 1 A/dm² und 6,5 A/dm² gleich. Die Zunahme des Auflösepentials in Abhängigkeit von der Stromdichte ist für die beiden untersuchten NiP-Schichten in diesem Stromdichtebereich gleich.

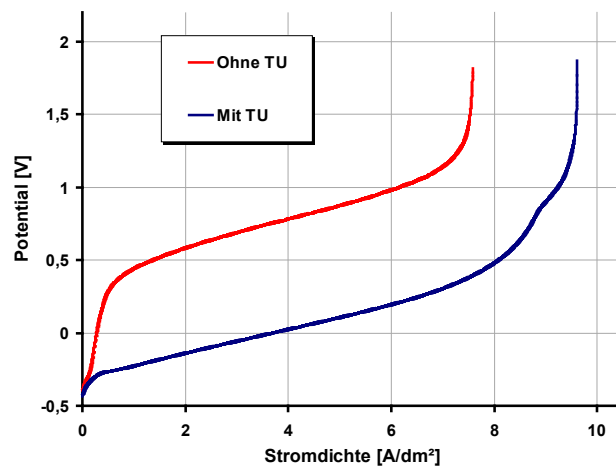


Abb. 130: Verlauf des Auflösepentials der galvanodynamischen Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit einer Scanrate von 1x10⁻³ A/s bei 85 °C. 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung ohne TU und mit 1 ppm TU im Becherglas.

10.2 Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die Schichtdickenverteilung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die Schichtdickenverteilung in der Strömungszelle 2.2 dargestellt. Die Abb. 131 zeigt die Schichtdickenverteilung der NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration.

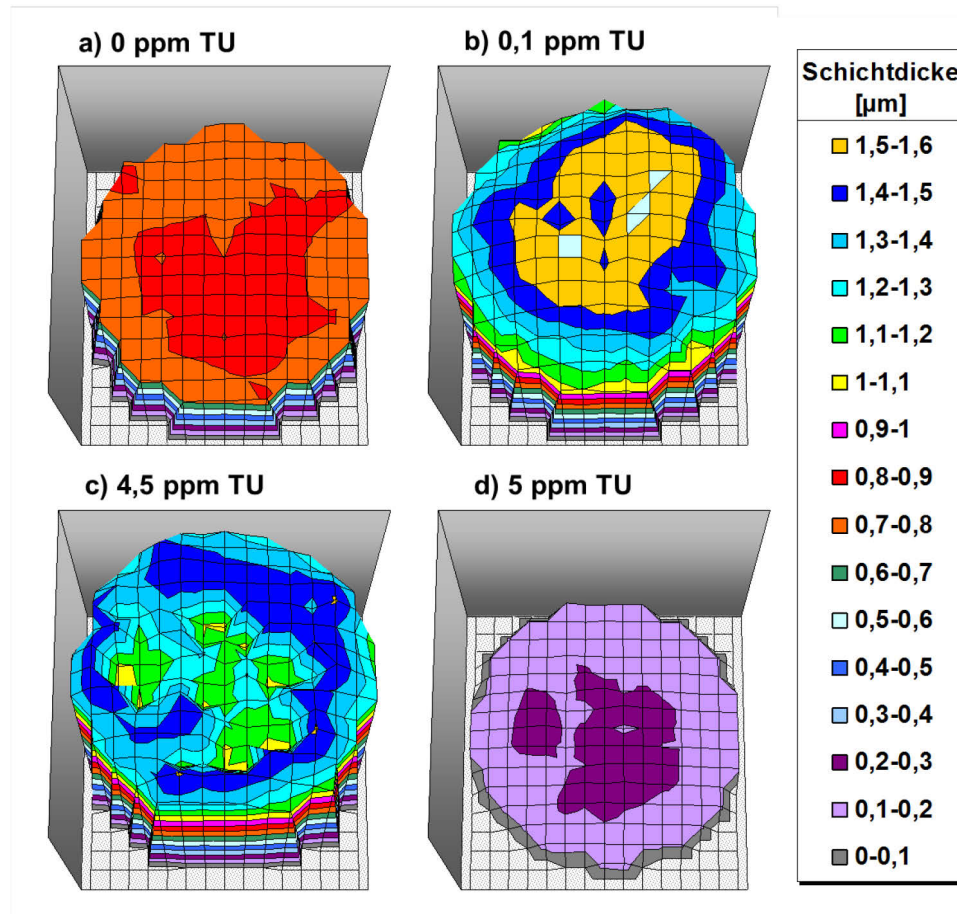


Abb. 131: Schichtdickenverteilung (XRF) der NiP-Schicht. Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 50 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 2 mm Spalthöhe. 10 s galvanostatische NiP-Abscheidung und 300 s autokatalytische Abscheidung mit 0,7-5 ppm TU und 0,7 ppm Pb.

Die Abb. 131 a) zeigt die Schichtdickenverteilung der autokatalytischen Abscheidung ohne Thioharnstoff. Die Abscheidung mit Thioharnstoff (0,1-4,5 ppm TU, Abb. 131 b-c) weist eine höhere Schichtdicke im Vergleich zu der Referenzprobe auf. Die beschleunigende Wirkung von Thioharnstoff ist bereits in Abb. 128 a) dargestellt. Die Abb. 131 b) zeigt den Einfluss von 0,1 ppm TU auf die Schichtdickenverteilung. Die mittlere Schichtdicke der Elektrodenmitte ist ca. 1,5 μm, in den Randbereichen der Elektrode ist eine Schichtdicke von 1,1 μm zu beobachten. Der schwächere Einfluss des Thioharnstoffs in den Randbereichen ist mit der geringeren Anströmung innerhalb der Strömungszelle 2.2 (vgl. Kap. 4.3) der Randbereiche zu erklären. Die stärkere Anströmung in der Elektrodenmitte führt zu einer größeren Schichtdicke im Vergleich zu den Randbereichen. Die Abb. 131 c) zeigt den Einfluss von 4,5 ppm TU auf die Schichtdickenverteilung. Durch eine höhere Thioharnstoffkonzentration kann die Abscheidung weniger stark beschleunigt werden (Kap. 10.3). Durch die hohe

Thioharnstoffkonzentration von 4,5 ppm und die hohe Anströmgeschwindigkeit wird die Abscheidung in der Elektrodenmitte inhibiert. Die Schichtdicke der Elektrodenmitte ist ca. $1,1 \mu\text{m}$. Die Schichtdickenverteilung mit 4,5 ppm TU weist lokal unterschiedliche Schichtdicken auf. Die Schichtdicke variiert zwischen $1,1 \mu\text{m}$ und $1,4 \mu\text{m}$. Die Abb. 131 d) zeigt die Schichtdickenverteilung nach der Abscheidung mit 5 ppm TU. Die Schichtdicke von ca. $0,15 \mu\text{m}$ ist auf die galvanostatische Aktivierung zurückzuführen. Die autokatalytische Abscheidung ist durch die hohe Thioharnstoffkonzentration (5 ppm TU) vollständig inhibiert. Der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration wird in Kap. 10.3 beschrieben und diskutiert.

10.3 Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die autokatalytische Abscheidung

Die Abb. 132 zeigt den Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf das Abscheidepotential und die Abscheiderate im Becherglas.

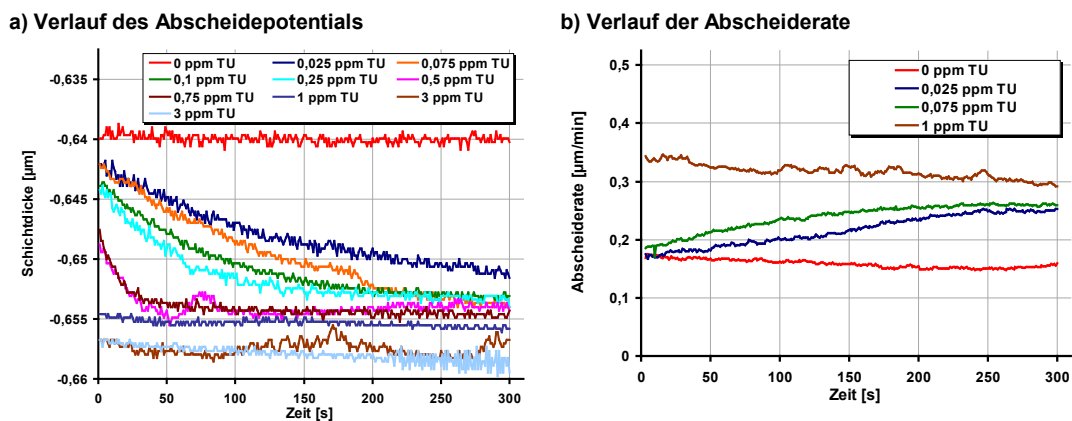


Abb. 132: Verlauf des Abscheidepotentials (a) und der Abscheiderate (QCM) (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0,5-5 ppm TU). Abscheidung im Becherglas mit 0,7 ppm Pb.

Die Abb. 132 a) zeigt das Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration. Das Abscheidepotential wird mit Thioharnstoff kathodischer. Die autokatalytische Abscheidung der NiP-Schicht ohne Thioharnstoff weist ein Abscheidepotential von 0,64 V auf. Ohne Thioharnstoff ist der Potentialverlauf konstant. Die Abnahme des Abscheidepotentials ist mit 0,025 ppm TU erkennbar. Das Abscheidepotential sinkt von -0,642 V auf -0,651 V ab. Wird die Thioharnstoffkonzentration weiter erhöht, sinkt das Abscheidepotential bei Abscheidebeginn weiter ab. Die Thioharnstoffkonzentration von 1 ppm führt zu einem konstanten Abscheidepotential von -0,655 V. Die weitere Steigerung der Thioharnstoffkonzentration auf 3 ppm führt zu einem weiteren Absinken des Abscheidepotentials. Der Verlauf des Abscheidepotentials ist ab 1 ppm Thioharnstoff konstant. Die Abb. 132 b) zeigt den Verlauf der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration. Die Abscheiderate ist ohne Thioharnstoff annähernd konstant, die Abweichung der Abscheiderate ist durch die Temperaturschwankungen im Becherglas zu erklären (vgl. Kap. 7.1). Durch die Thioharnstoffkonzentration von 0,025-0,075 ppm steigt die Abscheiderate, bei Abscheidebeginn ist der beschleunigende Einfluss des Thioharnstoffs nicht zu beobachten. Die Abscheiderate steigt mit zunehmender

Abscheidezeit von ca. 0,18 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf 0,26 $\mu\text{m}/\text{min}$ nach 250 s an. Nach 250 s bleibt die Abscheiderate konstant. Die Abscheiderate bei einer Thioharnstoffkonzentration von 1 ppm ist konstant, geringe Abweichungen sind auf Temperaturschwankungen zurückzuführen (vgl. Kap. 7.1).

Die Abb. 133 zeigt die Abhängigkeit der Abscheiderate und des Abscheidepotentials von der Thioharnstoffkonzentration im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 2.2.

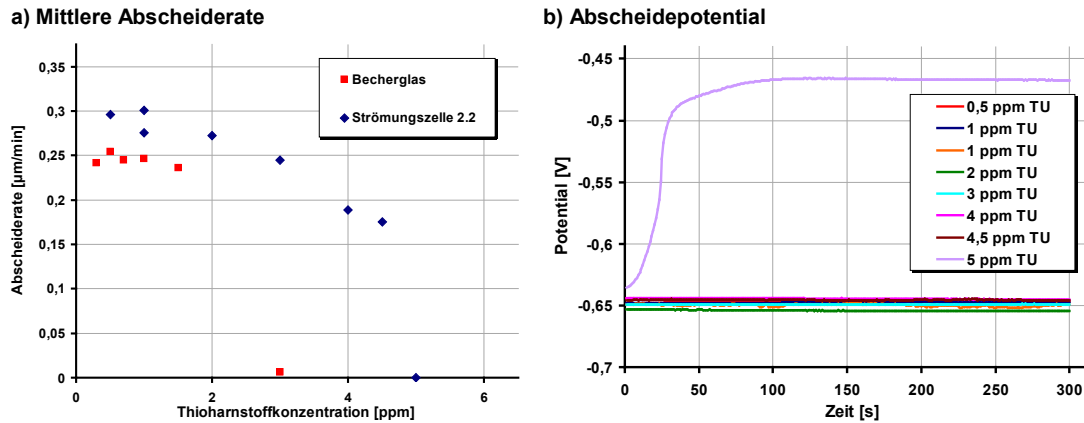


Abb. 133: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a) und Abscheidepotential (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0,5-5 ppm TU) ohne Blei. Abscheidung im Becherglas und innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Die Abb. 133 zeigt die konstante Abscheiderate der Abscheidung im Becherglas zwischen 0,3 und 1 ppm TU. Die Abscheiderate sinkt ab einer Thioharnstoffkonzentration von 1,5 ppm ab. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung im Becherglas ist mit einer Thioharnstoffkonzentration von 3 ppm zu beobachten. Die Abscheiderate ist innerhalb der Strömungszelle 2.2 im Vergleich zu der Abscheidung im Becherglas größer. Die Abscheiderate ist zwischen 0,5-1 ppm TU konstant. Die Abscheiderate nimmt mit steigender Thioharnstoffkonzentration zwischen 1,5 ppm und 4,5 ppm ab. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung kann mit 5 ppm TU beobachtet werden. Die Abb. 133 b) zeigt das Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration. Die Thioharnstoffkonzentration von 5 ppm führt zu einem deutlichen Anstieg des Abscheidepotentials.

Die Thioharnstoffkonzentration (Abb. 133) kann aufgrund der Elektrolytinstabilität nicht weiter verringert werden. Eine Thioharnstoffkonzentration von <0,5 ppm und ohne Blei würde zur spontanen Elektrolytzersetzung führen. Die Zugabe des Stabilisators Blei erlaubt die Untersuchung von geringen Thioharnstoffkonzentrationen (<0,3 ppm TU). Die Abb. 134 zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration mit unterschiedlichen Bleikonzentrationen. Den Verlauf der Abscheiderate und des Abscheidepotentials der 3 Versuchsreihen mit Thioharnstoff befindet sich im Anhang 13.19.

Die Abb. 134 zeigt den Einfluss der Thioharnstoffkonzentration mit unterschiedlichen Bleikonzentrationen. Der Einfluss der Abscheiderate durch die Thioharnstoffkonzentration wird in zwei Bereiche eingeteilt werden. Mit einer Bleikonzentration von 0,7 und 1,75 ppm Pb nimmt die Abscheiderate mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration bis 2 ppm zu (Abb. 134, grüner Bereich). Ohne Blei sinkt die Abscheiderate mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration von

0,3 µm/min auf 0,28 µm/min ab. Die Abweichungen sind durch die nicht optimalen Strömungsbedingungen in der Strömungszelle 2.2 stark (ca. +/- 5%).

Ab 2 ppm TU nimmt die Abscheiderate mit zunehmender Thioharnstoffkonzentration ab. Die Abscheidung wird gehemmt, Thioharnstoff wirkt im Konzentrationsbereich von 2-5 ppm inhibierend (Abb. 134, roter Bereich). Die vollständige Inhibierung der Abscheidung kann mit 5 ppm TU beobachtet werden. Die Abscheiderate sinkt zwischen 4,5 ppm und 5 ppm sprunghaft ab. Die Abb. 134 zeigt drei Versuchsreihen mit unterschiedlicher Bleikonzentration. Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Bleikonzentration ab. Dieser inhibierende Einfluss von Blei ist in Kap. 9 beschrieben.

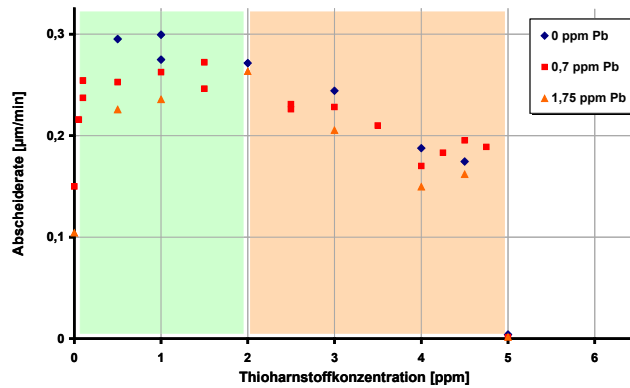


Abb. 134: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0,5-5 ppm TU) mit 0 ppm, 0,7 ppm und 1,75 ppm Pb. Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

10.4 Einfluss von Pb mit TU

Der Einfluss der Bleikonzentration auf die Abscheiderate wird in Kap. 9.5 beschrieben. Dieses Kapitel beschreibt den Einfluss des Thioharnstoffs auf die Abhängigkeit von der Abscheiderate durch Blei. Die Abb. 135 zeigt den Einfluss der Bleikonzentration auf die Abscheiderate mit und ohne Thioharnstoff. Der Verlauf der Abscheiderate und des Abscheidepotentials der beiden Versuchsreihen mit Thioharnstoff ist dieser Arbeit angehängt (vgl. Anhang 13.20).

Die Abb. 135 zeigt die zunehmende Inhibierung der Abscheiderate mit zunehmender Bleikonzentration. Diese Abhängigkeit wird mit 0,5 ppm TU, 1 ppm TU und ohne Thioharnstoff beobachtet. Die Steigung der einzelnen Kurven kann zur Quantifizierung der Inhibitionswirkung verwendet werden. Die Steigung der Versuchsreihe ohne Thioharnstoff ist im Vergleich zu den Versuchsreihen mit Thioharnstoff größer. Diese größere Steigung weist auf die stärkere Inhibie-

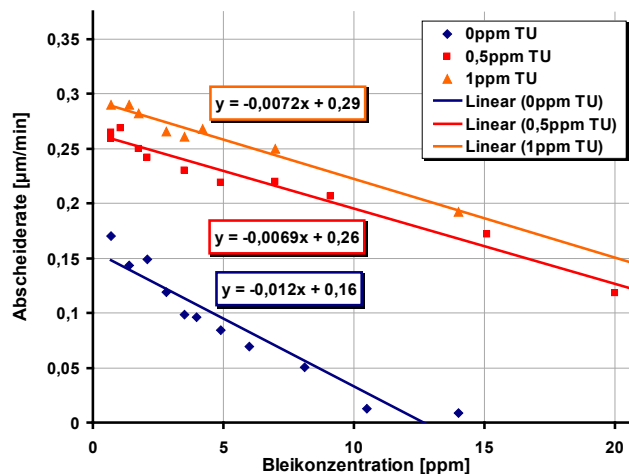


Abb. 135: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Bleikonzentration (0,7-20 ppm Pb) mit 0 ppm, 0,5 ppm und 1 ppm TU. Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

zung der Abscheidung mit zunehmender Bleikonzentration ohne Thioharnstoff hin. Der Einfluss von Blei wird durch die Zugabe von Thioharnstoff geringer. Die Steigung der Versuchsreihen mit 0,5 ppm TU und 1 ppm TU unterscheiden sich nicht signifikant. Die vollständige Inhibierung im Bereich von 10-14 ppm Pb wird mit Thioharnstoff nicht beobachtet. Die Abscheidung wird auch mit einer Bleikonzentration von 20 ppm Pb und mit 0,5 ppm Thioharnstoff beobachtet.

10.5 Galvanostatische Auflösung

Der beschleunigende und inhibierende Einfluss von Thioharnstoff auf die Abscheiderate ist von der Thioharnstoffkonzentration abhängig (vgl. Kap. 10.3). Der Einfluss der unterschiedlichen Thioharnstoffkonzentration auf die galvanostatische Auflösung wird in diesem Kapitel beschrieben.

Die folgende Abbildung zeigt die Auflösepotentiale der NiP-Schicht in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration, abgeschieden ohne und mit 1,75 ppm Pb.

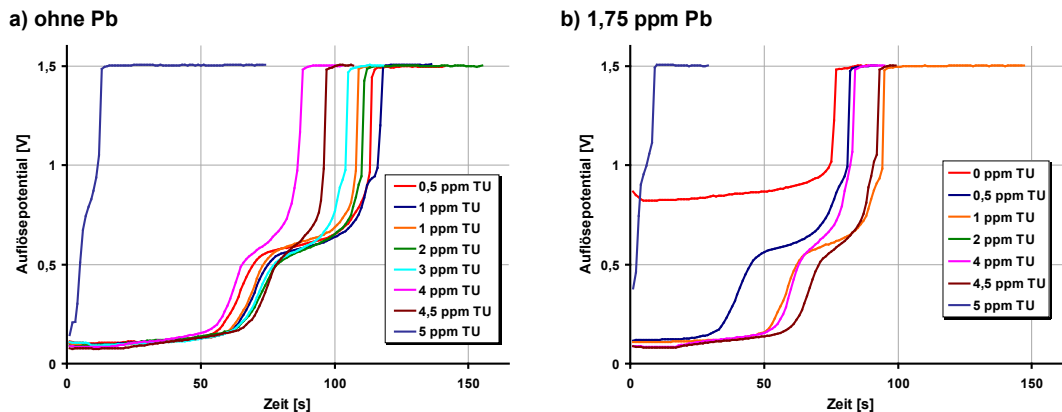


Abb. 136: Verlauf des Auflösepentials der galvanostatischen Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten (0,5-5 ppm TU) und mit 0 ppm bzw. 1,75 ppm Pb. Auflösung im Auflöseelektrolyten 2 mit 5 A/dm² innerhalb der Strömungszelle 2.2. 10 s galvanostatische NiP-Aktivierung und 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung.

Die Abb. 136 a) zeigt die Auflösung der NiP-Schichten die mit unterschiedlichen Thioharnstoffkonzentrationen und ohne Blei abgeschieden wurden. Der Verlauf der Auflösepotentiale zeigt geringe Abweichungen bei Auflöseende. Der Potentialsprung am Ende der NiP-Auflösung auf das Zersetzungspotential findet nach unterschiedlichen Zeiten statt. Dies weist auf Schichtdickenschwankungen hin. Die Abb. 136 b) zeigt die Auflösung der NiP-Schicht die mit Thioharnstoff und Blei abgeschieden wurde. Als Referenz ist die Auflösung von der NiP-Schicht mit 1,75 ppm Pb während der Abscheidung angegeben. Der Potentialverlauf zeigt keinen signifikanten Einfluss der Thioharnstoffkonzentration. Eine Abschätzung der Thioharnstoffkonzentration ist mit der galvanostatischen Auflösung im Auflöseelektrolyten 2 nicht möglich. Signifikante Potentialunterschiede der Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration konnten nicht aufgezeigt werden.

10.6 Galvanodynamische Auflösung in Abhängigkeit von verschiedenen Auflöselektrolyte

Die Auswertung des Auflösepentials der galvanostatischen Auflösung im Auflöselektrolyten 2 ermöglicht die Schichteigenschaften nur bedingt wiederzugeben. Die NiP-Schicht die mit Thioharnstoff abgeschieden wird ist im Vergleich zu der Standardschicht durch das geringere Auflösepential zu unterscheiden (vgl. Kap. 10.1). Die Veränderung der Thioharnstoffkonzentration beeinflusst das Auflösepential nur geringfügig. Verschiedene Elektrolyte werden getestet um die Thioharnstoffkonzentration aufgrund des Auflösepentials zu unterscheiden. Die Untersuchung wird mittels galvanodynamischer Auflösung mit linearem Stromanstieg durchgeführt. Dies ermöglicht Aussagen über das elektrochemische Auflösverhalten mit unterschiedlichen Stromdichten.

Die Natriumchloridkonzentration im Auflöselektrolyten 3 wird verringert. Die Abb. 137 zeigt galvanodynamische Auflösung mit linearem Stromanstieg im Auflöselektrolyten 2 und 3 mit 30 und 300 g/L Natriumchlorid.

Das Auflösepential im Elektrolyten mit geringer Chloridkonzentration steigt mit zunehmender Auflösestromdichte im Vergleich zu dem Elektrolyten mit höherer Chloridkonzentration stärker an. Diese stärkere Potentialänderung führt zu einer stärkeren Abhängigkeit von der Elektrodengröße. Die Oberfläche der NiP-Schicht wird durch die selektive Auflösung größer (vgl. Kap. 8.1). Ist das Auflösepential stark von der Stromdichte abhängig (geringe Cl-Konzentration), führt die Vergrößerung der Oberfläche zu einem deutlichen Potentialabfall. Eine geringere Konzentration von Chloridionen führt zu stärkeren Potentialabweichungen während der galvanostatischen Auflösung.

Die Abb. 138 zeigt die galvanodynamische Auflösung in den Auflöselektrolyten 2 und 4 sowie in der Schwefelsäure mit unterschiedlichen Thioharnstoffkonzentrationen.

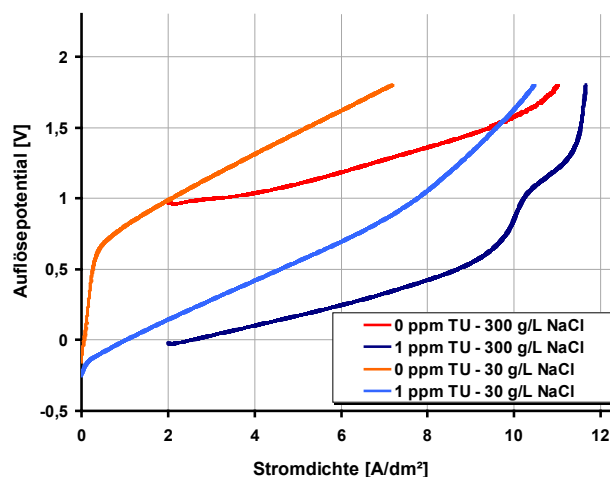


Abb. 137: Verlauf des Auflösepentials während der galvanodynamischen NiP-Auflösung in Abhängigkeit von dem Auflöselektrolyten 2 mit 300 g/L und 30 g/L NaCl im Becherglas. 300 s autokatalytische Abscheidung ohne und mit 1 ppm TU.

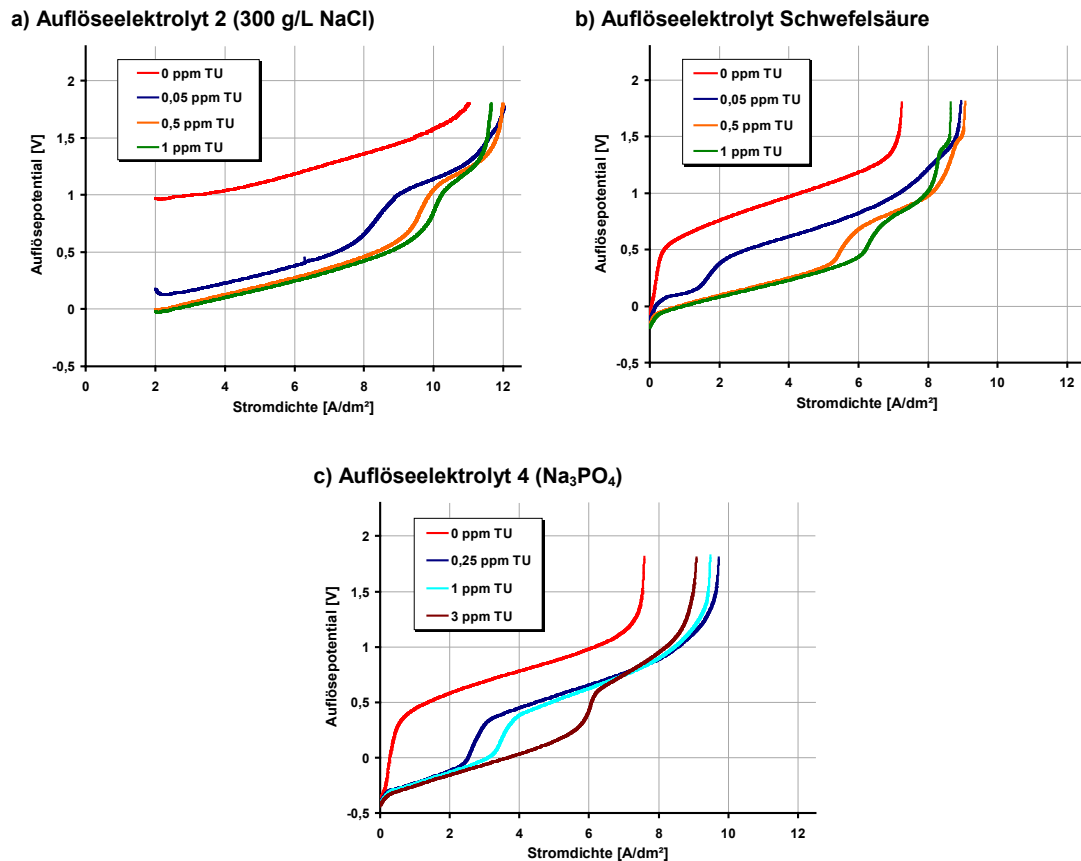


Abb. 138: Verlauf des Auflösepotentials während der galvanodynamischen NiP-Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten. Vergleich der Auflöseelektrolyte 2 (a), 0,5 M Schwefelsäure (b) und 4 (c). Auflösung und Abscheidung im Becherglas.

Die Abb. 138 a) zeigt das Auflösepotential in Abhängigkeit von der Stromdichte im Auflöseelektrolyten 2. Die Thioharnstoffkonzentration beeinflusst das Auflösepotential gering. Wird die Thioharnstoffkonzentration von 0,05 ppm auf 1 ppm erhöht sinkt das Auflösepotential bei 5 A/dm² um ca. 100 mV ab. Die Abb. 138 b) zeigt die Potentialabhängigkeit von der Stromdichte in der 0,5 M Schwefelsäure. Das Auflösepotential der NiP-Schicht mit 0,05 ppm TU ist im Vergleich zu der Auflösung der NiP-Schicht mit 0,5 ppm TU größer. Wird die Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten von 0,5 auf 1 ppm erhöht sinkt das Auflösepotential bei 5 A/dm² von 0,71 V auf 0,31 V ab. Die Abb. 138 c) zeigt das Auflösepotential in Abhängigkeit von der Stromdichte im Auflöseelektrolyten 4. Das Auflösepotential der NiP-Schicht mit 0,05 und 1 ppm TU ist im Vergleich zu der Auflösung der NiP-Schicht mit 3 ppm TU größer. Wird die Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten von 0,05 ppm auf 3 ppm erhöht sinkt das Auflösepotential bei 5 A/dm² von 0,57 V auf 0,14 V ab. Die Abb. 139 zeigt das Auflösepotential (a) und die Auflöserate (b) in Abhängigkeit von der Stromdichte der Auflösung der NiP-Schicht mit 1 ppm TU im Auflöseelektrolyten 4.

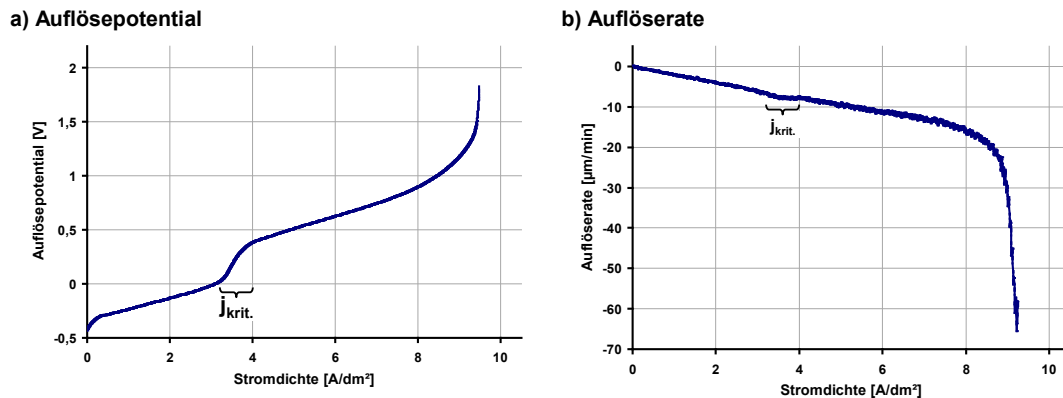


Abb. 139: Verlauf des Auflösepotentials (a) und der Auflöserate (QCM) (b) der galvanodynamischen Auflösung im Auflöseelektrolyten 4. 300 s autokatalytischen NiP-Abscheidung im Abscheideelektrolyten mit Thioharnstoff. Abscheidung und Auflösung innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Die Abb. 139 a) zeigt den Verlauf des Auflösepotentials in Abhängigkeit von der Stromdichte. Das Auflösepotential steigt bis zu einer kritischen Stromdichte j_{krit} linear an. Das Auflösepotential steigt Sprunghaft bei der kritischen Stromdichte an. Der lineare Anstieg des Auflösepotentials wird bei $j > j_{krit}$ beobachtet. Das Ende der Auflösung ist bei ca. 9 A/dm² durch den Potentialsprung auf das Zersetzungspotential des Elektrolyten gekennzeichnet. Die Abb. 139 b) zeigt die Auflöserate in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Auflöserate steigt mit zunehmender Stromdichte linear an. Die Auflöserate zeigt zwischen der Stromdichte 3-4,5 A/dm² ($j \approx j_{krit}$) einen nicht linearen Verlauf, die Auflöserate steigt weniger stark an.

Die beschriebene kritische Stromdichte wird im Auflöseelektrolyten 4 und der Schwefelsäure beobachtet. Der sprunghafte Potentialanstieg in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration ermöglicht die Beschreibung der Thioharnstoffkonzentration durch die Auflöseuntersuchung. Der Auflöseelektrolyt 4 wird für die weiteren Versuche verwendet. Die Abb. 140 zeigt die galvanodynamische Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH 3-4,5 in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten.

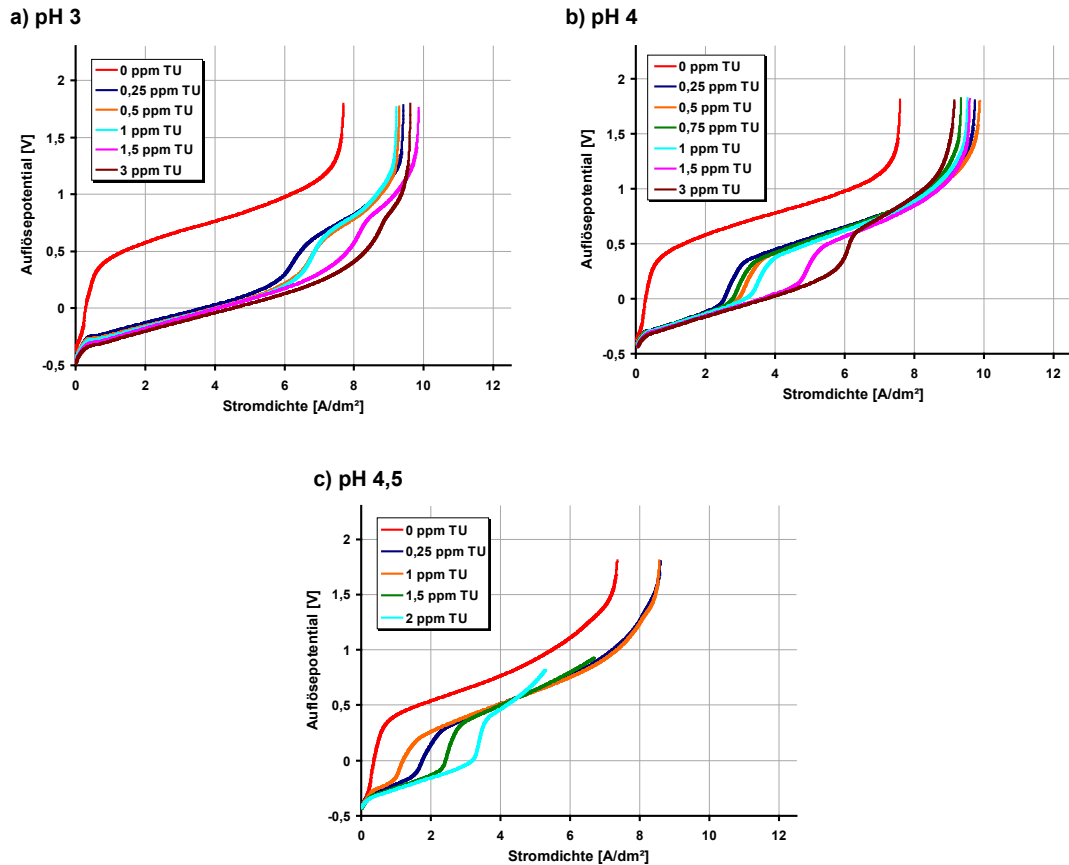


Abb. 140: Verlauf des Auflösepotentials der galvanodynamischen NiP-Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH 3, pH 4 und pH 4,5. Abscheidung und Auflösung im Becherglas.

Die Abb. 140 zeigt die galvanodynamische Auflösung in Abhängigkeit vom pH-Wert des Auflöseelektrolyten. Der pH-Wert des Auflöseelektrolyten beeinflusst die kritische Stromdichte $j_{krit.}$. Durch die Verschiebung des pH-Wertes von pH 4 auf pH 3 des Auflöseelektrolyten verschiebt sich die kritische Stromdichte in positiver Richtung. Der Potentialsprung wird bei höherer Stromdichte beobachtet. Wird der pH-Wert des Auflöseelektrolyten von pH 4 auf pH 4,5 erhöht, sinkt die kritische Stromdichte ab.

Die Abb. 141 zeigt den Verlauf des Auflösepotentials während der galvanostatischen Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten. Die galvanostatische Auflösung wird im Auflöseelektrolyten 4 mit unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt.

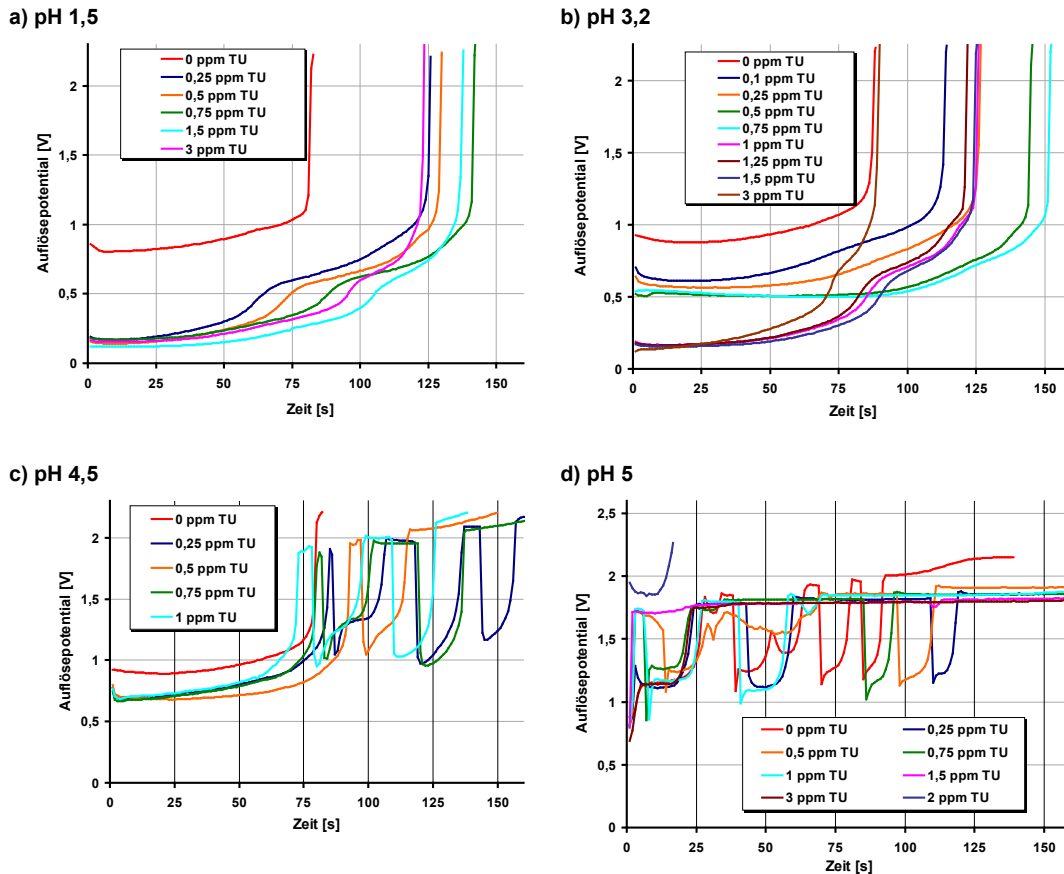


Abb. 141: Verlauf des Auflösepotentials der galvanostatischen NiP-Auflösung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten. Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit pH 1,5, pH 3,2, pH 4,5 und pH 5. Abscheidung und Auflösung im Becherglas.

Die Abb. 141 a) zeigt die galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyt 4 mit dem pH-Wert 1,5. Die Auflösepotentiale der NiP-Schichten aus dem Abscheideelektrolyten mit Thioharnstoff weisen ein geringes Auflösepotential von ca. 0,15 V auf. Die unterschiedliche Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten beeinflusst das Auflösepotential nicht signifikant. Das Auflösepotential der Standardabscheidung ohne Thioharnstoff liegt bei ca. 0,8 V. Die Abb. 141 b) zeigt die galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyten 4 mit dem pH-Wert 3,2. Das Auflösepotential der Standardschicht ohne Thioharnstoff wird im Vergleich zu der Auflösung mit einem pH-Wert von 1,5 V nicht beeinflusst. Das Auflösepotential der NiP-Schichten im Abscheideelektrolyten mit 0,1-0,75 ppm TU ist ca. 0,55 V auf. Das Auflösepotential der NiP-Schichten mit einem Thioharnstoffgehalt ab 1 ppm im Abscheideelektrolyten ist ca. 0,15 V. Die Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyt beeinflusst das Auflösepotential signifikant. Die Abb. 141 c) zeigt die galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyt mit dem pH-Wert 4,5. Das Auflösepotential der Standardschicht ohne Thioharnstoff wird im Vergleich zu der Auflösung mit einem pH-Wert von 1,5 nicht beeinflusst. Das Auflösepotential der NiP-Schicht mit Thioharnstoff im Abscheideelektrolyten ist ca. 0,65 V. Die Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten beeinflusst das Auflösepotential nicht signifikant. Die Schwankungen des Auflösepotentials bei Auflöseende deuten darauf hin, dass die nicht vorhandene teilweise aufgelöste NiP-Schicht passiviert. Die Abb. 141 d) zeigt die galvanostatische Auflösung im Auflöseelektrolyt mit dem

pH-Wert 5. Das Auflösepotential schwankt zwischen 1,1 V und 1,9 V. Die Auflösung wird durch die Passivierung der NiP-Schicht verhindert. Der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten wird in dem Auflöseselektrolyten 4 mit dem pH-Wert 5 nicht beobachtet.

10.7 Einfluss des Phosphorgehaltes und des Schwefelgehaltes auf das Auflösepotential

Durch den Einsatz von Thioharnstoff wird Schwefel mit in die Schicht eingebaut und der Phosphorgehalt der NiP-Schicht nimmt ab (vgl. Kap. 2.2.4.3). Um zu überprüfen ob der Schwefeleinbau oder die Abnahme der Phosphorkonzentration für das geringere Auflösepotential verantwortlich ist, wurde eine mittelposphorige NiP-Schicht ohne Schwefelkomponente abgeschieden und aufgelöst. Folgende Abbildung zeigt die Auflösepotentiale einer hochphosphorhaltige NiP-Schicht (HP), einer mittelposphorhaltige Schicht mit und ohne Thioharnstoff abgeschieden (mid P - ohne TU bzw. mit TU).

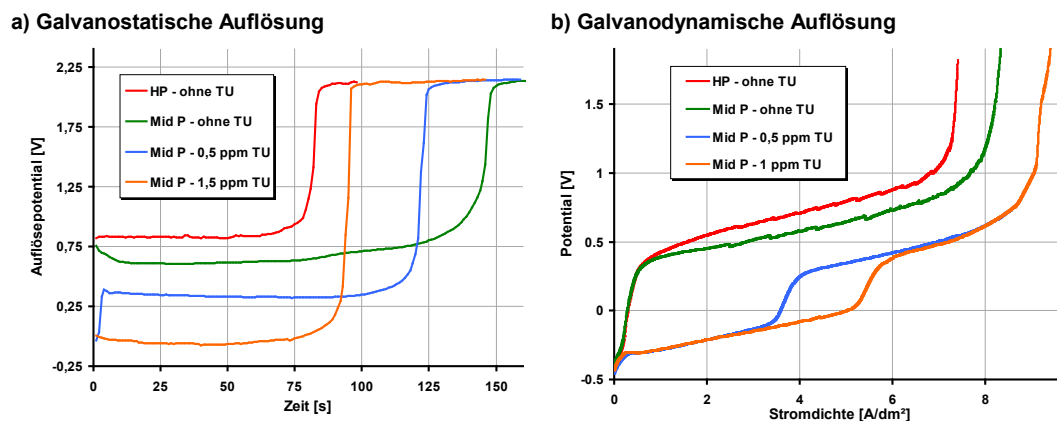


Abb. 142: Verlauf des Auflösepotentials während der galvanostatischen (a) und der galvanodynamischen (b) NiP-Auflösung in Abhängigkeit von der NiP-Schicht-Zusammensetzung. Auflösung im Auflöseselektrolyten 4 mit pH 3,9. Abscheidung und Auflösung im Becherglas. Unterscheidung der NiP-Schicht in hochphosphorhaltige NiP-Schicht (HP), in mittelposphorhaltige Schicht ohne Thioharnstoff abgeschieden (mid P - ohne TU) und in mittelposphorhaltige Schicht mit Thioharnstoff abgeschieden (mid P - mit TU).

Das Auflösepotential der hochphosphorhaltigen Schicht (ca. 11 Gew.-% P) zeigt das höchste Auflösepotential von ca. 0,8 V (Abb. 142 a). Das Auflösepotential der mid P-Schicht (ca. 7 Gew.-% P) nimmt von 0,75 V bei Auflöseseinsetz auf ca. 0,6 V nach 15 s ab. Das geringere Auflösepotential der mid P-Schicht ist auf den geringeren Phosphorgehalt zurückzuführen. Das Auflösepotential der mid P-Schicht mit 0,5 ppm Thioharnstoff ist bei Abscheidebeginn ca. 0 V und steigt nach 5 s auf ca. 0,3 V an. Durch eine höhere Thioharnstoffkonzentration von 1,5 ppm ist das Auflösepotential ca. 0 V. Das geringere Auflösepotential der mid P-Schicht mit TU ist auf den Einbau von Schwefel in die Schicht zurückzuführen (vgl. Kap. 2.2.6). Der Phosphorgehalt der mid P-Schicht mit TU ist ca. 7 Gew.-% P und damit gleich dem Phosphorgehalt der mid P-Schicht ohne TU.

Die galvanodynamische Auflösung der vier unterschiedlichen NiP-Schichten ermöglicht ebenfalls die Unterscheidung der 4 Schichten (Abb. 142 b). Der Verlauf

des Auflösepentials in Abhängigkeit von der Stromdichte zeigt, dass die mit P-Schichten mit Thioharnstoff eine kritische Stromdichte aufweisen, bei der das Potential sprunghaft ansteigt (vgl. Abb. 139, S. 122). Die höhere Thioharnstoffkonzentration führt zu einer höheren kritischen Stromdichte. Die kritische Stromdichte ist zum einen von der Thioharnstoffkonzentration während der Abscheidung und zum anderen von dem pH-Wert des Auflöseelektrolyten abhängig. Wird der pH-Wert des Auflöseelektrolyten konstant gehalten, kann der Thioharnstoffgehalt im Abscheideelektrolyten abgeschätzt werden. Die kritische Stromdichte steigt mit höherer Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten an und sinkt mit geringerem pH-Wert des Auflöseelektrolyten (vgl. Abb. 140, S. 123).

10.8 Zusammenfassung

Thioharnstoff kann als Beschleuniger und als Inhibitor eingesetzt werden. Die Zugabe von Thioharnstoff führt zu einem Anstieg der Abscheiderate. Mit zunehmender Konzentration wirkt Thioharnstoff inhibierend, ab 5 ppm TU ist eine Abscheidung vollständig inhibiert (vgl. Kap. 10.3). Der inhibierende Einfluss bei zunehmender Bleikonzentration ist mit Thioharnstoff geringer. Der Einfluss von Thioharnstoff ist im Vergleich zu dem Einfluss von Blei stärker (Kap. 10.4).

Das Auflösepential sinkt durch die Abscheidung mit Thioharnstoff von 0,8 V auf 0,1 V ab. Dies kann durch den Einbau von Schwefel und das Absinken des Phosphorgehaltes durch Thioharnstoff erklärt werden.

Die galvanostatische Auflösung erlaubt die Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten zwischen 0-0,5 ppm und >1 ppm abzuschätzen. Schwefel wird durch Thioharnstoff mit in die NiP-Schicht eingebaut und ist für das geringere Auflösepential verantwortlich. Der Phosphorgehalt der NiP-Schicht von 7 Gew.-% beeinflusst das Auflösepential (0,6 V) im Vergleich zu dem Schwefeleinbau durch den Thioharnstoff (0-0,3 V) weniger stark (vgl. Kap. 10.7).

11 Strömungsabhängigkeit

In diesem Kapitel wird der Strömungseinfluss innerhalb der Strömungszelle 2.1, 2.2 und 3 diskutiert. Die Strömungsbedingungen innerhalb der Strömungszelle werden durch die Schichtdickenverteilung der NiP beschichtete Quarzelektrode dargestellt. Die geringere Abscheidengeschwindigkeit mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird in den Strömungszellen 2.2 und 3 mit Blei beobachtet. Der inhibierende Einfluss der Bleikonzentration wird in Kap. 9 beschrieben. Die Strömungsabhängigkeit von Thioharnstoff wird in Kap. 11.2 beschrieben und ist dem Einfluss der Thioharnstoffkonzentration gegenübergestellt. Der beschleunigende Effekt bei geringer Konzentration und die Inhibierung der Abscheidung bei hohen Konzentrationen werden in Kap. 10.3 beschrieben

11.1 Strömungszelle 2.1

Die Abb. 143 zeigt die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der autokatalytischen NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.1.

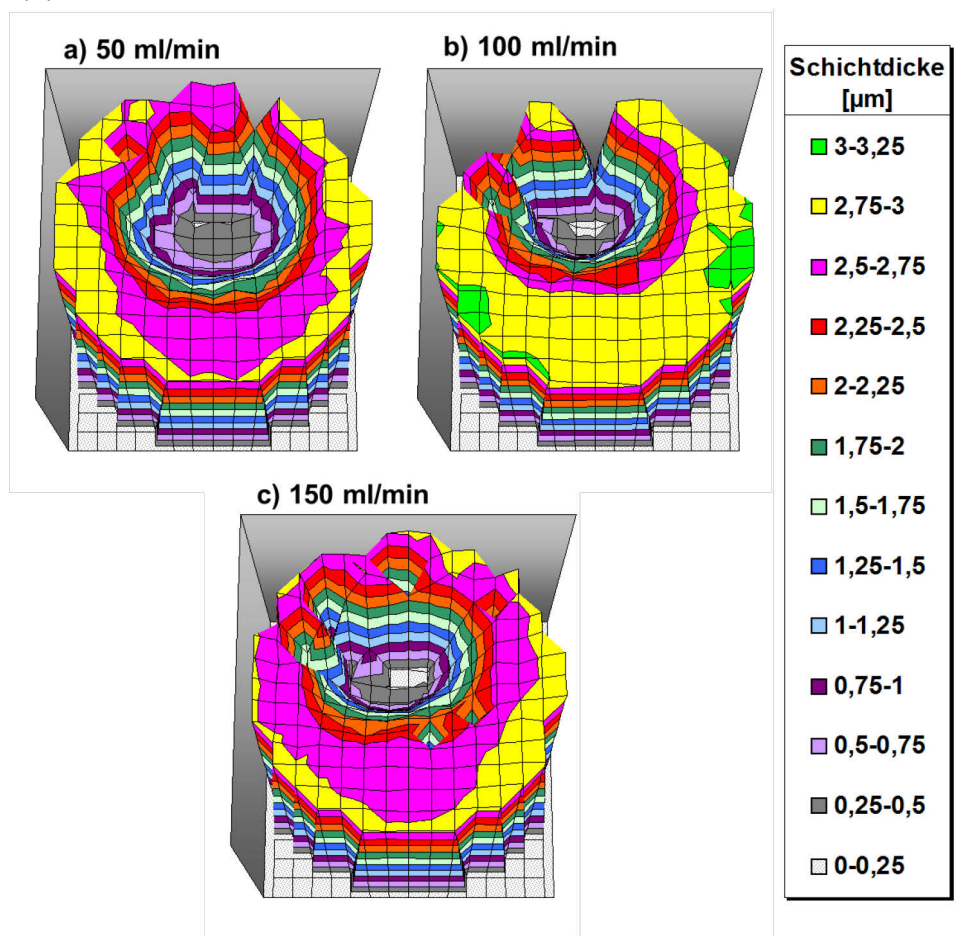


Abb. 143: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Eingangsströmung von 50 ml/min bis 150 ml/min. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 1200 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.1 mit 0,5 mm Spalthöhe und 0,7 ppm Pb.

Die Schichtdickenverteilung der Strömungszelle 2.1 zeigt für die Spalthöhe von 0,5 mm eine lokale Inhibierung der NiP-Abscheidung im oberen Bereich der Elektrode. Die lokale kreisrunde Inhibierung deutet auf das Anhaften einer Gasblase hin. Die Inhibierung der Abscheidung wird durch die schlechte Benetzung der verwendeten Materialien (O-Ring, ECTFE-Kunststoff) und die nicht optimale Strömungsgeometrie erklärt. Dieser Zusammenhang ist in Kap. 7.5 beschrieben und im Anhang 13.14 grafisch dargestellt. Die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min auf 150 ml/min führt nicht zur Verbesserung der Schichtdickenverteilung. Die anhaftenden Gasblasen werden nicht durch eine stärkere Strömung verhindert.

Die Abb. 144 zeigt die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Strömungszelle 2.1 mit 2 mm Spalthöhe.

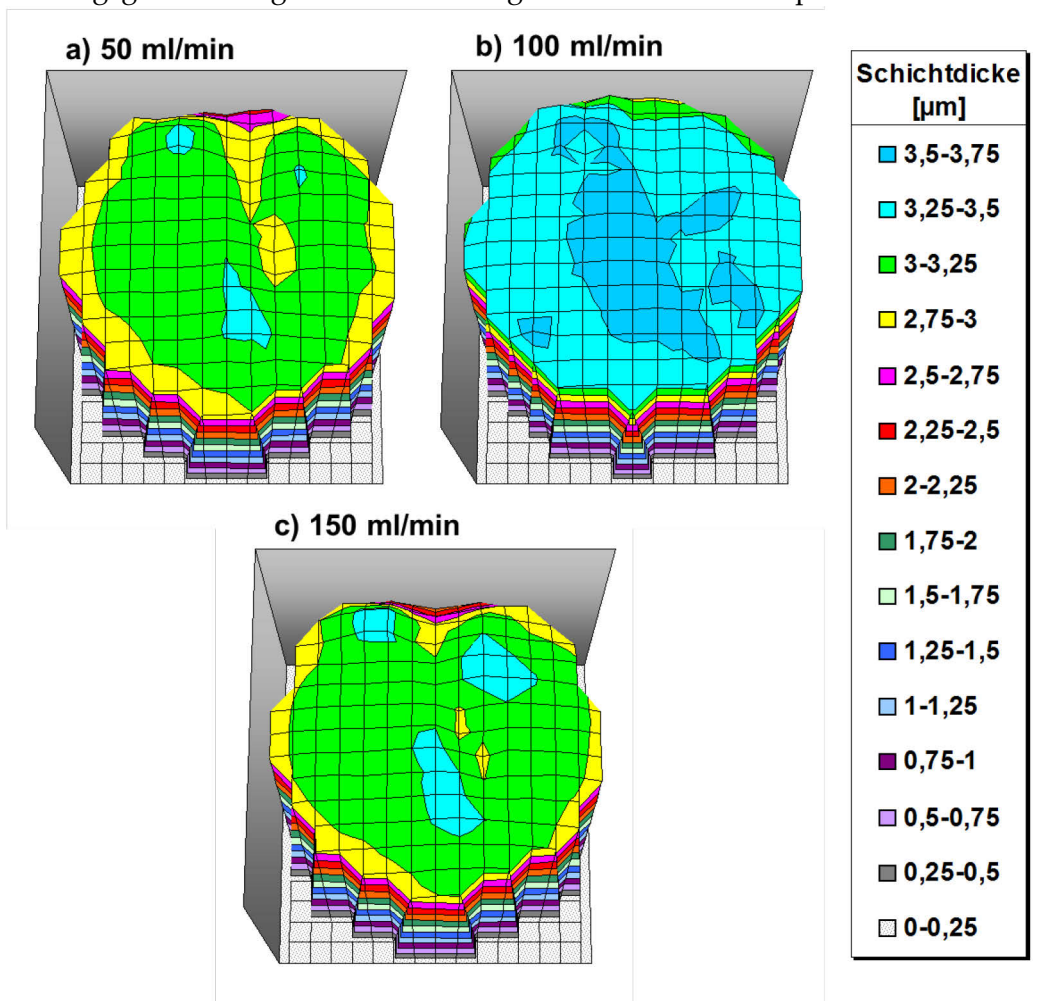


Abb. 144: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Eingangsströmung von 50 ml/min bis 150 ml/min. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 1200 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.1 mit 2 mm Spalthöhe und 0,7 ppm Pb.

Die lokale Inhibierung der NiP-Abscheidung aufgrund von Gasblasen wird mit einer Spalthöhe von 2 mm innerhalb der Strömungszelle 2.1 nicht beobachtet. Die Schichtdickenverteilung zeigt im oberen Bereich der Quarzelektrode eine starke Inhibierung (Abb. 144 a+c). Diese Inhibierung des oberen Bereichs ist auf Gasblasen im zwischen der inneren ECTFE-Hülse und der Außenwand zu erklären. Schematisch ist dies im Anhang 13.14 dargestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst die Schichtdi-

ckenverteilung nicht. Die zunehmende Inhibierung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird innerhalb der Strömungszelle 2.1 nicht beobachtet. Die uneinheitlichen Strömungsbedingungen erlauben die Darstellung der zunehmenden Inhibierung durch die stärkere Strömung innerhalb der Strömungszelle 2.1 nicht. Die Schichtdickenverteilung der Strömungszelle 2.1 mit einer Spalthöhe von 3 mm ist im Anhang 13.21 dargestellt. Die Schichtdickenverteilung mit 3 mm Spalthöhe ähnelt der Schichtdickenverteilung mit 2 mm.

11.2 Strömungszelle 2.2

Die Abb. 145 zeigt die Schichtdickenverteilung der autokatalytischen NiP-Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 2.2.

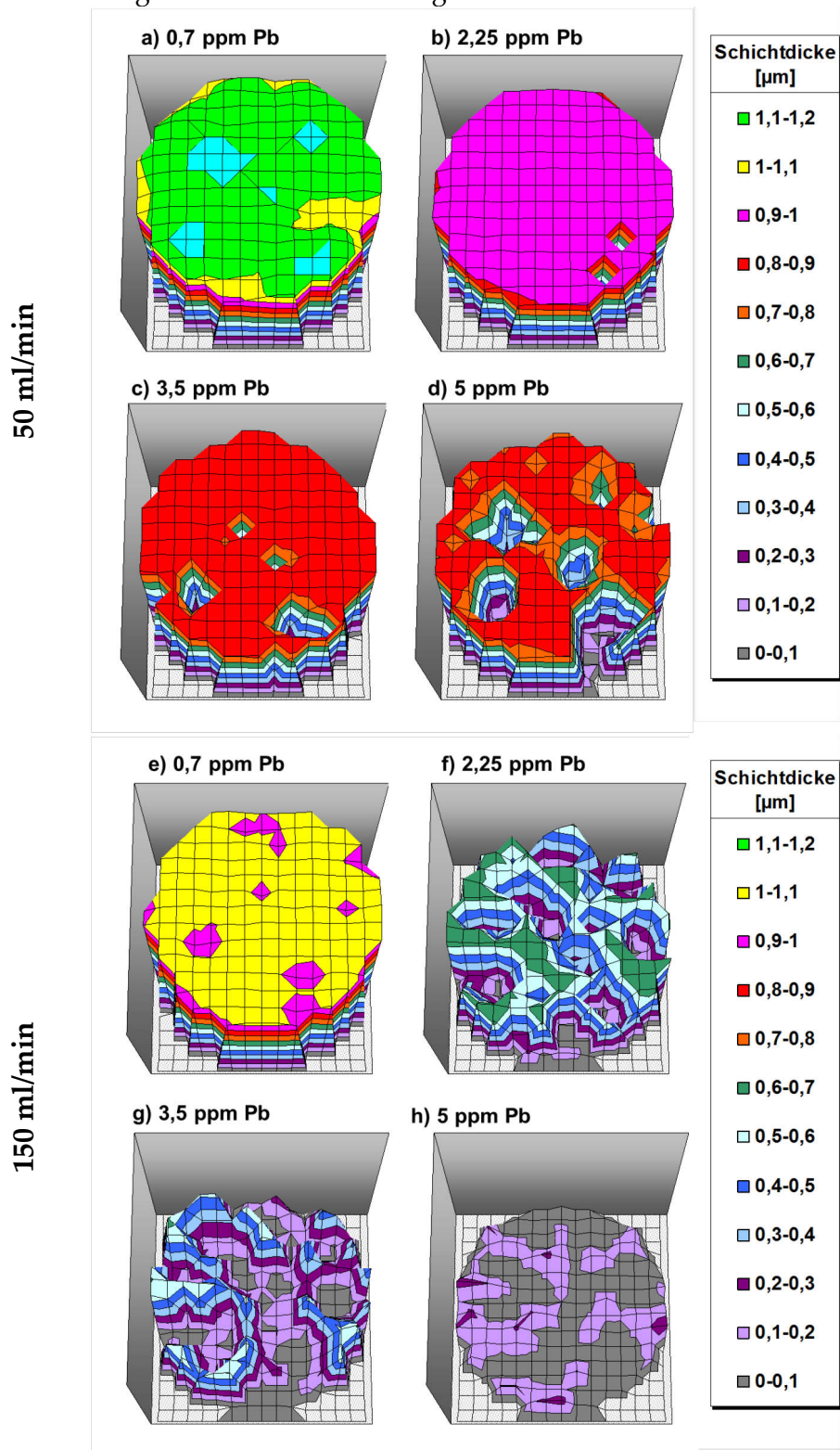


Abb. 145: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Bleikonzentration von 0,7 ppm bis 12,25 ppm. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 1200 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.2 mit 2 mm Spalt-höhe und 50 ml/min (oben) und 150 ml/min (unten) Eingangsströmung.

Die Abb. 145 a-d) zeigt die Schichtdickenverteilung der Strömungszelle 2.2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min. Die Abb. 145 e-f) zeigt die Schichtdickenverteilung der Quarzelektrolyte mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 ml/min. Die Bleikonzentration wird von 0,7 ppm bis 5 ppm gesteigert. Die Schichtdickenverteilung zeigt mit zunehmender Bleikonzentration und mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit eine Zunahme der Schichtdickenabweichung einzelner Messpunkte. Die NiP-Schicht wird durch die höhere Bleikonzentration und mit stärkerer Anströmung stärker lokal inhibiert. Die Strömungsgeschwindigkeit von 150 ml/min führt ab einer Bleikonzentration von 2,25 ppm zu einer starken Inhibierung der Schichtabscheidung. Mit der Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min und einer Bleikonzentration von 2,25 ppm wird eine geringere Inhibierung der Abscheidung beobachtet. Die nahezu vollständige Inhibierung der Abscheidung kann mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 ml/min und 5 ppm Bleikonzentration beobachtet werden. Die annähernd vollständige Inhibierung der Abscheidung mit 50 ml/min Strömungsgeschwindigkeit wird mit einer Bleikonzentration von größer 12,25 ppm Blei beobachtet (vgl. Kap. 9.3).

Die Abb. 146 zeigt die mittlere Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit.

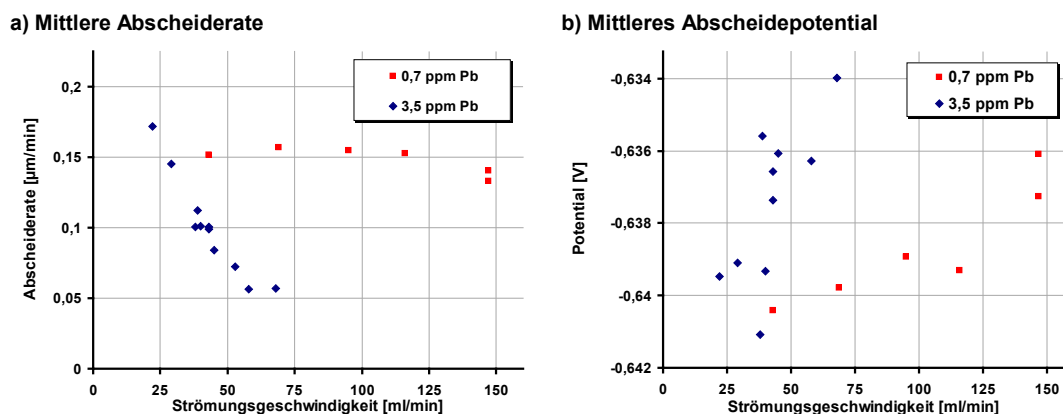


Abb. 146: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a) und mittleres Abscheidepotential (b) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 23-145 ml/min. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 3,5 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 146 a) zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für die Bleikonzentration von 0,7 ppm und 3,5 ppm Pb. Die Abscheiderate wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit geringer. Die Abnahme der Abscheiderate durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit ist mit 0,7 ppm Pb ab 110 ml/min zu erkennen. Die Abnahme der Abscheiderate der autokatalytische Abscheidung mit 3,5 ppm Pb wird ab 25 ml/min Strömungsgeschwindigkeit beobachtet. Die stärkere Inhibierung der Abscheidung mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird durch die Bleikonzentration von 3,5 ppm bereits bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit beobachtet. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung wird bei hoher Strömungsgeschwindigkeit nicht beobachtet. Die Abscheiderate mit 3,5 ppm Pb und einer Strömungsgeschwindigkeit von 57 ml/min und 70 ml/min beträgt 0,06 µm/min.

Die Abb. 146 b) zeigt das mittlere Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Das Abscheidepotential wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit weniger kathodisch. Die Abhängigkeit des Abscheidepotentials von der Strömungsgeschwindigkeit ist mit der Bleikonzentration von 3,5 ppm stärker. Die Abweichungen des Abscheidepotentials der beiden Versuchsreihen mit 0,7 ppm und 3,5 ppm Pb sind groß und werden bereits in Kap. 9 beschrieben. Das mittlere Abscheidepotential wird im Vergleich zu der Abscheiderate geringer von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Das mittlere Abscheidepotential sinkt ab einer kritischen Abscheiderate von kleiner $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ signifikant ab. Der geringere Einfluss des Abscheidepotentials durch die Strömungsgeschwindigkeit wird durch die größere elektrochemisch aktive Elektrodenfläche im Vergleich zu der kleineren massensensitive Elektrodenfläche beschrieben (vgl. Kap. 3.1).

Im Anhang sind die mittlere Abscheiderate, der Verlauf der Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung mit 0,7 ppm und 3,5 ppm Pb dargestellt (vgl. Anhang 13.22).

Die Abb. 147 zeigt die mittlere Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und der Thioharnstoffkonzentration.

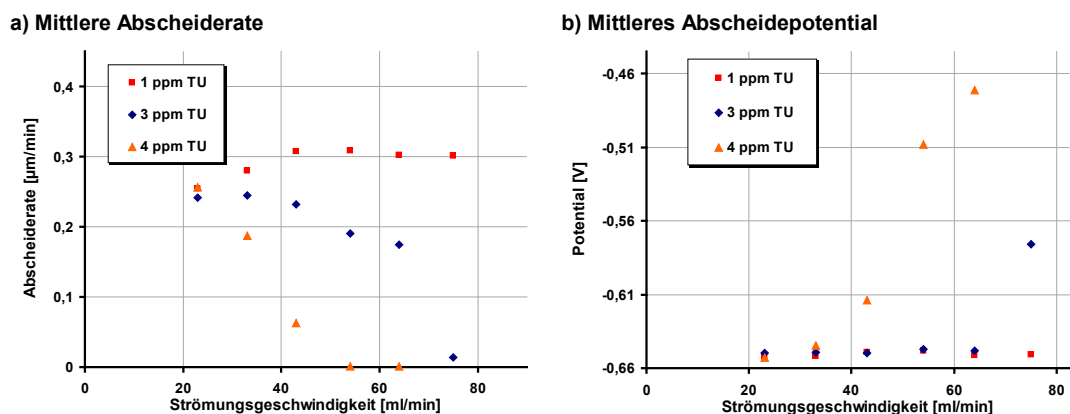


Abb. 147: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 1-4 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 147 a) zeigt die mittlere Abscheiderate der autokatalytischen Abscheidung mit einer Thioharnstoffkonzentration von 1 ppm, 3 ppm und 4 ppm in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die zunehmende Abscheiderate mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zwischen 23-42 ml/min wird mit einer Thioharnstoffkonzentration von 1 ppm beobachtet. Die Abscheiderate bleibt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit von 42-75 ml/min und 1 ppm TU konstant. Die Abscheiderate mit 3 ppm TU und einer Strömungsgeschwindigkeit von 23-35 ml/min ist konstant. Die Abscheiderate wird ab 35 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und mit 3 ppm Thioharnstoff kleiner. Die Abscheiderate mit 4 ppm TU wird ab einer Strömungsgeschwindigkeit von 23 ml/min mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit kleiner. Die Abscheiderate sinkt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit stark ab, eine vollständige Inhibierung der Abscheidung kann ab 55 ml/min und einer Thioharnstoffkonzentration von 4 ppm beobachtet werden. Die

Strömungsabhängigkeit der Abscheiderate ist mit höherer Thioharnstoffkonzentration stärker. Die Abb. 147 b) zeigt das mittlere Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Das mittlere Abscheidepotential wird im Vergleich zu der Abscheiderate geringer von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Das mittlere Abscheidepotential sinkt ab einer kritischen Abscheiderate von kleiner $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ signifikant ab. Der geringere Einfluss des Abscheidepotentials durch die Strömungsgeschwindigkeit wird durch die größere elektrochemisch aktive Elektrodenfläche im Vergleich zu der kleineren massensensitive Elektrodenfläche beschrieben (vgl. Kap. 3.1). Im Anhang 13.23 sind die mittlere Abscheiderate, der Verlauf der Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung mit 1 ppm, 3 ppm und 4 ppm TU dargestellt.

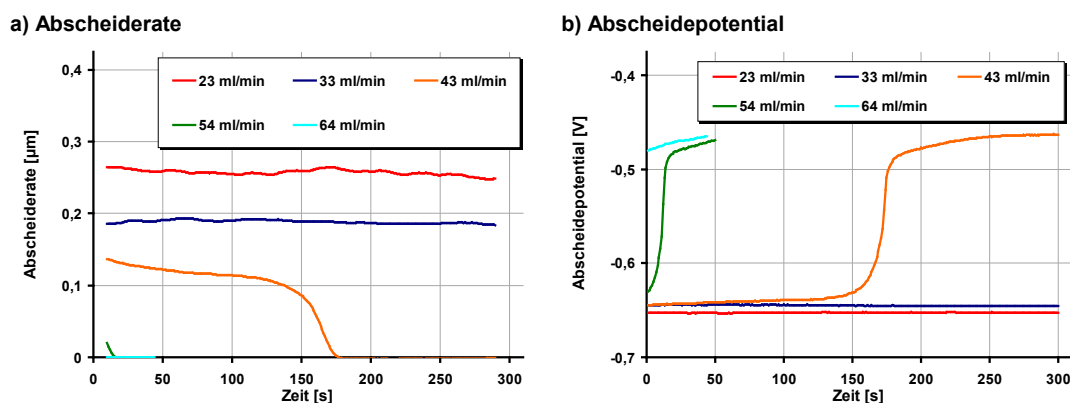


Abb. 148: Verlauf der Abscheiderate (QCM) (a) und des Abscheidepotentials (b) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 4 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 148 zeigt den Verlauf der Abscheiderate und des Abscheidepotentials in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Die Abb. 148 a) zeigt den Verlauf der Abscheiderate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit ist für die autokatalytische NiP-Abscheidung mit 4 ppm TU. Die Abscheiderate ist mit 23-33 ml/min Strömungsgeschwindigkeit konstant. Die Abscheiderate ist in den ersten 150 s der autokatalytischen Abscheidung mit 43 ml/min Strömungsgeschwindigkeit konstant. Nach 150 s fällt die Abscheiderate sprunghaft ab, die Abscheidung wird vollständig inhibiert. Die Abscheidung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 43 ml/min ist nur in den ersten 10 s zu beobachten. Die Abb. 148 b) zeigt den Verlauf des Abscheidepotentials in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Das Abscheidepotential ist mit der Strömungsgeschwindigkeit von 23 ml/min und 33 ml/min konstant. Das Abscheidepotential steigt nach 150 s während der autokatalytischen Abscheidung mit 43 ml/min Strömungsgeschwindigkeit an. Ab diesem Zeitpunkt sinkt die Abscheiderate auf null ab, die Abscheidung wird vollständig inhibiert. Der Verlauf des Abscheidepotentials (Abb. 148 a) und der Abscheiderate (Abb. 148 b) zeigt die vollständige Inhibierung der Abscheidung nach einer kritischen Abscheidezeit mit 43 ml/min.

11.3 Strömungszelle 3

Die Abb. 149 zeigt die Schichtdickenverteilung der Abscheidung innerhalb der Strömungszelle 3 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit.

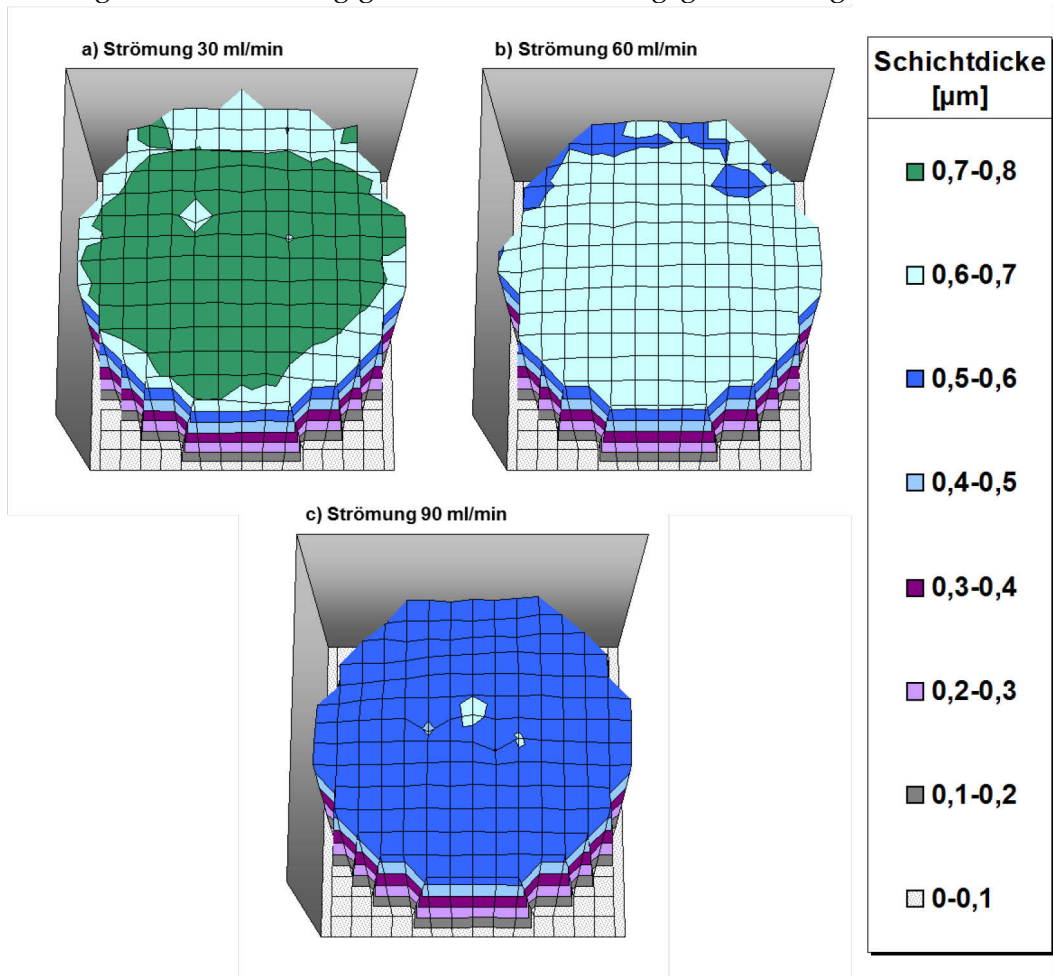


Abb. 149: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Eingangsströmung von 30 ml/min bis 90 ml/min. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 300 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 3 mit 1 mm Spalthöhe und 0,7 ppm Pb.

Die Schichtdickenverteilung der NiP-Abscheidung zeigt die gleichmäßige Verteilung der Schichtdicke unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Die geringen Abweichungen der Schichtdicke mit 0,7 ppm Pb im Abscheideelektrolyten sind nicht signifikant. Die lokale Inhibierung der Schichtabscheidung wird mit der Strömungsgeschwindigkeit von 30-90 ml/min nicht beobachtet. Die zunehmende Inhibierung der mittleren Abscheiderate mit steigender Strömungsgeschwindigkeit geht nicht mit der lokalen Inhibierung einzelner Bereiche einher.

Die Abb. 150 zeigt die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für die autokatalytische Abscheidung mit 3,5 ppm Pb.

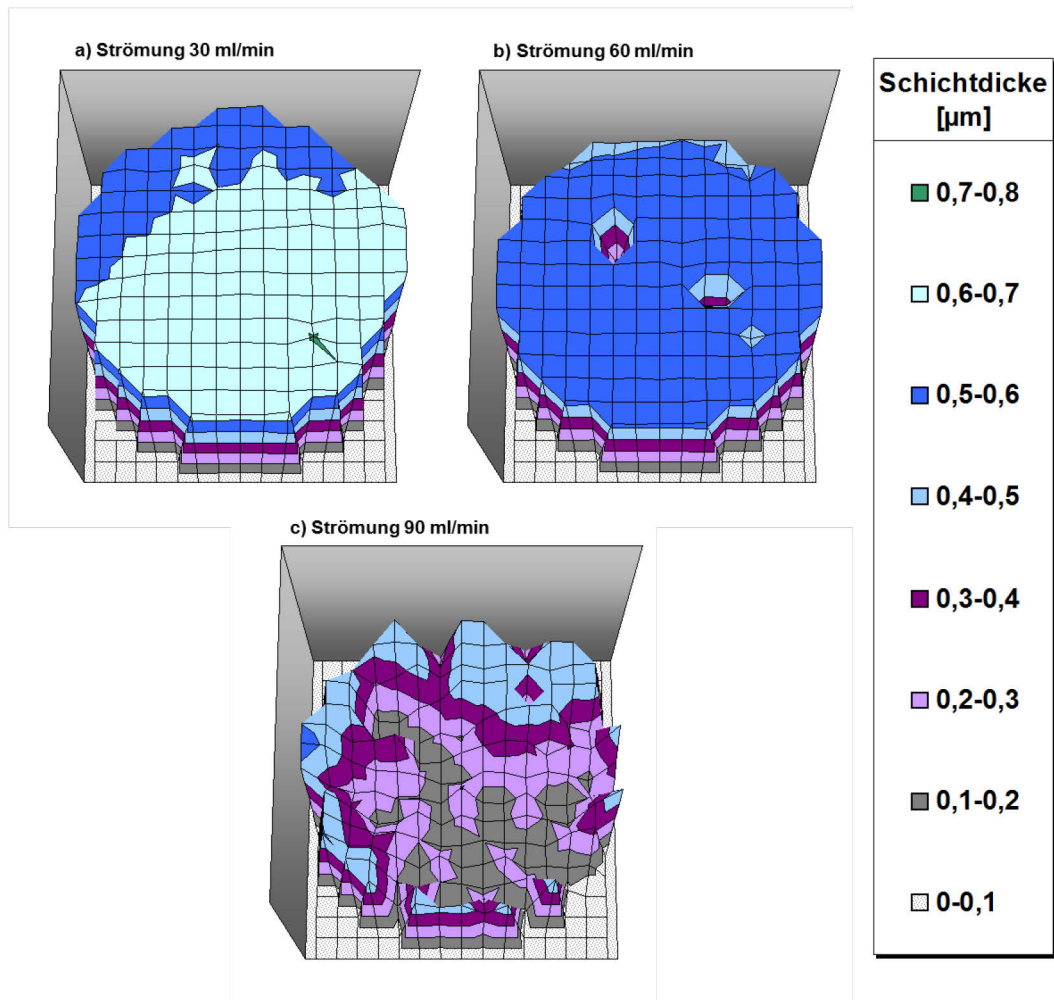


Abb. 150: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Eingangsströmung von 30 ml/min bis 90 ml/min. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 300 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 3 mit 1 mm Spalthöhe und 3,5 ppm Pb.

Die Schichtdickenverteilung mit der Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min ist gleichmäßig. Die Schichtdickenverteilung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 ml/min zeigt zwei Messpunkte mit geringerer Schichtdicke. Die Abscheidung wird durch die Steigerung von 30 ml/min auf 60 ml/min lokal an zwei Stellen inhibiert. Die Strömungsgeschwindigkeit von 90 ml/min führt im Vergleich zu der Strömungsgeschwindigkeit von 30-60 ml/min zu einer deutlich stärkeren Inhibierung der Schichtabscheidung. Die Schichtdickenverteilung zeigt im Randbereich der Quarzelektrode eine größere Schichtdicke im Vergleich zur Elektrodenmitte.

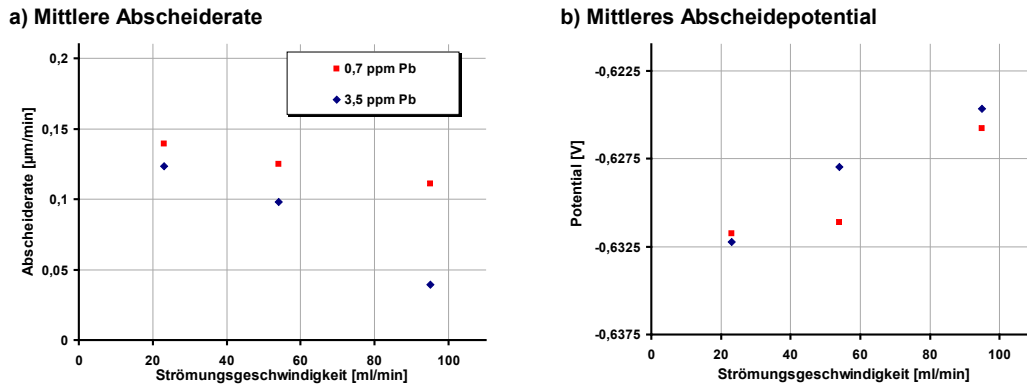
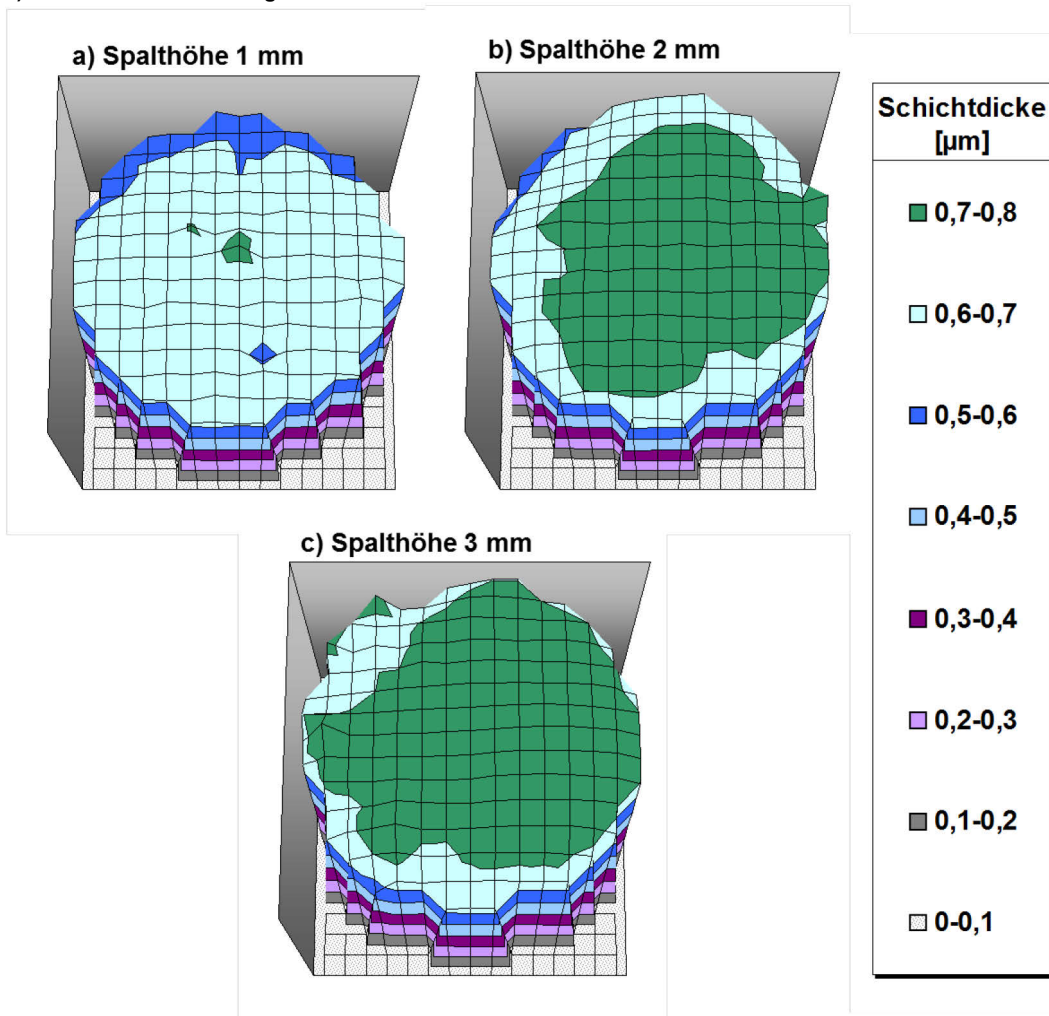


Abb. 151: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7-3,5 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 3 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 151 zeigt die mittlere Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für die Bleikonzentration von 0,7 ppm und 3,5 ppm. Die Abb. 151 a) zeigt die mittlere Schichtdicke in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit sinkt die Abscheiderate der beiden Versuchsreihen mit 0,7 ppm und 3,5 ppm Pb ab. Der Abfall der Abscheiderate mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ist mit 3,5 ppm Pb stärker im Vergleich zu der Abscheidung mit 0,7 ppm Pb. Die Abscheidung wird durch die höhere Bleikonzentration stärker mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit inhibiert. Die Abb. 151 b) zeigt das mittlere Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Das Abscheidepotential steigt mit zunehmender Strömung an. Im Anhang 13.24 sind die mittlere Abscheiderate, der Verlauf der Abscheiderate und das mittlere Abscheidepotential der autokatalytischen Abscheidung mit 0,7 ppm und 3,5 ppm Pb dargestellt.

Die Abb. 152 zeigt die Schichtdickenverteilung a-c) und die mittlere Abscheiderate d) in Abhängigkeit von der Spalthöhe der autokatalytischen Abscheidung mit 3,5 ppm Pb.

a)-c) Schichtdickenverteilung



d) Mittlere Abscheiderate

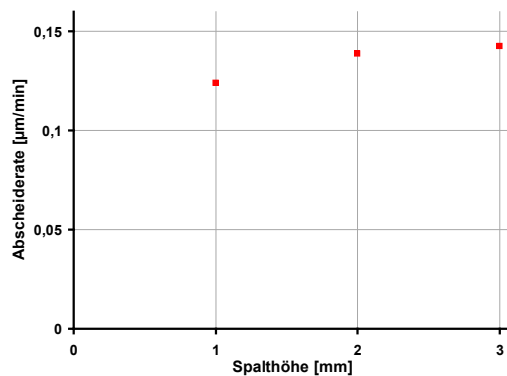


Abb. 152: Schichtdickenverteilungen (XRF) (a) und mittlere Schichtdicke (QCM) (b) in Abhängigkeit von der Spalthöhe 1 mm bis 3 mm. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 300 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 3 mit einer Eingangsströmung von 30 ml/min und 3,5 ppm Pb.

Die Abb. 152 a-c) zeigt die Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Spalthöhe. Die Schichtdickenverteilung der drei unterschiedlichen Spalthöhen zeigt keine starke Inhibierung einzelner Messpunkte. Die Abweichung einzelner Messpunkte wird nicht durch die unterschiedliche Spalthöhe beeinflusst. Die

Abb. 152 d) zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Spalthöhe. Die Abscheiderate steigt mit zunehmender Spalthöhe an. Eine größere Spalthöhe führt zu einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit im Spalt und somit zu einer geringeren Inhibierung der Abscheidung.

11.4 Vergleich der Strömungszelle 2.2 und 3

Die Abb. 153 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Versuchsreihe in Strömungszelle 2.2 und 3.

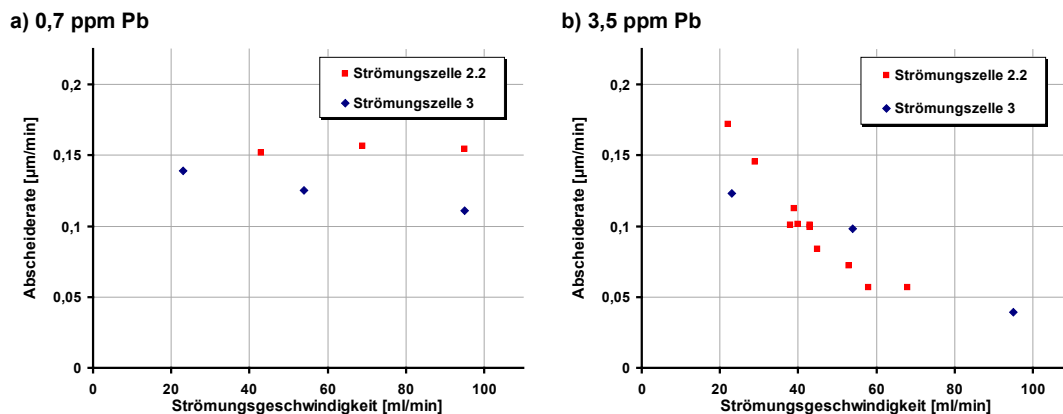


Abb. 153: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm (a) und 3,5 ppm (b) Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 und Strömungszelle 3 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 153 a) zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3 mit 0,7 ppm Pb. Die zunehmende Inhibierung der Abscheiderate mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wird innerhalb der Strömungszelle 3 beobachtet. Die Abscheiderate innerhalb Strömungszelle 2.2 wird durch die Strömungsgeschwindigkeit nicht signifikant beeinflusst. Der Einfluss der Abscheiderate von der Strömungsgeschwindigkeit ist innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 0,7 ppm Pb nicht nachweisbar. Die Abb. 153 b) zeigt die mittlere Abscheiderate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3 mit 3,5 ppm Pb. Die Abscheiderate wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3 stärker inhibiert.

Der Vergleich der Abscheideraten innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3 zeigt, dass die Strömungsabhängigkeit von der Abscheiderate innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 0,7 ppm Pb nicht beobachtet werden kann. Der Einfluss der Strömungsbedingungen auf die Abscheiderate mit 0,7 ppm Pb wird durch die Optimierung der Strömungsbedingungen innerhalb der Strömungszelle 3 beobachtet. Die Strömungsabhängigkeit der Abscheiderate wird mit 3,5 ppm Pb in den beiden verwendeten Strömungszellen beobachtet.

11.5 Vergleich der Inhibierung durch die Bleikonzentration und die Strömungsgeschwindigkeit

Die Abb. 154 zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle 2.2 und 3.

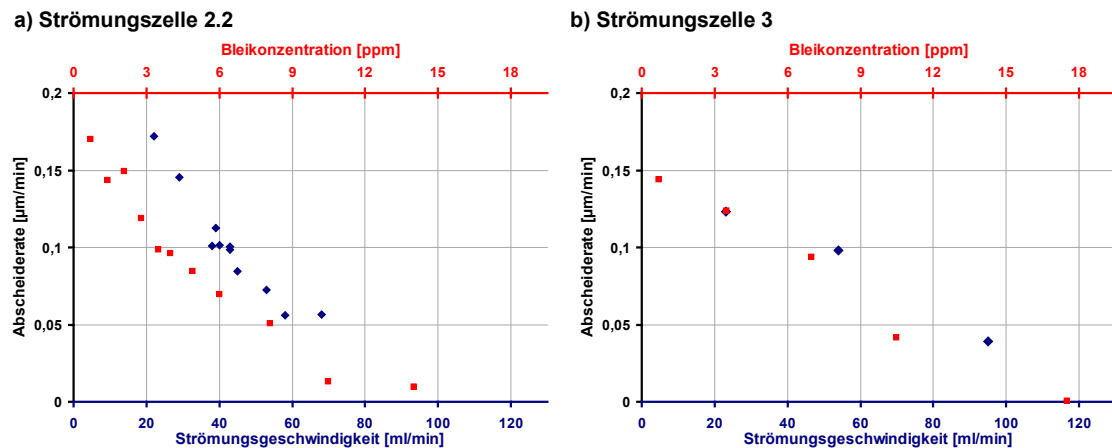


Abb. 154: Mittlere Abscheiderate (QCM) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Bleikonzentration. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 3,5 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 und Strömungszelle 3 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Die Abb. 154 a) zeigt die Abscheiderate in Abhängigkeit von der Bleikonzentration und der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Strömungszelle 2.2. Die Abb. 154 b) zeigen die Ergebnisse innerhalb der Strömungszelle 3. Die Abscheiderate nimmt mit steigender Bleikonzentration und steigender Strömungsgeschwindigkeit in den beiden Strömungszellen ab. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ist mit 3,5 ppm Pb dargestellt. Der Einfluss der Abscheiderate von der Bleikonzentration wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 ml/min untersucht. Die zunehmende Inhibierung der Abscheiderate wird durch die zunehmende Strömungsgeschwindigkeit und durch die zunehmende Bleikonzentration beobachtet. Der inhibierende Einfluss der zunehmenden Strömung und der zunehmenden Bleikonzentration ist gleich. Die autokatalytische Abscheidung wird durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit und durch die hohe Bleikonzentration nahezu vollständig inhibiert.

12 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Strömungszellen für in situ mikrogavimetrische Untersuchungen entwickelt und charakterisiert. Der elektrochemische Stoffumsatz wurde mit einer Simulation berechnet und experimentell überprüft. Verschiedene Strömungszellen wurden entwickelt und beschrieben, eine Vielzahl technischer Herausforderungen waren zu lösen.

Die Untersuchung von transportabhängigen Reaktionen konnte in der Strömungszelle 1 aufgrund der ungleichmäßigen Strömungsverteilung nicht untersucht werden (vgl. Kap. 4.1). Die Strömungsbedingungen der Strömungszelle 2 konnten durch den Einsatz eines Diffusors und durch eine größere Eingangsöffnung verbessert werden. Der berechnete Stoffumsatz zeigt eine verbesserte Anströmung der Arbeitselektrode. Der Stoffumsatz ist in den Randbereichen um ca. 40 % geringer (vgl. Kap. 4.3). Eine Untersuchung von transportabhängigen Reaktionen ist mit der Strömungszelle 2 möglich. Ein größerer Diffusor in Strömungszelle 3 konnte die Strömungsbedingungen an der Arbeitselektrode weiter verbessern. Der Stoffumsatz der Randbereiche fällt im Vergleich zu der Strömungszelle 2 weniger stark (ca. 10 %) ab (vgl. Kap. 4.4).

Die Strömungsabhängigkeit der Redoxreaktion Hexacyanoferrat II/III wurde durch die Simulationsergebnisse und die experimentellen Versuchsergebnisse bestätigt (vgl. Kap. 5.2). Die Grenzströme der Strömungszelle 3 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml/min sind gleich den Grenzströmen der RDE mit einer Rotation von 500 rpm (vgl. Kap. 4.4).

Mittels einer Strömungszelle können transportabhängiger Reaktionen mit einer Quarzmikrowaage untersucht werden. Eine transportabhängige autokatalytische NiP-Abscheidung mit Blei und Thioharnstoff ist mit dem beschriebenen Versuchsaufbau möglich.

Um die autokatalytisch abgeschiedene NiP-Schicht zu untersuchen, wurde die galvanostatische Abscheidung als Aktivierung charakterisiert. Die Auflösepotentiale der galvanostatischen abgeschiedenen NiP-Schicht sind im Vergleich zu den Auflösepotentialen der autokatalytisch abgeschiedenen NiP-Schicht gleich. Wird die autokatalytisch abgeschiedene NiP-Schicht aufgelöst, ist eine bevorzugte Auflösung der darunter liegenden galvanostatisch abgeschiedenen NiP-Schicht nicht zu erwarten (vgl. Kap. 6). Die elektrochemische Auflösung der NiP-Schichten wurden optisch und elektrochemisch beschrieben. Eine Auflösung einzelner Bereiche konnte aufgezeigt werden.

Die Beurteilung der Versuchseinflüsse (Temperatur, pH-Wert, Elektrolytalter) auf die autokatalytische NiP-Abscheidung ist für die Bewertung der Stabilisator- und Strömungseinflüsse nötig. Der Einfluss des Stabilisators Blei und Thioharnstoff ist von ihrer Konzentration und der Anströmung abhängig.

Als typisch metallischen Stabilisator wird der Einfluss von Blei charakterisiert. Blei soll eine spontane Elektrolytzersetzung bei geringer Konzentration im Abscheideelektrolyten verhindern. Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Bleikonzentration bis zur vollständigen Inhibierung der Abscheidung ab. Das

Abscheidepotential wird durch eine höhere Bleikonzentration kathodischer. Das Auflösepotential der galvanostatischen Auflösung sinkt mit zunehmender Bleikonzentration (0,7-10,5 ppm Pb) im Abscheideelektrolyten von 0,81 V auf 0,64 V ab.

Thioharnstoff wird als Beschleuniger und Stabilisator der autokatalytischen NiP-Abscheidung eingesetzt. Der Einfluss von Thioharnstoff auf die Abscheiderate und das Auflösepotential ist im Vergleich zu dem Stabilisator Blei größer. Die Abscheidegeschwindigkeit nimmt mit geringer Thioharnstoffkonzentration (bis 0,5 ppm) von 0,25 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf 0,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ zu. Ab 1,5 ppm wirkt Thioharnstoff mit zunehmender Konzentration inhibierend. Die vollständige Inhibierung der Abscheidung wird bei 5 ppm TU in den Strömungszellen beobachtet. Das Auflösepotential nimmt durch den Einsatz von Thioharnstoff von 0,8 V auf 0,15 V ab (vgl. Abb. 129, S. 114). Wird der pH-Wert des Auflöseelektrolyten auf pH 3,2 erhöht kann die verwendete Thioharnstoffkonzentration im Elektrolyten genauer beschrieben werden. Die galvanostatische Auflösung der NiP-Schicht mit 0,1-0,5 ppm TU im Abscheideelektrolyten weist ein Auflösepotential von 0,3 V auf. Ab einer Thioharnstoffkonzentration von 1 ppm TU sinkt das Auflösepotential auf 0 V ab. Das Auflösepotential korreliert mit der Thioharnstoffkonzentration im Abscheideelektrolyten. Ein konstanter pH-Wert des Auflöseelektrolyten ist für die Unterscheidung des Auflösepotentials in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration nötig (vgl. Kap. 10.5).

Durch die Auflösung von mittelposphorhaltigen NiP-Schichten (7 Gew.-% P), jeweils mit und ohne Schwefel, konnte der Einfluss des Schwefels in der Schicht bestimmt werden. Schwefel wird durch den Stabilisator TU mit in die Schicht eingebaut und ist für das geringere Auflösepotential verantwortlich. Der Phosphorgehalt der NiP-Schicht von 7 Gew.-% beeinflusst das Auflösepotential (0,6 V) im Vergleich zu dem Schwefeleinbau durch den Thioharnstoff (0-0,3 V) weniger stark (vgl. Kap. 10.7).

Die Abscheiderate nimmt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit im Elektrolyten mit Blei ab (vgl. Kap. 11.3). Ein beschleunigender Effekt von Thioharnstoff auf die autokatalytische NiP-Abscheidung lässt sich mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit bei geringer Thioharnstoffkonzentration (bis 1 ppm TU) beobachten (vgl. Kap. 11.2). Ein inhibierender Effekt von Thioharnstoff wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ab 3 ppm beobachtet.

Eine elektrochemische Auflösung erlaubt die Charakterisierung der NiP-Schicht mit und ohne Schwefel: Mithilfe des Auflösepotentials können die hochphosphorhaltigen NiP-Schicht mit 11 Gew.-%, die mittelposphorhaltige NiP-Schicht mit 7 Gew.-% Phosphor mit und ohne Schwefel unterschieden werden. Der Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf das Auflösepotential erlaubt die Abschätzung der Thioharnstoffkonzentration zwischen 0-0,5 ppm und >1 ppm.

Die Strömungszelle mit der Quarzmikrowaage erlaubt die in situ mikrogavimetrische Untersuchungen transportabhängiger Reaktionen. Die Anströmung und damit die Grenzschichtdicke der Elektrode in der Strömungszelle ist mit der der RDE vergleichbar. Eine Rotation der Quarzmikrowaage ist nicht für die definierten Strömungsbedingungen nötig. Weitere Verbesserungen des Versuchsaufbaus könnten den Versuchsdurchführung erleichtern. Ein Einsatz zur Überwachung der Bestandteile im Elektrolyten ist mit dem Aufbau möglich. Der Einfluss neuer Elektrolytzusätze können mit dem Versuchsaufbau charakterisiert werden.

13 Anhang

Anhang 13.1: Dichte in Abhängigkeit von der Phosphorkonzentration der NiP-Legierung

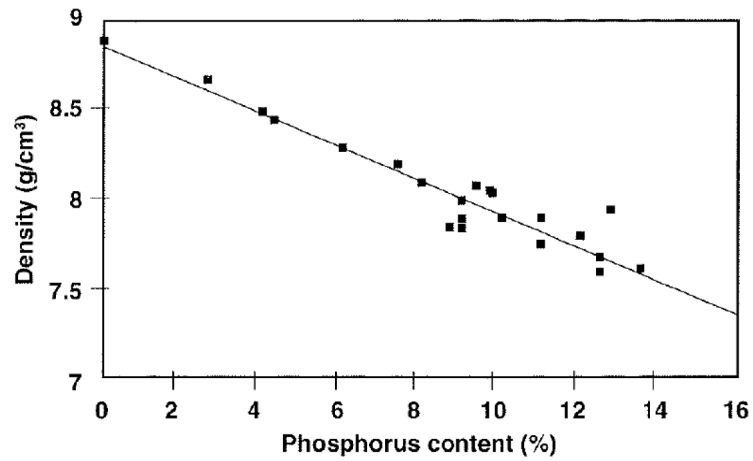
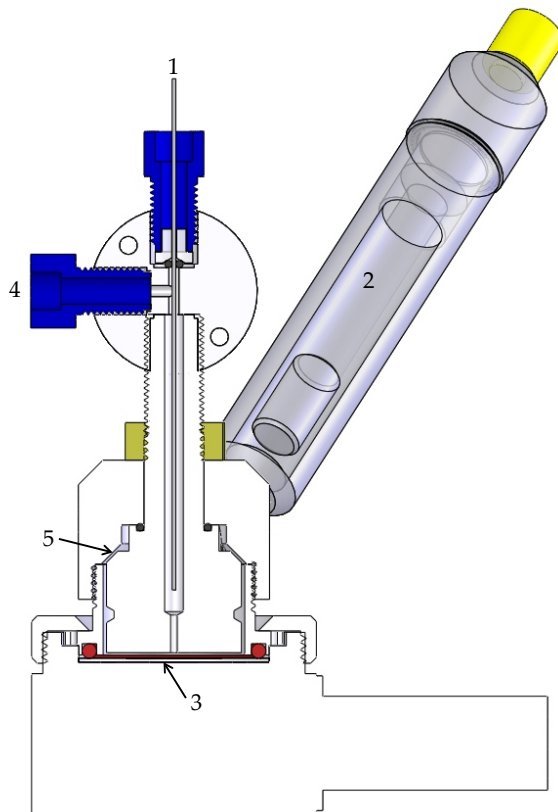


Abb. 155: Dichte in Abhängigkeit von der Phosphorkonzentration der NiP-Legierungsschicht [102].

Anhang 13.2: Übersicht der Strömungszelle 1



Tab. 18: Spezifikation der Strömungszelle 1

Strömungszelle 1	
Einströmöffnung	0,9 mm
Spalthöhe	0 - 2 mm
Elektrolytvolumen	> 0,15 ml
Strömungsgeschwindigkeit	0 - 150 ml/min

Abb. 156: Schematische Darstellung der Strömungszelle 1 mit der Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einströmöffnung (4) und Ausströmöffnung (5).

Anhang 13.3: Übersicht der Strömungszelle SRS Part# 100FC

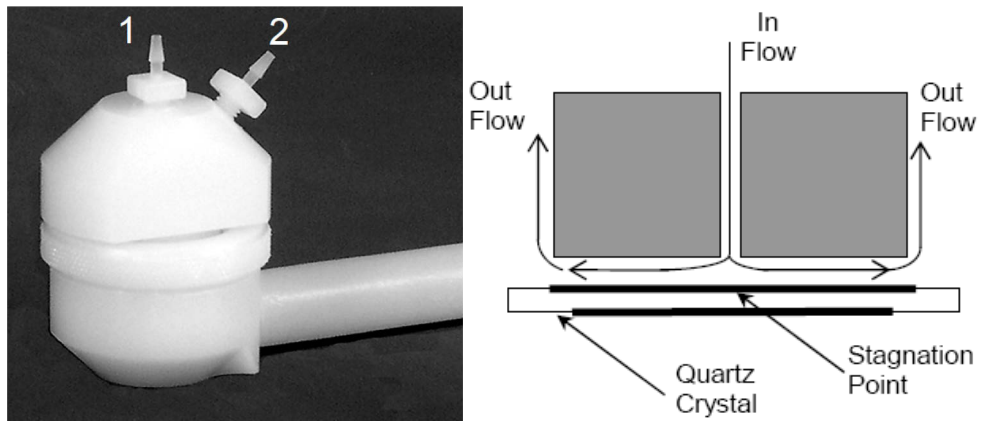


Abb. 157: Übersicht der SRS-Strömungszelle (SRS Part# 0100FC) mit der Einströmöffnung (1) und der Ausströmöffnung (2) [101].

Tab. 19: Spezifikation der SRS-Strömungszelle (SRS Part# 0100FC)

SRS Part# 0100FC	
Einströmöffnung	0,9 mm
Spalthöhe	0-2 mm
Elektrolytvolumen	ca. 0,15 ml
Strömungsgeschwindigkeit	max. 5 ml/min

Anhang 13.4: Übersicht der Strömungszelle 2.1 und 2.2

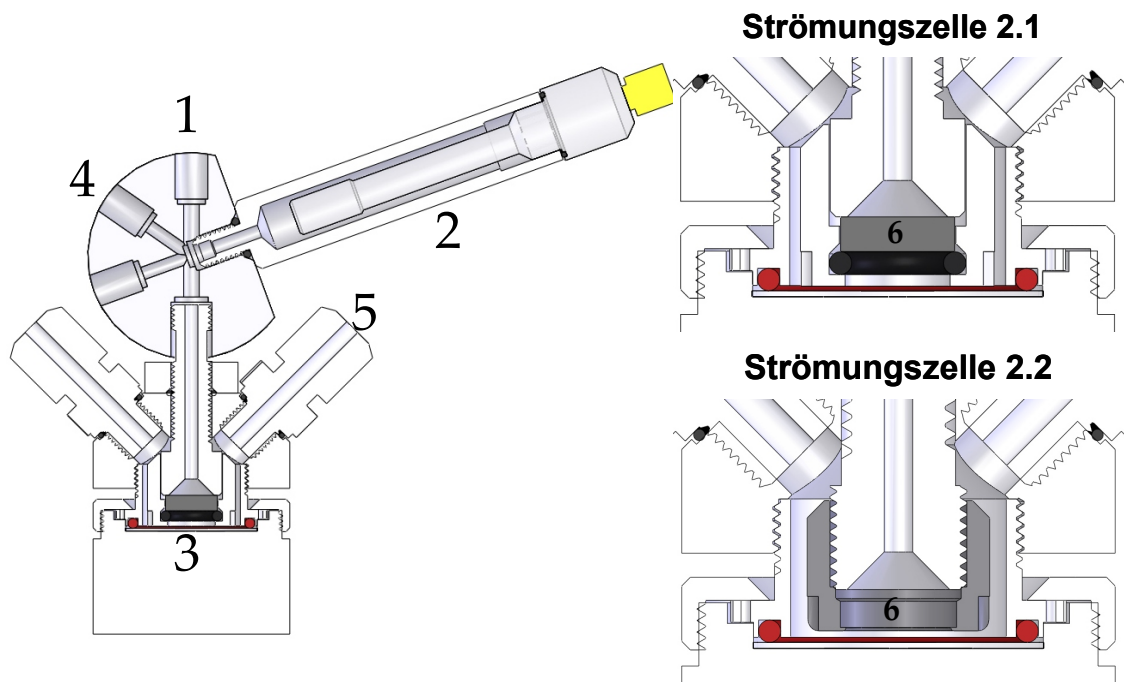


Abb. 158: Schematische Darstellung der Strömungszelle 2.1 mit der Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einströmöffnung (4), Ausströmöffnung (5) und Diffusor (6).

Tab. 20: Spezifikation der Strömungszelle 2.

Strömungszelle	2.1	2.2
Einströmöffnung	ca. 8 mm	ca. 7 mm
Spalthöhe		0-4 mm
Elektrolytvolumen		>> 0,15 ml
Strömungsgeschwindigkeit	max. 100 ml/min	max. 110 ml/min

Anhang 13.5: Porositäten des Diffusors nach DIN ISO4793 und BS 1752-83

Tab. 21: Porositäten der Diffusoren nach ISO4793 und BS 1752-83.

Porositätsklassen nach ISO/4793		
Klasse	Bezeichnung	Nennweite der Poren [μm]
3	P 40	16 - 40
4	P 16	10 - 16
5	P 1,6	1 - 1,6

Porositätsklassen nach BS 1752-83 (Britischer Standard)		
Klasse	Bezeichnung	Nennweite der Poren [μm]
F	Fine	4 - 10
VF	Very Fine	0,9 - 1,4

Anhang 13.6: Übersicht der Strömungszelle 3

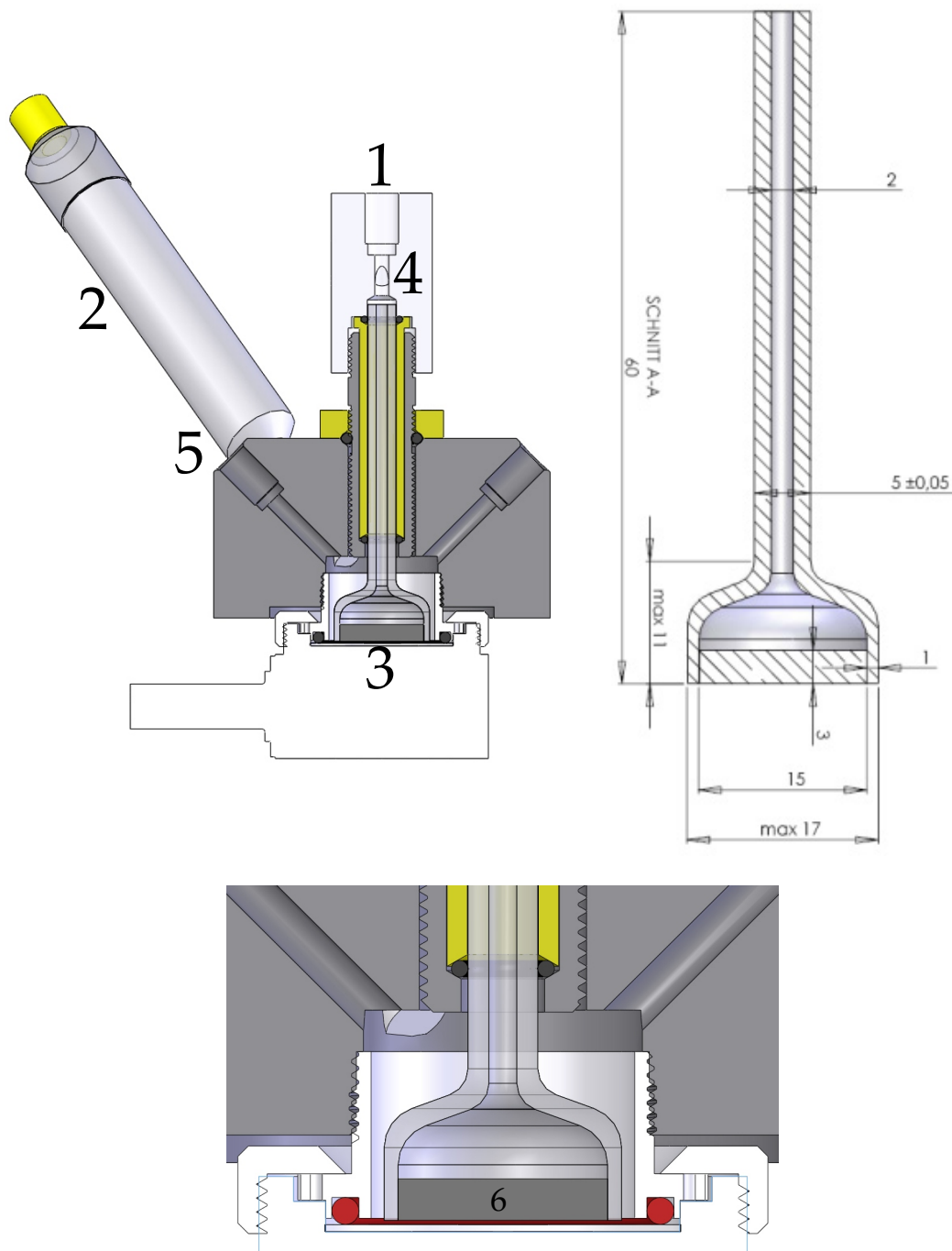


Abb. 159: Strömungszelle 3 - Gegenelektrode (1), Referenzelektrode (2), Arbeitselektrode (3), Einströmöffnung (4), Ausströmöffnung (5) und Diffusor (6).

Tab. 22: Spezifikation der Strömungszelle 3

Strömungszelle 3	
Einströmöffnung	9-10 mm
Spalthöhe	0 - 4 mm
Elektrolytvolumen	>> 0,15 ml
Strömungsgeschwindigkeit	0 - 200 ml/min

Anhang 13.7: Übersicht der Schwingquarze mit der Arbeitselektrode und der Rückelektrode

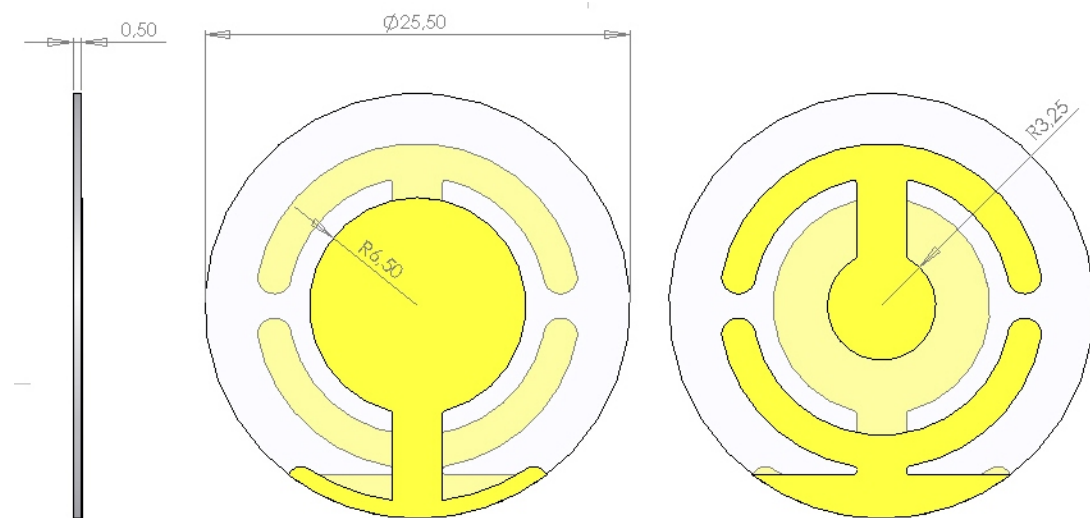


Abb. 160: Übersicht der Schwingquarze mit der Arbeitselektrode ($r=6,5$ mm) und der Gegenelektrode ($r=3,25$ mm).

Anhang 13.8: Anordnung der Elektroden in der Strömungszelle

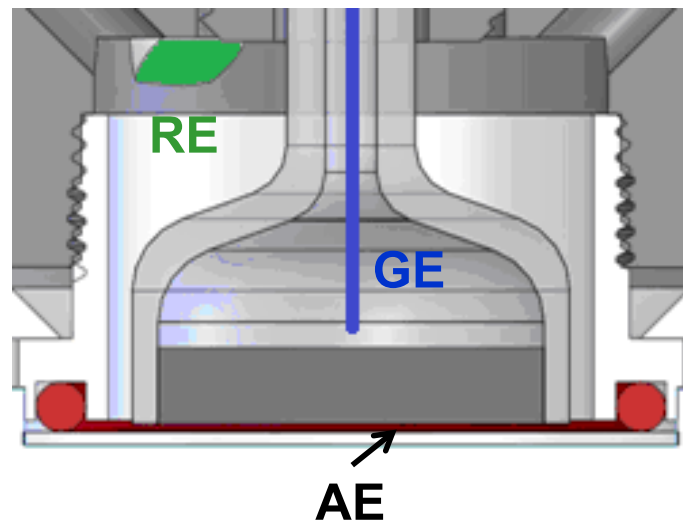


Abb. 161: Übersicht der Elektrodenanordnung innerhalb der Strömungszelle. Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE), Diaphragma der Referenzelektrode (RE).

Anhang 13.9: Temperatureinfluss auf das Potential der Referenzelektrode

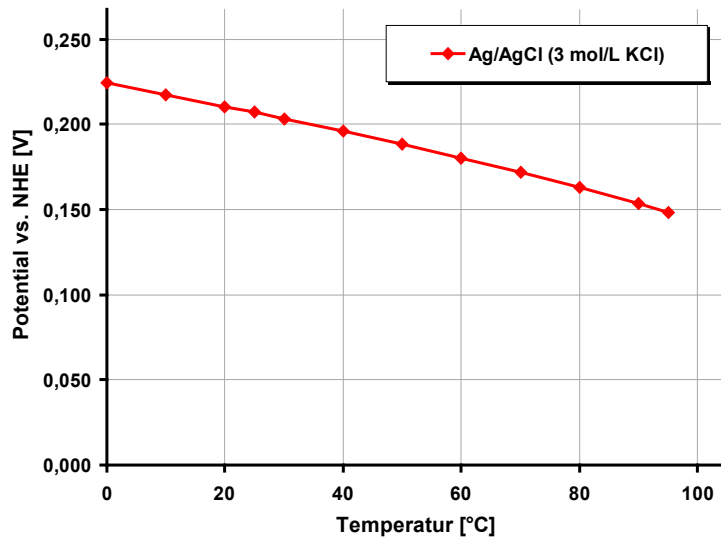
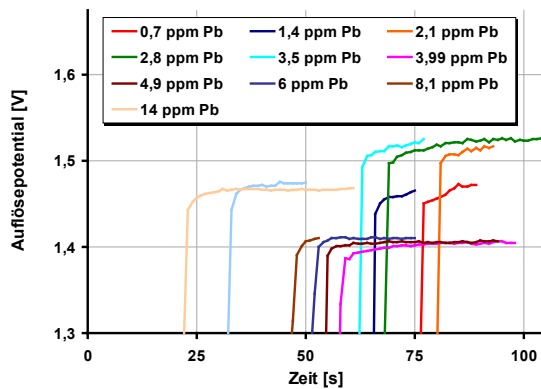
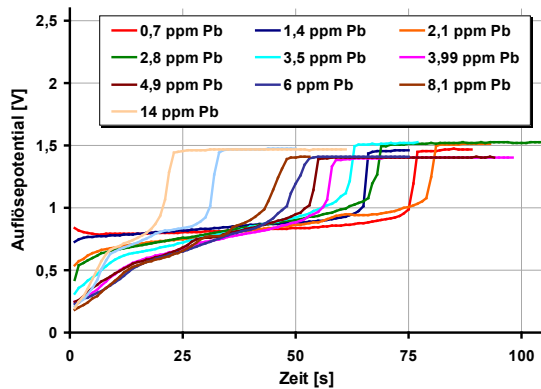


Abb. 162: Temperatureinfluss des Potentials der Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (Ag/AgCl, 3 M KCl). Quelle: Metrohm AG.

Anhang 13.10: Anpassung des Auflösepentials

a) Gemessener Potentialverlauf



b) Angepasster Potentialverlauf

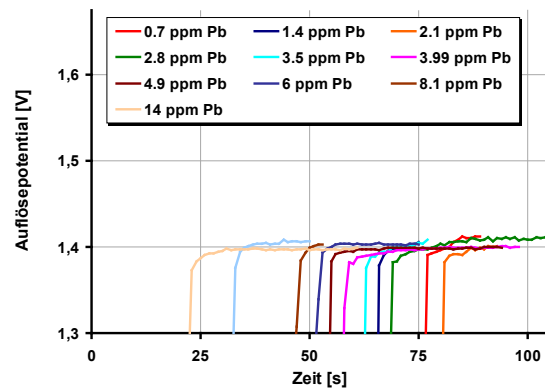
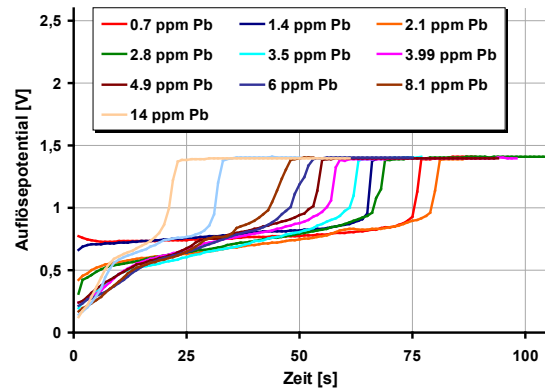


Abb. 163: Auflösepotential der galvanostatischen Auflösten a) und angepasstes Auflösepotential b). Bezugspunkt Zersetzungspotential des Elektrolyten.

Anhang 13.11: Messpunkte der XRF-Messung und Messschablone der XRF-Messung

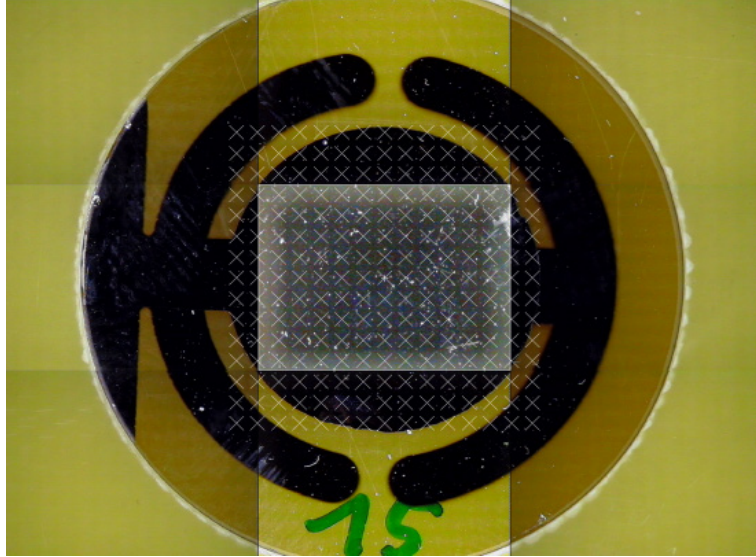


Abb. 164: Messpunkt der XRF-Messung auf der Quarzelektrode. Messpunkte neben der Arbeitselektrode werden nicht ausgewertet.

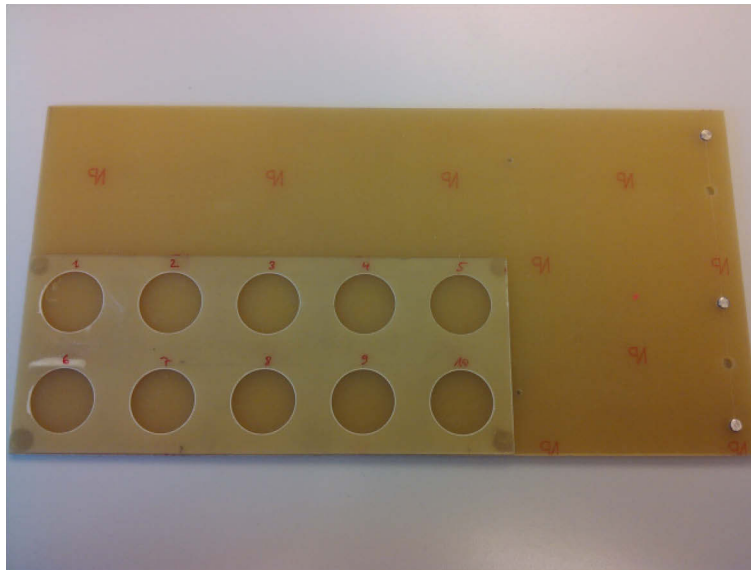


Abb. 165: Messschablone der XRF-Messung.

Anhang 13.12: Reproduzierbarkeit der XRF-Messung

Tab. 23: Min., mittlere und max. Schichtdicke der NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Messposition innerhalb der Messschablone.

Position der XRF-Messung	Schichtdicke [μm]		
	min.	mittlere	max.
1	0,701	0,886	0,958
2	0,706	0,887	0,959
3	0,672	0,891	0,964
4	0,665	0,886	0,967
5	0,689	0,875	0,949
6	0,698	0,892	0,972
7	0,668	0,889	0,964
8	0,672	0,889	0,968
9	0,695	0,893	0,968
10	0,690	0,890	0,964
max. Abweichung Δ [μm]	0,041	0,018	0,023

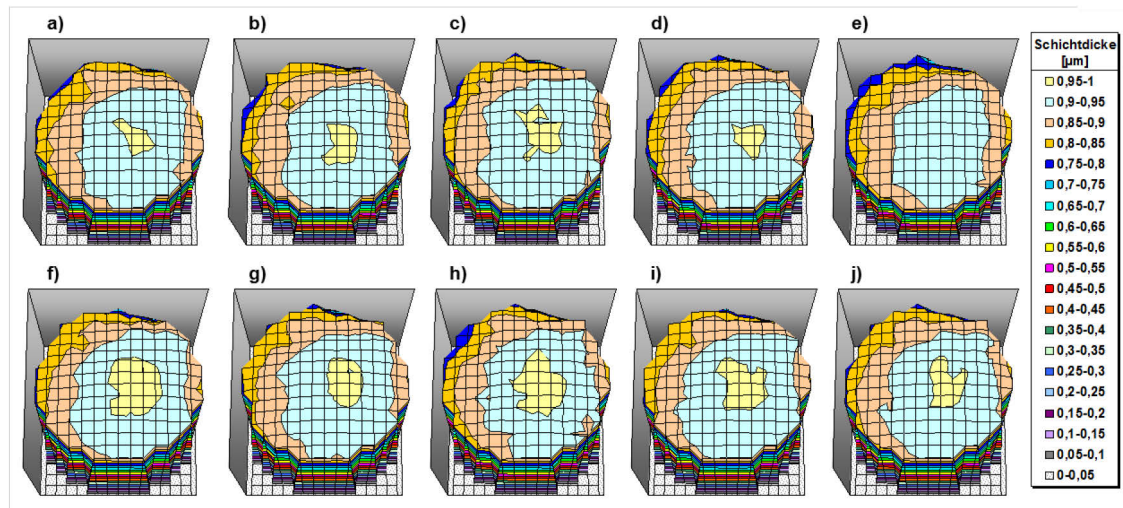


Abb. 166: Schichtdickenverteilung (XRF) der NiP-Schicht in Abhängigkeit von der verwendeten Messposition der XRF-Messschablone.

Anhang 13.13: Berechnung der Schichtdicke - Anpassung der Schichtdicke auf die autokatalytische Beschichtungszeit von 300 s

Originalmesswerte der Schichtdicke:

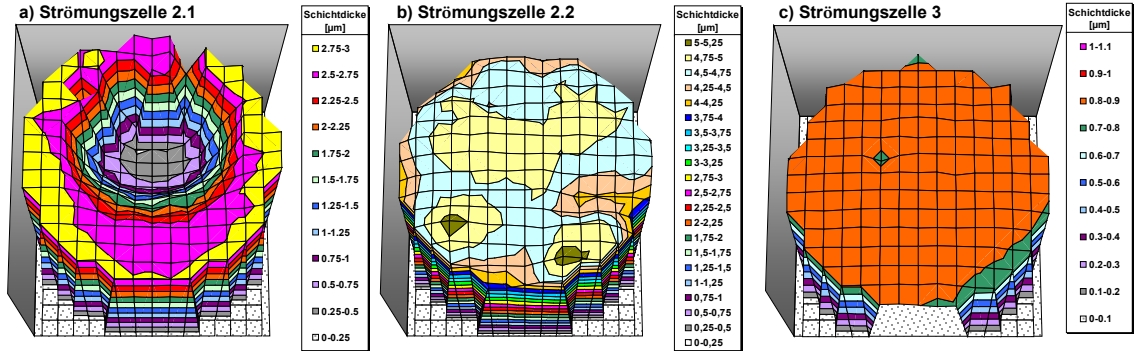


Abb. 167: Schichtdickenverteilungen (XRF) der NiP-Schichten auf den Schwingquarzen nach galvanostatischer und autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.1 (a) – 10 s galvanostatisch + 1200 s autokatalytisch beschichtet, Strömungszelle 2.2 (b) – 10 s galvanostatisch + 1200 s autokatalytisch beschichtet, Strömungszelle 3 (c) – 10 s galvanostatisch + 300 s autokatalytisch beschichtet. Messung der Schichtdicken mittels XRF-Spektroskopie.

Berechnete Schichtdicke - 300 s Abscheidezeit:

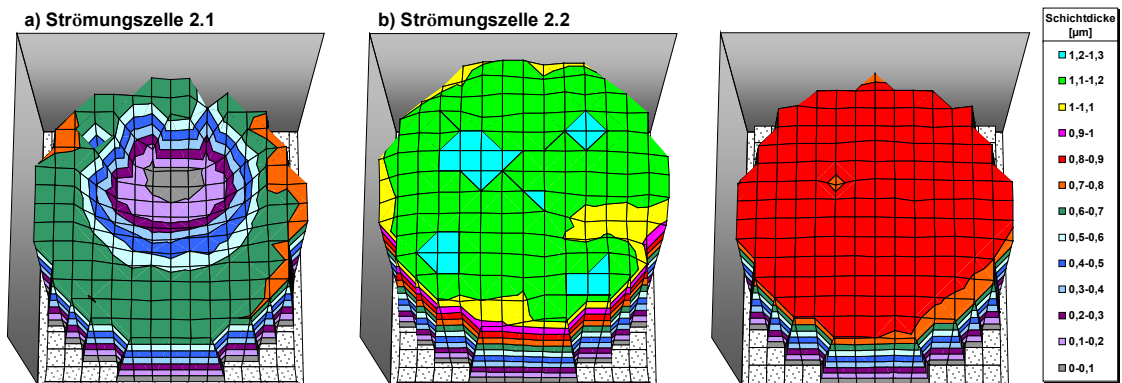


Abb. 168: Schichtdickenverteilungen (XRF) der NiP-Schichten auf den Schwingquarzen nach galvanostatischer und autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.1 (a), Strömungszelle 2.2 (b) und Strömungszelle 3 (c), jeweils 10 s galvanostatisch und 300 s autokatalytisch beschichtet. Schichtdicke der Strömungszelle 2.1 (a) und 2.2 (b) angepasst.

Anhang 13.14: Schematische Darstellung anhaftender Gasblasen in der Strömungszelle 2.1

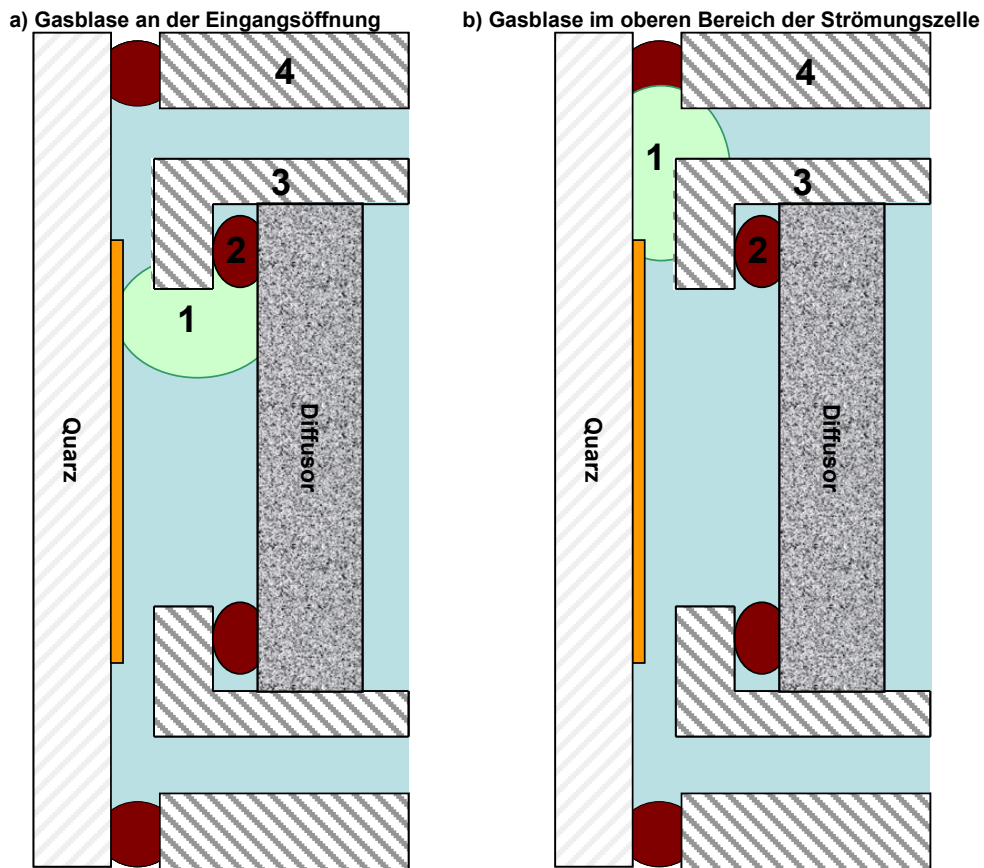


Abb. 169: Schematische Darstellung der anhaftende Gasblase innerhalb der Strömungszelle 2.1 an der Eingangsöffnung a) und im oberen Teil b) der Strömungszelle 2.1. (1) Gasblase, (2) O-Ring, (3) Innere Hülse, (4) Außenwand der Strömungszelle.

Anhang 13.15: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der NiP-Schicht im Abscheidungszustand

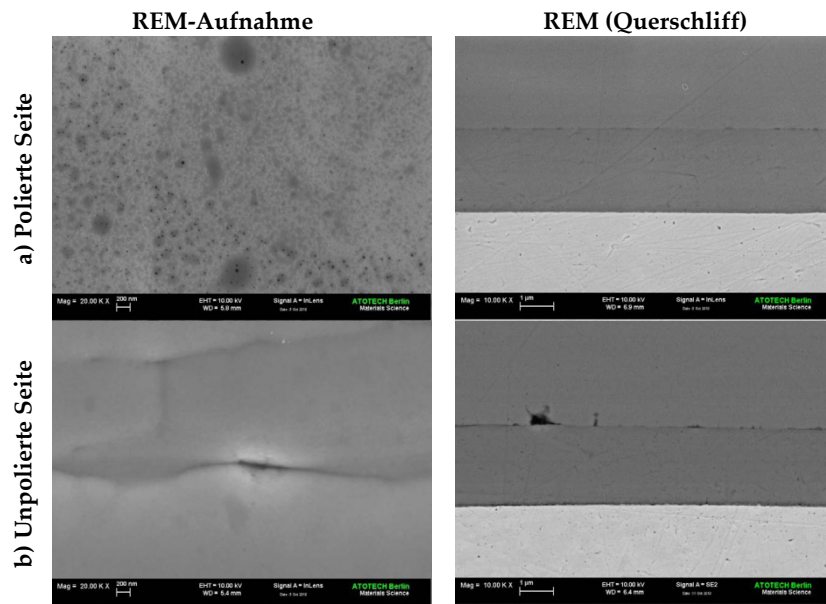


Abb. 170: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme; 1200 s NiP beschichtet; Pt-Substrat; Becherglas; 0,7 ppm Pb.

Anhang 13.16: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der NiP-Schicht 100 s und 300 s aufgelöst. Zunahme der Porengröße mit zunehmender Auflösungzeit.

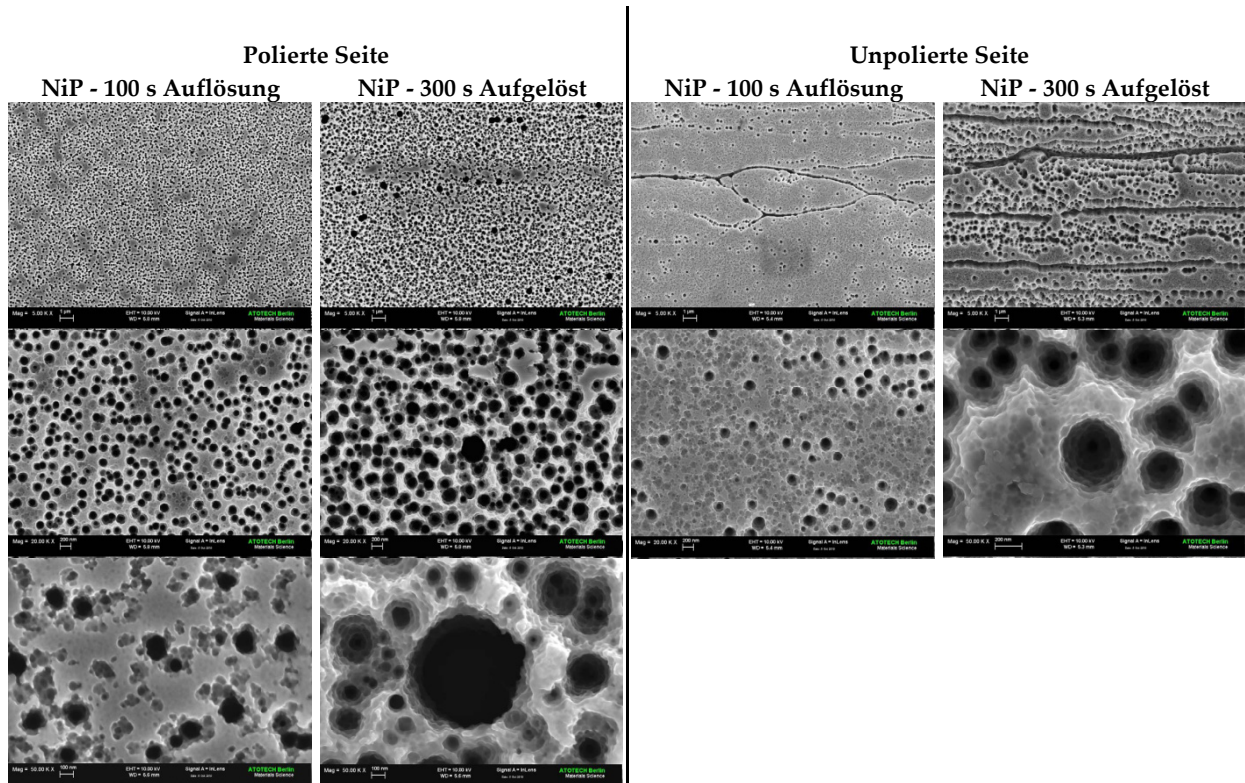
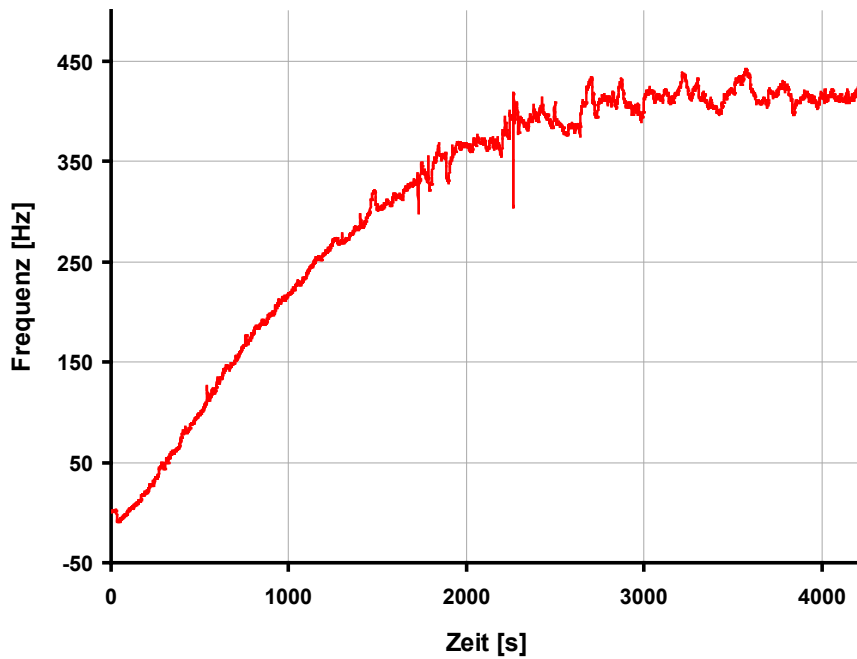


Abb. 171: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Platinprobe (Polierte Seite). 1200 s NiP beschichtet und 100 bzw. 300 s aufgelöst. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und galvanostatische Auflösung im Becherglas. Galvanostatische Auflösung mit 5 A/dm² Stromdichte bei Raumtemperatur im Stepsteelektrolyt.

Abb. 172: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Platinprobe (Unpolierte Seite). 1200 s NiP beschichtet und 100 bzw. 300 s aufgelöst. Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und galvanostatische Auflösung im Becherglas. Galvanostatische Auflösung mit 5 A/dm² Stromdichte bei Raumtemperatur im Stepsteelektrolyt.

Anhang 13.17: Temperatureinfluss auf die Frequenzmessung der QCM

a) Frequenz vs. Zeit



b) Frequenz vs. Temperatur

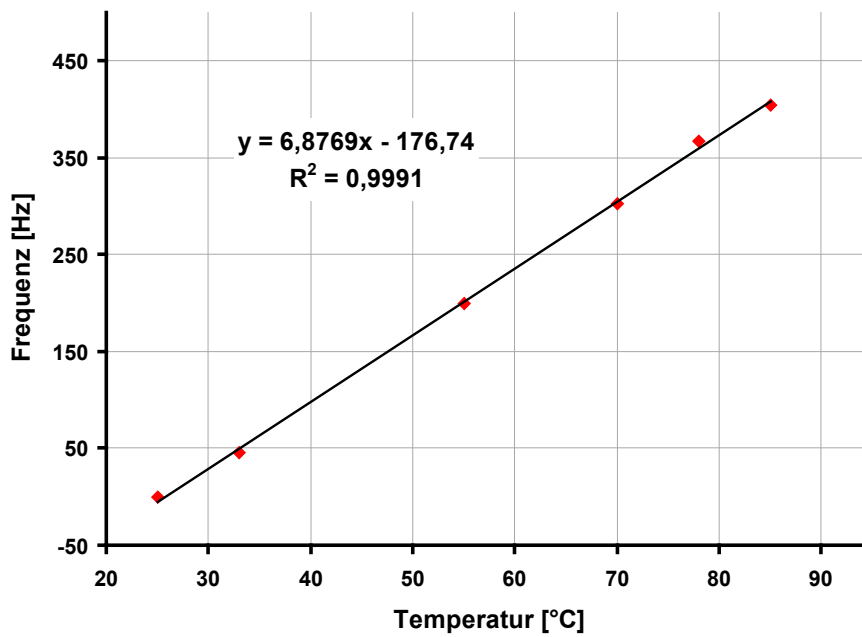
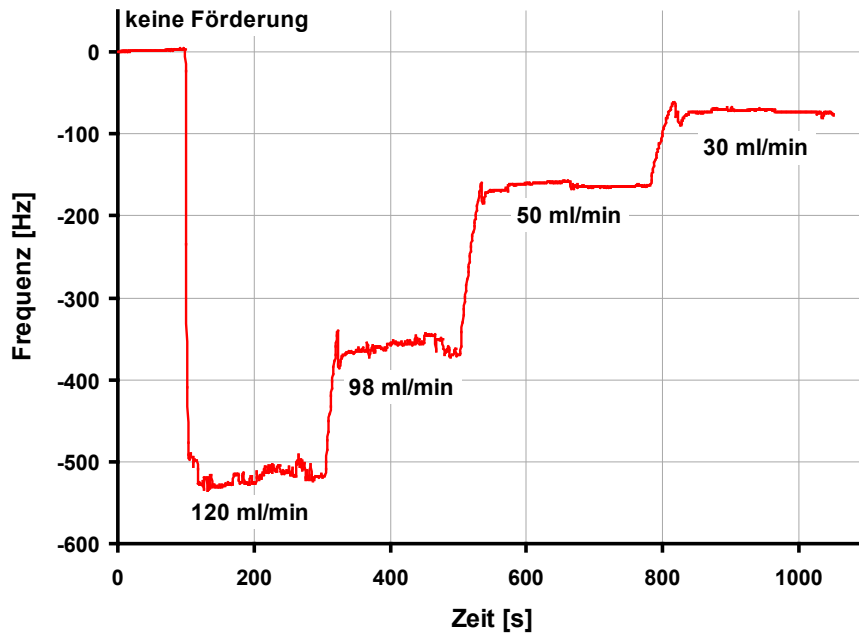


Abb. 173: Temperatureinfluss der Frequenz bei der QCM-Messung. Messung innerhalb der Strömungszelle 2.2, Strömungsgeschwindigkeit 33 ml/min. Elektrolyt: destilliertes Wasser.

Anhang 13.18: Einfluss der Fördergeschwindigkeit in der Strömungszelle 2.2 auf die Frequenzmessung der QCM

a) Frequenz vs. Zeit



b) Frequenz vs. Temperatur

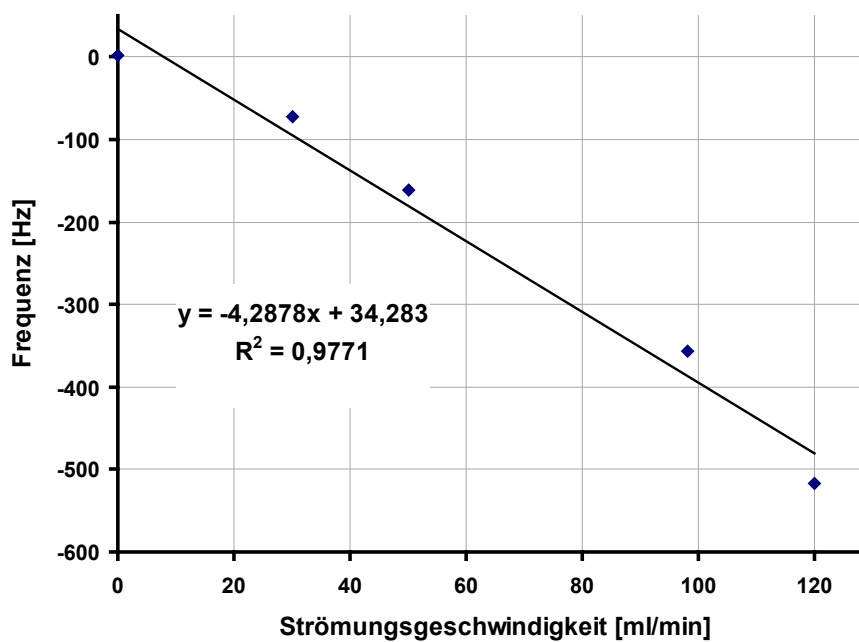
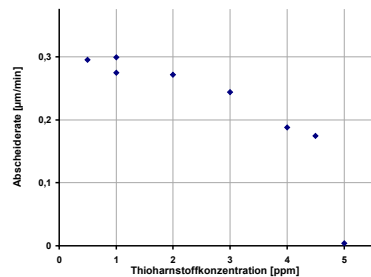


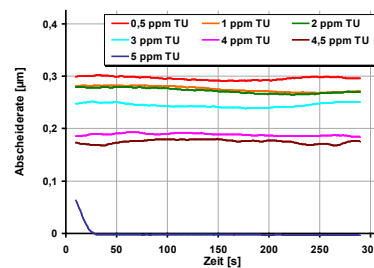
Abb. 174: Einfluss der Fördergeschwindigkeit auf die Frequenz bei der QCM-Messung. Messung innerhalb der Strömungszelle 2.2 bei Raumtemperatur. Elektrolyt: destilliertes Wasser.

Anhang 13.19: Einfluss der Thioharnstoffkonzentration auf die Abscheiderate, den Verlauf der Abscheiderate und den Verlauf des Abscheidepotentials ohne Pb, mit 0,7 ppm Pb und 1,75 ppm Pb in der Strömungszelle 2.2

a) Mittlere Abscheiderate



b) Verlauf der Abscheiderate



c) Verlauf des Abscheidepotentials

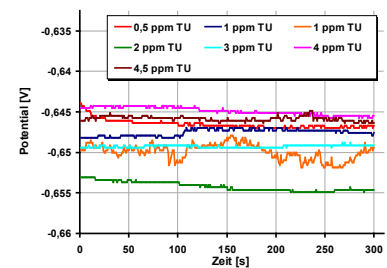
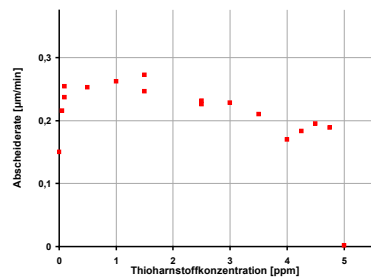
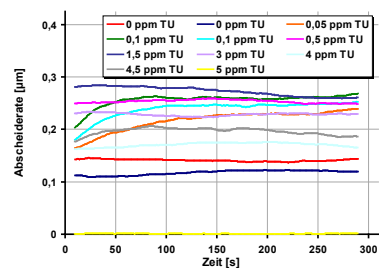


Abb. 175: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0-5 ppm TU). Abscheidung mit 0 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

a) Mittlere Abscheiderate



b) Verlauf der Abscheiderate



c) Verlauf des Abscheidepotentials

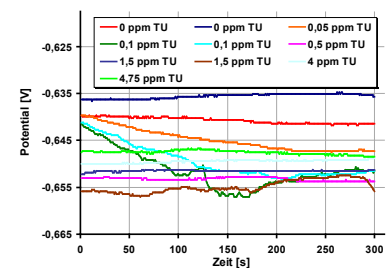
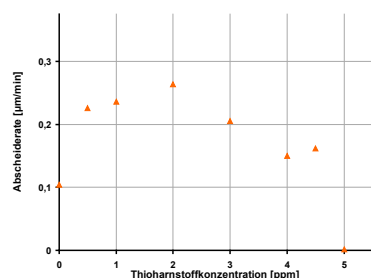
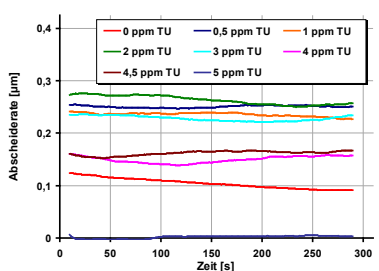


Abb. 176: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0-5 ppm TU). Abscheidung mit 0,7 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

a) Mittlere Abscheiderate



b) Verlauf der Abscheiderate



c) Verlauf des Abscheidepotentials

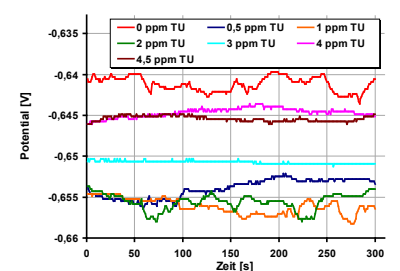


Abb. 177: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Thioharnstoffkonzentration (0-5 ppm TU). Abscheidung mit 1,75 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Anhang 13.20: Einfluss der Bleikonzentration auf die Abscheiderate, den Verlauf der Abscheiderate und den Verlauf des Abscheidepotentials mit 0,5 ppm TU und 1 ppm TU in der Strömungszelle 2.2

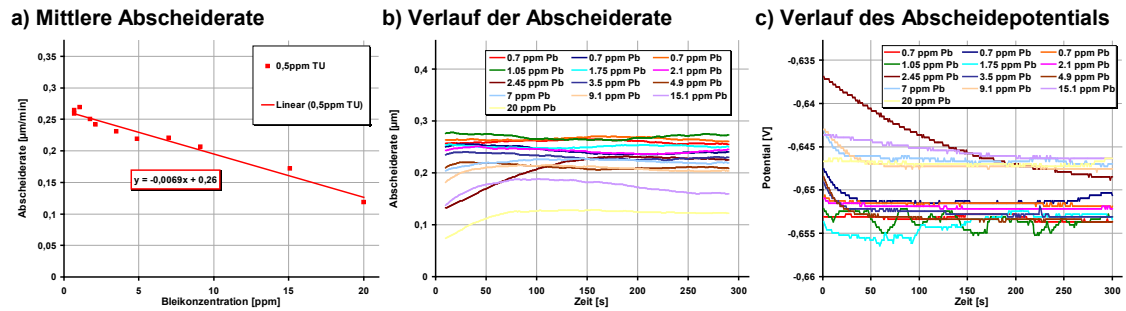


Abb. 178: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Bleikonzentration (0-20 ppm Pb). Abscheidung mit 0,5 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

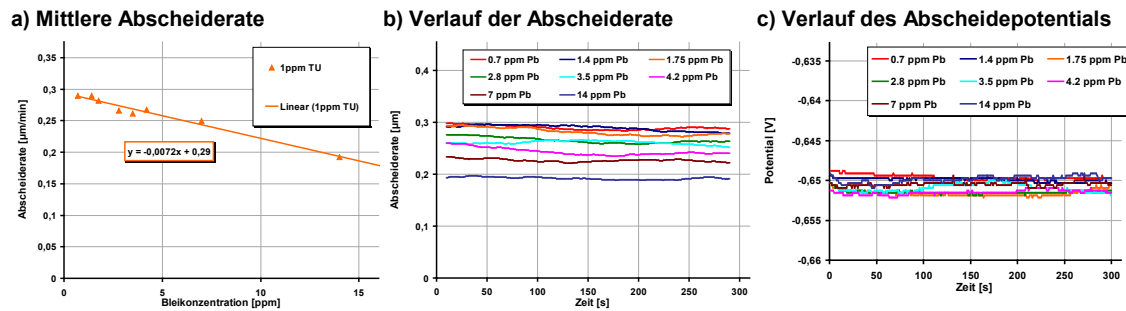


Abb. 179: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und des Abscheidepotentials (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Bleikonzentration (0-14 ppm Pb). Abscheidung mit 1 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit 30 ml/min Strömungsgeschwindigkeit und 1 mm Spalthöhe.

Anhang 13.21: Schichtdickenverteilung der Strömungszelle 2.1 mit 3 mm Spalthöhe in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit

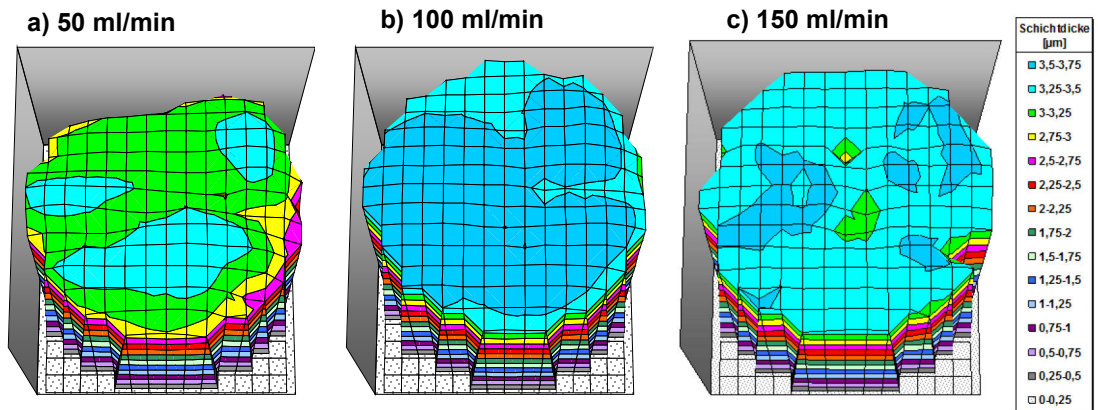


Abb. 180: Schichtdickenverteilungen (XRF) in Abhängigkeit der Eingangsströmung von 50 ml/min bis 150 ml/min. Darstellung der NiP-Schicht der Quarzelektrode nach 10 s galvanostatischer und 1200 s autokatalytischer Abscheidung, Verwendung der Strömungszelle 2.1 mit 3 mm Spalthöhe und 0,7 ppm Pb.

Anhang 13.22: Mittlere Abscheiderate, Verlauf der Abscheiderate und mittleres Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit mit 0,7 ppm Pb und 3,5 ppm Pb in der Strömungszelle 2.2

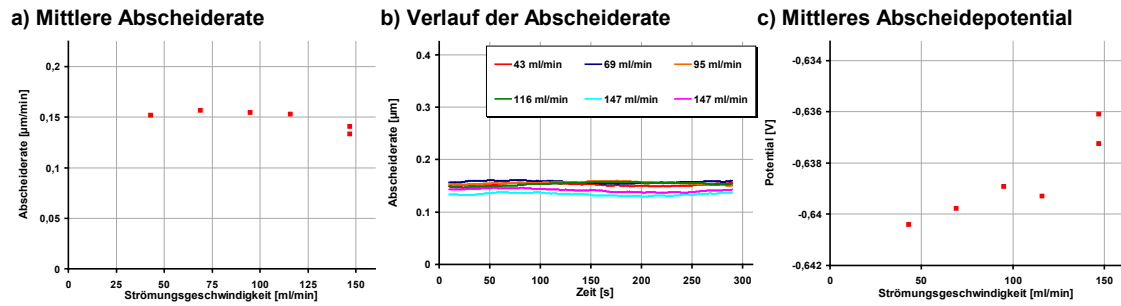


Abb. 181: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von 43-147 ml/min. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

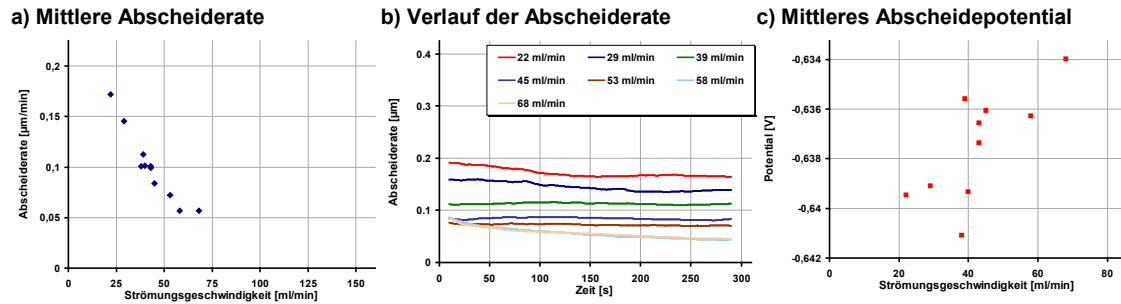


Abb. 182: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von 22-68 ml/min. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 3,5 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Anhang 13.23: Mittlere Abscheiderate, Verlauf der Abscheiderate und mittleres Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit mit 1 ppm TU, 3 ppm TU und 4 ppm TU in der Strömungszelle 2.2

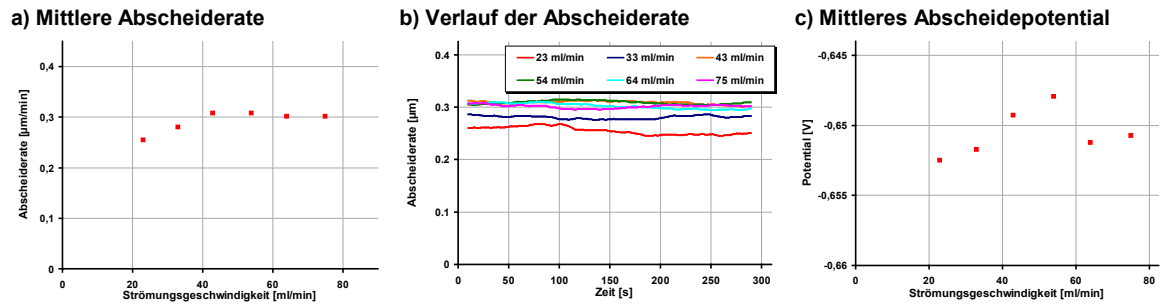


Abb. 183: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 1 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

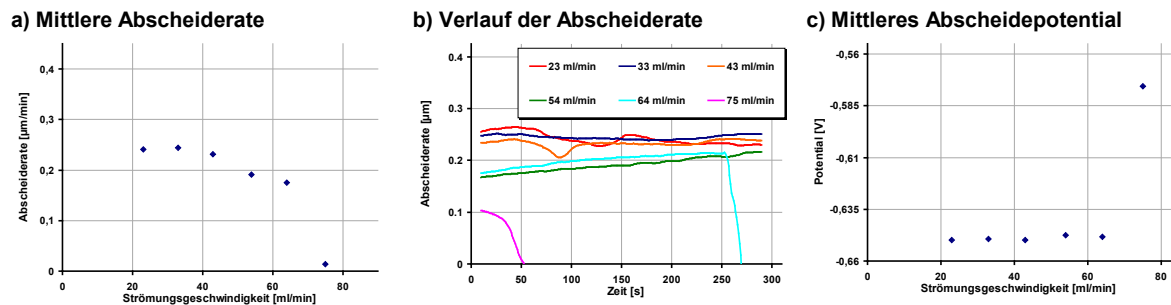


Abb. 184: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 3 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

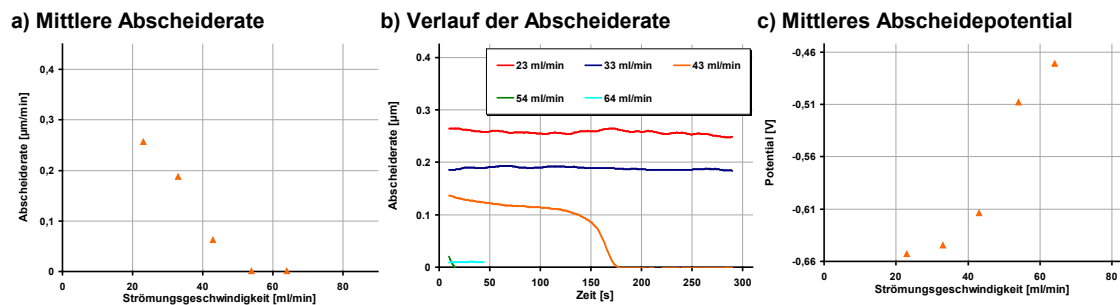


Abb. 185: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb und 4 ppm TU innerhalb der Strömungszelle 2.2 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

Anhang 13.24: Mittlere Abscheiderate, Verlauf der Abscheiderate und mittleres Abscheidepotential in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit mit 0,7 ppm Pb und 3,5 ppm Pb in der Strömungszelle 3

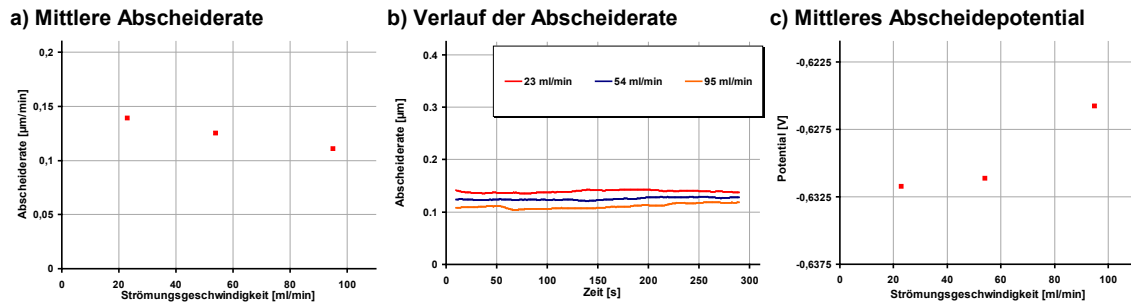


Abb. 186: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 0,7 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 3 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

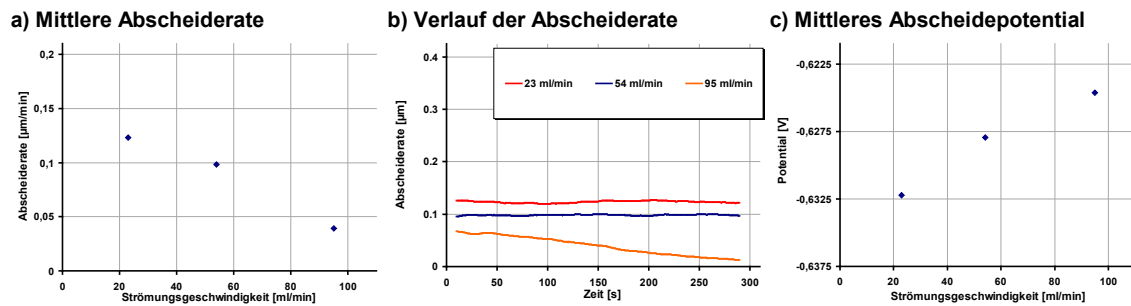


Abb. 187: Mittlere Abscheiderate (QCM) (a), Verlauf der Abscheiderate (QCM) (b) und das mittlere Abscheidepotential (c) der autokatalytischen NiP-Abscheidung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. 300 s autokatalytische NiP-Abscheidung mit 3,5 ppm Pb innerhalb der Strömungszelle 3 mit einer Spalthöhe von 1 mm.

14 Literaturverzeichnis

- 1 Sauerbrey, Günter (1959): Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: Zeitschrift für Physik 155 (2), S. 206–222.
- 2 D.A. Buttry in M. Dekker, A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical chemistry: a series of advances*, Vol. 17, *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1991 .
- 3 Vielstich, Wolf; Barz, Felix (1977): Zum Studium von Reaktionen und Stofftransport an rotierenden Elektroden. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 49 (4), S. 299–305.
- 4 Opekar, Frantisek; Beran, Premysl (1976): Rotating Disk Electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 69, S. 1–105.
- 5 Jeffrey, M. I.; Zheng, J.; Ritchie, I. M. (2000): The development of a rotating electrochemical quartz crystal microbalance for the study of leaching and deposition of metals. In: *Meas. Sci. Technol.* 11, S. 560–567.
- 6 Itagaki, M.; Tagaki, M.; Watanabe, K. (1997): Application of a wall jet disk electrode combined with an electrochemical quartz crystal microbalance to the study of the dissolution of copper in acidic chloride media. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 440, S. 139–143.
- 7 Jusys, Z.; Stalnionis, G. (2000): Wall-jet electrochemical quartz crystal microgravimetry: Oxidation of Co(II)-ethylenediamine complexes on copper electrode. In: *Electrochimica Acta* 45, S. 3675–3682.
- 8 Wurtz, A.: *C. R. hebd. Seances Acad. Sci* 18 (1844) S. 702 und 21 (1845) S. 149.
- 9 Brenner, A.; Riddell, G.E (1946): Nickel plating on steel by chemical reduction. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 37 (1), S. 31–34.
- 10 Gutzeit, Gregoire (1956): Industrial Nickel Coating by Chemical Catalytic Reduction. In: *Corrosion Technology* 6, S. 208.
- 11 Gutzeit, G. (1959): An Outline of the Chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution - Part I. In: *Plating* (10), S. 1159–1163.
- 12 Gutzeit, G. (1959): An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution - PartII. In: *Plating* (11), S. 1275–1278.
- 13 Gutzeit, G. (1959): An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution - PartIII. In: *Plating* (11), S. 1377–1378.
- 14 Gutzeit, G. (1960): An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution - PartIV. In: *Plating* (1), S. 63–70.
- 15 Bielinski, J. (1984): Chemisch Nickel. Untersuchung zur Optimierung von Lösungen zur chemischen Vernickelung. Teil 3: Wirkmechanismus der inhibierenden Zusätze. In: *Metalloberfläche* 38 (1), S. 20–26.
- 16 Urlberger, Hermann Hans (1995): Über einige praxisrelevante Eigenschaften außenstromlos abgeschiedener Nickel-Phosphor-Überzüge in Abhängigkeit vom Alter der Elektrolytlösung. Dissertation. TU Darmstadt, Darmstadt.

- 17 van der Putten, Andre M. T.; Bakker, Jan-Wilhelm de (1993): Anisotropic Deposition of Electroless Nickel. In: *Journal of Electrochemical Society* 140 (8), S. 2229–2235.
- 18 Kemp, T.J (Hg.) (1990): *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton Electrochemistry Group. England: Ellis Horwood.
- 19 Bockris, John O'M; Reddy, Amulya K. N. (2002): *Modern Electrochemistry 1. Ionics*. 2. Aufl. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers.
- 20 P.W. Atkins, J. de Paula: *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, 2006.
- 21 Schlichting, Hermann; Gersten, Klaus; Krause, Egon (2006): *Grenzschicht-Theorie*. Mit 286 Abbildungen und 22 Tabellen. 10. Aufl. Berlin: Springer.
- 22 Gregory, D. P.; Riddiford, A. C. (1956): Transport to the Surface of a Rotating Disc. In: *Journal of Chemical Society*, S. 3756-3764.
- 23 Albery, W. John; Brett, Christopher M. A. (1983): The wall-jet ring-disc electrode- Part II- Collection efficiency, titration curves and anodic stripping voltammetry. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 148, S. 211–220.
- 24 Gunasingham, Harl; Fleet, Bernhard (1983): Wall-Jet Electrode in Continuous Monitoring Voltammetry. In: *Analytical Chemistry* 55 (1409-1414).
- 25 Klemm, Sebastian Oliver; Schauer, Janine-Christina; Schuhmacher, Bernd; Hassel, Achim Walter (2011): A microelectrochemical scanning flow cell with downstream analytics. In: *Electrochimica Acta* 56 (11), S. 4315–4321.
- 26 Schuppert, A. K.; Topalov, A. A.; Katsounaros, I.; Klemm, S. O.; Mayrhofer, K. J. J. (2012): A Scanning Flow Cell System for Fully Automated Screening of Electrocatalyst Materials. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (11), S. F670.
- 27 Briseno, Alejandro L.; Song, Fayi; Baca, Alfred J.; Zhou, Feimeng (2001): Studies of potential-dependent metallothionein adsorptions using a low-volume electrochemical quartz crystal microbalance flow cell. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 513 (1), S. 16–24.
- 28 Karyakin, Arkady A.; Karyakina, Elena E.; Lo Gorton (1998): The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 456 (1–2), S. 97–104.
- 29 Yamada, Joseph; Matsuda, Hiroaki (1973): Limiting diffusion currents in hydrodynamic voltammetry: III. Wall jet electrodes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 44 (2), S. 189–198.
- 30 Miranda, João M.; Campos, João B.L.M (2001): Impinging jets confined by a conical wall – high Schmidt mass transfer predictions in laminar flow. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44 (7), S. 1269–1284.
- 31 Surek, D.; Stempin, S.: *Angewandte Strömungsmechanik*. 1. Auflage; Februar; 2007 Teubner Verlag; Wiesbaden; ISBN 978-3-8351-0118-0.
- 32 Interner Versuchsbericht, Atotech Deutschland GmbH, Kay-Oliver Thiel, KT100422 - Report Hexacyanoferrat.
- 33 Y.B. Ivanov and V.G. Levich, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 126 (1959) 1029.

- 34 Wagner, Carl; Traud, Wilhelm (1938): Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. In: Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 44 (7), S. 391–402.
- 35 Ohno, Izumi; Wakabayashi, Osamu; Haruyama, Shiro (1985): Anodic Oxidation of Reductants in Electroless Plating. In: Journal of Electrochemical Society (10), S. 2323–2330.
- 36 Salvago, G.; Cavallotti, P. L. (1972): Characteristics of the Chemical Reduction of Nickel Alloys with Hypophosphite. In: Plating (7), S. 665–671.
- 37 Randin, Jean-Paul; Hintermann, H. (1967): Electroless Nickel Deposited at Controlled pH; Mechanical Properties as a Function of Phosphorus Content. In: Plating, S. 523–533.
- 38 Mimani, T.; Mayanna, S. M. (1997): Study of the role of sodium hypophosphite in electroless nickel bath solutions. In: Journal of Chemical Sciences 109 (3), S. 203–209.
- 39 Yin, X.; Hong, Liang; Chen, B. -H (2004): Role of Pb²⁺ Stabilizer in the Electroless Nickel Plating System. A theoretical Exploration. In: J. Phys. Chem. 108, S. 10919–10929.
- 40 Kolb, Dieter M.; Alkire, R. C. (2002): Advances in electrochemical science and engineering. Volume 7. Weinheim, New York, NY, USA: VCH (Advances in electrochemical science and engineering, 7).
- 41 Korten, Karlheinz; Urlberger, Hermann Hans; Kleinz, Helmut; Gebhardt, Joachim (1997): Nickel-Phosphor-Überzüge. In: Metalloberfläche 51 (10), S. 746–750.
- 42 Liu, W. L.; Hsieh, S. H.; Tsai, T. K.; Chen, W. J.; Wu, S. S. (2006): Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. In: Thin Solid Films 510, S. 102–106.
- 43 Brenner, Abner; Riddell, Grace E. (1947): Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction. In: Journal of Research of the National Bureau of Standards 39 (5), S. 385–395.
- 44 Gavrillov, Georgi G. (1974): Chemische (stromlose) Vernicklung. Mit 47 Tabellen. Saugau/Württ: Leuze (Schriftenreihe Galvanotechnik, 15).
- 45 Malecki, A.; Micek-Ilnicka, A. (2000): Electroless nickel plating from acid bath. In: Surface and Coatings Technology 123 (1), S. 72–77.
- 46 Keping, Han; Yong, Wu; Min, Zhang; Jianghong, Wang (1996): A Super High Speed Electroless Nickel Plating Process. In: Transactions of the Institute of Metal Finishing 74 (3), S. 91–94.
- 47 Liu, R.; Gao, C.; Yang, J. (2002): High Corrosion-Resistant and Long-Life-Span Electroless Nickel Process. In: Metal Finishing (3), S. 34–37.
- 48 Xie, Xuan-Hui; Li, Erin Lin; Tang, Zi Kang (2010): Real-time monitoring of induced adaptation of redox active Escherichia coli biofilm by EQCM-controlled extracellular redox environment. In: Electrochemistry Communications 12 (4), S. 600–602.
- 49 Mallory, Glenn O.; Hajdu, Juan B. (between 1990 and 2000): Electroless plating. Fundamentals and applications. Repr. ed. Orlando, Fla, New York: AESF; Noyes Publications/William Andrew Pub.

- 50 Frommann, S.; Kreye, H.; Schenzel, H. -G (1991): Chemisch-Nickel. Optimierung und Überwachung der Abscheidebedingungen. In: *Metalloberfläche* 45 (4), S. 157–161.
- 51 Dadvand, Nazila (2002): Investigation of the Corrosion Behaviour of Electroless Nickel-Boron and Nickel-Phosphorus Coatings in Basic Solutions. Dissertation. Dalhousie University, Halifax.
- 52 Hofmann, Udo (1988): Untersuchung des anodischen Auflöseverhalten elektrochemisch hergestellter Nickel-Phosphor-Legierungen. Diplomarbeit. TU Darmstadt, Darmstadt.
- 53 Müller, Felix (1996): Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften von außenstomlos abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten mit nanokristallinem Aufbau. Fortschritt-Berichte VDI. Hg. v. VDI. Düsseldorf (Grund- und Werkstoffe, 427).
- 54 Taheri, Ray (2003): Evaluation of electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. Dissertation. University of Saskatchewan, Saskatoon.
- 55 Makarov, V. F. (2005): Electroless Deposition of Nickel Coatings with High Phosphorus Content. In: *Russian Journal of Electrochemistry* 78 (1), S. 82–84.
- 56 Ashassi-Sorkhabia, A.; Mirmohsenib, A.; Harrafi, H. (2005): Evaluation of initial deposition rate of electroless Ni–P layers by QCM method. In: *Electrochimica Acta* 50 (9), S. 5526–5532.
- 57 Lin, Kwang-Lung; Hwang, Jia-Wei (2002): Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel. In: *Material Chemistry and Physics* 76, S. 204–211.
- 58 Vaškelis, A.; Jagminien, A.; Prokoptchik, A. (1986): Surface layer pH in electroless nickel plating in hypophosphite solutions. In: *Surface and Coatings Technology* 27 (4), S. 301–310.
- 59 Riedel, Wolfgang (1989): Funktionelle chemische Vernicklung. Saulgau/Württ: Leuze (Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, 20).
- 60 Kanani, Nasser (2007): Chemische Vernicklung. Nickel-Phosphor-Schichten; Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen ; mit 120 Tabellen. 1. Aufl. Bad Saulgau: Leuze (Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, 39).
- 61 Yin, X.; Hong, L.; Chen, B.-H; Ko, T.-M (2003): Modeling the stability of electroless plating bath--diffusion of nickel colloidal particles from the plating frontier. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 262 (1), S. 89–96.
- 62 Kühne, Sebastian (2003): Erprobung von Blei- und cadmiumfreien chemisch-Nickelbädern unter Mitverwendung der Quarzmikrowaage. Diplomarbeit. Hochschule Mittweida, Mittweida. Maschinenbau Werkstofftechnik/Oberflächentechnik.
- 63 Minjer, C. H. de (1979): Passivation phenomena of electroless nickel–phosphorus surfaces. In: *Electrochimica Acta* 24 (10), S. 1061–1069.
- 64 Paseka, Ivo (1999): Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction. In: *Electrochimica Acta* 44 (25), S. 4551–4558.
- 65 Gugau, M.; Urlberger, H.; Speckhardt, H. (1993): Wirkungsmechanismen von Stabilisatoren in chemisch-Nickel-Elektrolyten der Dritten Generation. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24, S. 271–280.

- 66 Akstinat, M. H. (1970): Organische Korrosionsinhibitoren. Wirkmechanismen und Charakteristik. In: Werkstoffe und Korrosion 21 (4), S. 273–281.
- 67 Holländer, Alfons (2004): Neue Stabilisatoren. In der Praxis erprobt. In: Metalloberfläche 58 (1-2), S. 14–19.
- 68 Jimenez, Alexander; Venz, Rainer (2005): Blei- und cadmiumfreies Chemisch-Nickel-Verfahren. In: JOT (4), S. 68–71.
- 69 Baskaran, I.; Sankara Narayanan, T. S. N.; Stephen, A. (2006): Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P Deposits. In: Material Chemistry and Physics 99, S. 117–126.
- 70 Gutzeit, G. (1959): An Outline of the Chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution - Part I. In: Plating (10), S. 1159–1163.
- 71 Park, KyungJin; Ahn, SeJin; Kwon, Parker, Konrad (1987): The Formulation of Electroless Nickel-Phosphorus Plating Baths. In: Plating and Surface Finishing (2), S. 60–65.
- 72 Wang, Ke (2008): DEVELOPMENT OF LEAD-FREE ELECTROLESS NICKEL PLATING SYSTEMS AND METAL THIN FILMS ON SILICONE AND NAFION MEMBRANES. Dissertation. National University of Singapore, Singapore. Dissertation.
- 73 Fields, W.; Duncan, R.; Zickrafft, J.R.: Electroless Plating. In: Publication des ASM Committee on EN-Plating (1984).
- 74 Sotskaya, N. V.; Ryabinina, E. I.; Kravchenko, T. A.; Shikhaliev, Kh S. (2003): The Role of Organic Additives in the Electroless Nickel Plating Bath. In: Protection of Metals 39 (3), S. 245–249.
- 75 Keping, Han; Fang, Jin Li (1997): Stabilization Effects of Electroless Nickel Plating by Thiourea. In: Metal Finishing 95 (2), S. 73–75.
- 76 Minjer, Clara H.; Brenner, Abner (1957): Studies on Electroless Nickel Plating. In: Plating (12), S. 1297–1305.
- 77 Benje, Michael (1989): Untersuchung zum Mechanismus der chemischen Nickel-Phosphor-Abscheidung aus Phosphinatbädern. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- 78 Liu, Hai-Ping; Li, Ning; Bi, Si-Fu; ... (2008): Effect of organic additives on the corrosion resistance properties of electroless nickel deposits. In: Thin Solid Films (516), S. 1883–1889.
- 79 Stallmann, Klaus (1983): Außenstromlos abgeschiedene Nickelschichten. Herstellung, Struktur, Eigenschaften. Dissertation. Technischen Hochschule, Darmstadt. Fakultät Maschinenbau.
- 80 Feldstein, N.; Amodio, P. R. (1969): Influence of Agitation on Electroless Plating. In: Plating (11), S. 1246–1250.
- 81 Sevugan, K.; Selvam, M.; Srinivasan, K. N.; Vasudevan, T.; Manisankar, P. (1993): Effect of Agitation in Electroless Nickel Deposition. In: Plating and Surface Finishing (3), S. 56–58.

- 82 Xu, Hongwu; Brito, Juan; Sadik, Omowunmi A. (2003): Mechanism of Stabilizer Acceleration in Electroless Nickel at Wirebond Substrates. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (11), S. C816-C822.
- 83 Mughogho, Douglas T.; Orchard, Walter S.: Half-Reaction Rates in a high-temperature Ni-P Autocatalytic Plating Bath, S. 815–828.
- 84 Lin, Kwang-Lung; Wu, Chih-Hau (2003): Structural Evolution of Electroless Nickel Bump. In: *Journal of Electrochemical Society* 150 (5), S. C273-C276.
- 85 Jimenez, Alexander; Venz, Rainer (2005): Blei- und cadmiumfreies Chemisch-Nickel-Verfahren. In: *JOT* (4), S. 68–71.
- 86 Dahms, W.; Schumacher, R. (1996): Die zyklische Voltammetrie als methodischer Ansatz zur Charakterisierung von Glanz- und Halbglanznickelelektrolyten sowie von Korrosionseigenschaften der entsprechenden Nickelabscheidung. In: *Galvanotechnik* 87 (12), S. 2–12.
- 87 Hofmann, Udo (1990): Untersuchung zur Charakterisierung elektrochemisch hergestellter Nickel-Phosphor-Legierungen. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- 88 Hofmann, Udo; Weil, Konrad G. (1992): Einfluss des Phasenbestandes chemisch abgeschiedener Nickel/Phosphor Schichten auf deren Morphologie und Korrosionsbeständigkeit. In: *Oberfläche-Surface* 9, S. 8–11.
- 89 Pietsch, Karl-Heinz (1992): Untersuchungen zum Wachstum und zur anodischen Auflösung von chemischen reduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten. Dissertation. Technische Universität Berlin, Berlin.
- 90 Immel, Waldemar (1990): Strukturelevantes Verhalten von Ni/P-Schichten in diversen Angriffsmedien. In: *Galvanotechnik* 81 (2), S. 448–453.
- 91 Zongfei, Zou; Shoufu, Luo; Pengxing, Li (1988): A study on the anodic polarization behaviours of electroless nickel coatings in acidic, alkaline and neutral solutions. In: *Surface and Coatings Technology* 36 (1-2), S. 455–462.
- 92 Petukhov, I. V.; Shcherban', M. G.; Skryabina, N. E.; Malinina, L. N. (2002): Corrosion and Electrochemical Behavior of Ni-P Coatings in 0.5 M H₂SO₄. In: *Protection of Metals* 38 (4), S. 370–376.
- 93 Cheong, Woo-Jae; Luan, Ben L.; Shoesmith, David W. (2007): Protective coating on Mg AZ91D alloy - The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit. In: *Corrosion Science* 49, S. 1777–1798.
- 94 Oudar, J.; Marcus, P. (1979): Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys. In: *Applications of Surface Science* 3 (1), S. 48–67.
- 95 Krolkowski, A. (1995): Nature of Anodic Dissolution of Amorphous Ni-P Alloys. In: *Materials Science Forum* 185-188, S. 799–808.
- 96 Crobu, Maura; Scorciapiano, Andrea; Elsner, Bernhard; Rossi, Antonella (2008): The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. In: *Electrochimica Acta* 53, S. 3364–3370.

- 97 Nöthlich, Christian (2010): Charakterisierung autokatalytischer Nickel-Bäder mittels elektrochemischer Abscheidungs- und Auflösungsmessungen. Maserarbeit. Beuth Hochschule für Technik Berlin, Berlin.
- 98 Schumacher, R. (1986): Mikrowägung an Metalloberflächen (Cu, Ag, Au) in elektrochemischen Experimenten. In: Dechemca Monographien Band 102 102, S. 107–122.
- 99 Schumacher, Rolf (1990): Die Quarzmikrowaage- Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest-flüssig. In: Angewandte Chemie 102 (4), S. 347–361.
- 100 Daikhin, Leonid; Gileadi, Eliezer; Katz, Galina; Tsionsky, Vladimir; Urbakh, Michael; Zagidulin, Dmitrij (2002): Influence of Roughness on the admittance of the QCM immersed in Liquids. In: Analytical Chemistry 74, S. 554–561.
- 101 Stanford Research Systems, QCM 200. Operation and Service Manual; Revision: 2-3(5/2010).
- 102 Parkinson, Ron (1997): Properties and applications of electroless nickel. Canada: NiDi - Nickel Development Institute.