

Elektrochemische Reduktion von Niob- Halogeniden in ionischen Flüssigkeiten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von

M. Sc. Anna Endrikat

Gutachter: *Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund*
Technische Universität Ilmenau
Herr apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter
Technische Universität Ilmenau
Herr PD Dr. rer. nat. habil. Oliver Schneider
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Tag der Einreichung: 07.12.2021

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06.05.2022

DOI: 10.22032/dbt.52026; URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2022000166

„Doch Forschung strebt und ringt, ermüdet nie,
Nach dem Gesetz, dem Grund, *Warum* und *Wie*.“

von Johann Wolfgang von Goethe
Chinesisch-deutsche Tages- und Jahreszeiten, 1830

KURZFASSUNG

Metallische Überzüge aus Niob bieten aufgrund ihrer besonderen chemischen, thermischen und mechanischen Stabilität vor allem auf kostengünstigen Grundwerkstoffen, die extremen korrosiven und abrasiven Belastungen ausgesetzt sind, ein breites Anwendungsspektrum. Bis heute ist jedoch ein hoher verfahrenstechnischer Aufwand erforderlich, um haftfeste und hochreine Niob-Schichten in Niederdruck-Prozessen aus der Gasphase herzustellen.

Elektrochemische Prozesse bieten eine kostengünstige Alternative, wobei die Reaktivität von Niob sowie das negative Standardpotential der meisten Niob-Reduktionsreaktionen den Einsatz wässriger Medien ausschließt. Die ionischen Flüssigkeiten (ILs) ermöglichen, durch ihre große elektrochemische und thermische Stabilität diese Lücke zu schließen und wurden daher als Medium für die elektrochemische Reduktion von Niob-Halogeniden intensiv untersucht.

Im Rahmen meiner Arbeit wurden die Niob-Halogenide NbF_5 , NbCl_5 , NbBr_5 und $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{cp})_2\text{Cl}_2$ in vier ILs mit zyklischen Voltammetrie (CV), differentieller Pulsvoltammetrie (DPV), Infrarot- und Raman-Spektroskopie hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrolyte untersucht. In Kombination mit potentiostatischen Abscheidungen zeigte sich, dass Niob-basierte Schichten abgeschieden werden konnten, dafür aber eine gute Löslichkeit des Niob-Halogenids, ein geringer Wassergehalt sowie eine erhöhte Temperatur des Elektrolyten essentiell sind.

Analysen des Reduktionsmechanismus mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) belegen chemische Nebenreaktionen die auf Kom- und Disproportionierung der Niob-Spezies sowie Zersetzung der IL zurückgeführt werden. Mit Hilfe der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) wurde die Einlagerung dieser Zersetzungsprodukte bestätigt.

Die abgeschiedenen Schichten wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM), energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Diese Schichten weisen etwa 25 At.-% Niob auf. Die restlichen 75 At.-% sind Fremdelemente wie z. B. C, N, O, F, S, Cl bzw. Br, die auf Rückstände des Elektrolyten und der eingelagerten IL-Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden. Die Niob-Spezies wurde nicht vollständig zum Metall reduziert und liegt in röntgenamorphen Verbindungen wie NbC, NbO bzw. gemischte $\text{NbC}_{1-x}\text{O}_x$ (mit $x \leq 0,2$) sowie NbO_2 und Nb_2O_5 vor.

NbCl_5 in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethansulfonat ([BMP][OTf]) liefert die dicksten und homogensten Schichten und ist damit das aussichtsreichste System für die Niob-Reduktion. Die Schichteigenschaften können durch Substratvorbehandlung, Additiveinsatz, gepulste Potentialführung sowie Tempern weiter verbessert werden.

ABSTRACT

Metallic coatings of niobium lend themselves a wide range of applications due to their special chemical, thermal and mechanical stability, especially on low-cost base materials that are exposed to an extreme corrosive and abrasive environment. However, a high level of process engineering effort is required to produce well adhering and high-purity niobium coatings in low-pressure processes.

Electrochemical processes offer a cost-effective alternative, although the reactivity of niobium, as well as the negative standard potential of most niobium reduction reactions excludes the use of aqueous media. Ionic liquids (ILs), due to their good electrochemical and thermal stability, allow to close this gap and have therefore been intensively studied as media for the electrochemical reduction of niobium halides.

In this work, the niobium precursors NbF_5 , NbCl_5 , NbBr_5 , and $\text{Nb}(\text{CH}_3\text{cp})_2\text{Cl}_2$ in four ILs were evaluated for their suitability as electrolytes by cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV), infrared and Raman spectroscopy. In potentiostatic depositions, it has been shown that Niobium-based layers could be obtained, but good solubility of the niobium halide, low water content, and elevated temperature of the electrolyte were essential for this purpose.

Analysis of the reduction mechanism with the rotating ring-disk electrode (RRDE) proved chemical side reactions attributed to com- and disproportionation of the niobium species as well as decomposition of the IL. In-situ microgravimetry (QCM) could confirm the incorporation of these decomposition products into the layers.

The deposited layers have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). These layers have about 25 at.-% niobium. The remaining 75 at.-% are foreign elements such as C, N, O, F, S, Cl and Br, which are attributed to residues of the electrolyte and the intercalated IL decomposition products. The niobium species was not completely reduced to the metal and is present as X-ray amorphous compounds such as NbC , NbO or mixed $\text{NbC}_{1-x}\text{O}_x$ (with $x \leq 0.2$) as well as NbO_2 and Nb_2O_5 .

NbCl_5 in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate ([BMP][OTf]) yields the thickest and most homogeneous layers, making it the most promising system for niobium reduction. The layer properties may be further improved by substrate pretreatment, additive use, pulsed potential as well as annealing process.

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2016 bis November 2021 an der Technischen Universität Ilmenau am Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik unter der Betreuung von Herr *Prof. Andreas Bund*.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herr *Prof. Andreas Bund* für die fachlichen Diskussionen, wodurch ich stets neue Anregungen und Ideen für die Arbeit erhalten habe. Des Weiteren danke ich ihm für seinen Enthusiasmus, auch fernab der reinen Elektrochemie. Durch sein reges Interesse an der Entwicklung von Schaltungen und am Programmieren entstand die Kontrolleinrichtung, der in dieser Arbeit verwendeten Heizzelle, sowie die Software zur Auswertung der Messungen mit der Quarzmikrowaage und das *Mathematica Script* zur Auswertung von reversiblen und quasireversiblen DPV-Kurven.

Zudem gilt mein Dank Frau *Dr. Adriana Ispas* für die Unterstützung der praktischen Arbeiten im Labor und die zahlreichen Hilfestellungen.

Mein Dank gilt auch all meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen des Fachgebiets Elektrochemie und Galvanotechnik: *Dr. René Böttcher, Lara Eggert, Thomas Engemann, Mathias Fritz, Ivan Genov, Dr. Violeta Gruia, Dr. Sanaz Hesamedini, Dr. habil. Svetlozar Ivanov, Anke Kais, Karin Keller, Eileen Keller, Susanne Kiesewetter, Mario Kurniawan, Martin Leimbach, Steffen Link, Gisella Lucero, Sebastian Mai, Dr. Ralf Peipmann, Dr. Udo Schmidt, Dr. Michael Stich und Dr. Codruta Vlaic* für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit, die mich nicht nur durch fachliche Diskussionen, sondern auch bei alltäglichen Aufgabestellungen unterstützten.

Außerdem möchte ich mich bei den wissenschaftlichen Assistenten Herr *Stefan Kostrzebski* und Frau *Dalal Bouhrouch* für die tatkräftige Unterstützung im Labor bedanken.

Für die gute Zusammenarbeit mit dem Institut für Elektrochemie der Technischen Universität Clausthal unter der Leitung von Herr *Prof. Frank Endres* bin ich sehr dankbar. Im Besonderen gilt mein Dank Frau *Dr. Natalia Borisenko* und Herr *Dr. Andriy Borodin* für die spektroskopischen IR-/Raman und XPS-Messungen.

Ich möchte dem gesamten *GALACTIF-Konsortium* für die interessanten Diskussionen im Rahmen der Projekttreffen danken und dem *BMBF* für Förderung des Vorhabens unter dem Kennzeichen 13XP5017F.

Den Mitarbeitern vom Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie im speziellen Herr *Dr. Arne Albrecht*, Herr *Torsten Sändig*, Herr *Dr. Henry Romanus* und Herr *Joachim Döll* gilt mein Dank, da Sie als Ansprechpartner für die Labore und bei Fragestellungen zur Messtechnik immer hilfsbereit waren. Außerdem danke ich Frau *Dr. Andrea Knauer* für ihre Unterstützung bei der XPS-Auswertung.

Ich möchte mich bedanken für die Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Chemie der Technischen Universität Ilmenau unter der kommissarischen Leitung von Herr *Prof. Uwe Ritter*. Vor allem gilt mein Dank Herr *Dr. Eric Täuscher und Kollegen* für die Synthese einer speziell hydroxylierten ionischen Flüssigkeit, auch wenn sie aufgrund von frühzeitiger Zersetzung nicht die Erwartungen erfüllt hat und deshalb nicht detaillierter untersucht wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit möchte ich mich auch bei den Werkstätten für Feinmechanik bei Herr *Volker Franke und Kollegen* sowie der Glasbläserei bei Herr *Björn Herrnberger* für Ihre Unterstützung bei der Erstellung der Messzellen und diverser Bauteile bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei meinem Zahnarzt Herr *Dr. Peter Seidel*, der mir freundlicherweise einen hochbeständigen und UV-aushärtenden Kunststoff, welcher in der Zahntechnik häufig Anwendung findet, für meine Stabelektroden zur Verfügung stellte.

Mein Dank gilt natürlich *meiner gesamten Familie* sowie *meinen Freunden*, die mich während der gesamten Promotionszeit unterstützten.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden verstorbenen Großeltern *Christel* und *Heinz Werner* sowie meinen Eltern *Almut* und *Andreas Endrikat* ohne deren Unterstützung ich den Weg der Promotion nicht hätte gehen können.

VIELEN DANK FÜR ALLES!

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	NIOB – EIN BESONDERES REFRAKTÄRMETALL	3
2.2	IONISCHE FLÜSSIGKEITEN ALS MEDIEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ABSCHIEDUNG VON UNEDLEN METALLEN.....	8
2.2.1	<i>Wesentliche Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten für die elektrochemische Abscheidung</i>	8
2.2.2	<i>Besonderheiten der Grenzflächenstruktur von Elektrode/IL</i>	11
2.3	ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNGEN VON NIOB-SCHICHTEN	15
2.3.1	<i>Elektrochemische Niob-Abscheidung aus Hochtemperatur-Salzschmelzen</i>	15
2.3.2	<i>Elektrochemische Niob-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten</i>	20
2.4	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN DER NIOB-ELEKTROLYTE	27
2.4.1	<i>Differentielle Pulsvoltammetrie</i>	27
2.4.2	<i>Rotierende Scheiben- und Ring-Scheiben-Elektrode</i>	30
2.4.3	<i>Elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage</i>	32
3	EXPERIMENTELLES VORGEHEN	36
3.1	METHODIK	36
3.2	AUSGANGSMATERIALIEN UND ELEKTROLYTHERSTELLUNG	37
3.3	VARIATION DER PROZESSPARAMETER ZUR VERBESSERUNG DER SCHICHTEIGENSCHAFTEN.....	38
3.4	ELEKTROCHEMISCHE VERSUCHE.....	40
3.4.1	<i>Setup der elektrochemischen Versuche</i>	40
3.4.2	<i>Experimentelle Durchführung der elektrochemischen Methoden</i>	42
3.5	ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG.....	45
3.6	SCHICHTCHARAKTERISIERUNG	45
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1	STABILITÄTSUNTERSUCHUNGEN DER LABORGEFERTIGTEN REFERENZELEKTRODE	47
4.2	ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN DER REINEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	49
4.3	LÖSLICHKEIT DER NIOB-HALOGENIDE UND KOMPLEXIERUNG IN DEN ELEKTROLYTEN.....	51
4.4	ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN DER NIOB-ELEKTROLYTE	55

4.5	POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDEVERSUCHE UND CHARAKTERISIERUNG DER SCHICHTEN	62
4.5.1	<i>Voraussetzungen für eine erfolgreiche Schichtabscheidung</i>	62
4.5.2	<i>Morphologie und Zusammensetzung der Niob-basierten Schichten</i>	64
4.6	ANALYSE DES NIOB-REDUKTIONSMCHANISMUS.....	71
4.6.1	<i>Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Niob-Spezies.....</i>	72
4.6.2	<i>Reduktionsschritte und Anzahl übertragener Elektronen.....</i>	74
4.6.3	<i>Identifikation chemischer Neben- bzw. Zwischenreaktionen.....</i>	80
4.6.4	<i>Elektrochemisch abgeschiedene Masse</i>	82
4.7	MÖGLICHKEITEN ZUR VERBESSERUNG DER EIGENSCHAFTEN NIOB-BASIERTER SCHICHTEN.....	84
4.7.1	<i>Substratvorbehandlung.....</i>	85
4.7.2	<i>Verwendung von Additiven</i>	86
4.7.3	<i>Gepulste Potentialführung</i>	89
4.7.4	<i>Thermische Nachbehandlung</i>	91
5	ZUSAMMENFASSUNG	93
6	AUSBLICK.....	97
	ANHANG	IX
	EIGENE PUBLIKATIONEN UND KONFERENZBEITRÄGE.....	XXV
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XXVIII
	TABELLENVERZEICHNIS	XXXIII
	SYMBOLVERZEICHNIS.....	XXXV
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	XXXIX
	LITERATURVERZEICHNIS.....	XLI
	ANLAGE 1 – PROMOTIONSORDNUNG DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT ILMENAU	LVII

1 EINLEITUNG

Steigende Anforderungen an technische Bauteile, erfordern eine kontinuierliche Entwicklung und Optimierung neuer Materialien und Materialsysteme. Verschiedene Konstruktionsbauteile sind oft besonders korrosiven Medien oder hohen thermischen bzw. mechanischen Belastungen ausgesetzt (z. B. Reaktor- oder Turbinenkomponenten), weshalb ein hervorragender Korrosions- und Verschleißschutz essenziell ist. Aus diesem Grund müssen für die Fertigung solcher Komponenten sehr robuste und widerstandsfähige Materialien verwendet werden.

Refraktärmetalle, zu denen Niob, Molybdän, Tantal und Wolfram gehören, bieten dieses Eigenschaftsprofil. Sie zeichnen sich durch Schmelztemperaturen oberhalb von 2000°C aus und besitzen eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität. Bedingt durch ihre begrenzte Verfügbarkeit sind die Refraktärmetalle teuer und werden meist nur für Spezialanwendungen eingesetzt ^[1-6]. Im Vergleich zu den anderen Refraktärmetallen ermöglicht vor allem Niob aufgrund seiner relativ geringen Dichte von 8,57 g cm⁻³ Anwendungen im Leichtbau. Zusätzlich zeichnet es sich durch Biokompatibilität, einen niedrigen Neutronen-Einfangquerschnitt und supraleitende Eigenschaften (<9,17 K) ^[7] aus, wodurch weitere Anwendungen in der Medizintechnik, in der Nukleartechnik und in supraleitenden Bauteilen möglich sind ^[8-10].

Der relativ hohe Preis von Niob gegenüber einem herkömmlichen Stahl schränkt den Einsatz von Niob als Vollmaterial ein. Durch eine Beschichtung der günstigen Grundwerkstoffe mit Niob, können die Eigenschaften der Bauteile deutlich verbessert und neue Anwendungsfelder in Bereichen mit hoher chemischer oder mechanischer Beanspruchung erschlossen werden.

Schichten aus Niob werden üblicherweise durch physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) oder chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Diese Verfahren bringen einen hohen verfahrenstechnischen Aufwand mit sich. Einerseits benötigen beide Verfahren spezielle Technik zur Vakuumerzeugung und andererseits hohe Temperaturen, um bei der PVD das metallische Niob in die Gasphase zu überführen oder bei der CVD ausreichend kinetische Energie für die chemische Reaktion der gasförmigen Edukte am Trägersubstrat bereitzustellen.

Elektrochemische Prozesse bieten eine einfache und kostengünstige Alternative für die Herstellung von Beschichtungen. Jedoch ist eine elektrochemische Abscheidung von Niob aus wässrigen Medien, die üblicherweise in galvanischen Prozessen eingesetzt werden, nicht möglich. Grund hierfür ist der unedle Charakter des Metalls, denn thermodynamisch ist die Wasserstoffentwicklung gegenüber der Niob-Reduktion begünstigt.

Um diese Limitierung zu umgehen und die elektrochemische Abscheidung von Niob zu ermöglichen, müssen Elektrolyte eingesetzt werden, die eine höhere elektrochemische Stabilität als Wasser aufweisen und sich erst bei deutlich kathodischeren Potentialen als der Niob-Reduktion zersetzen.

In der Vergangenheit gelang die elektrochemische Abscheidung von Niob nur aus Hochtemperatur-Salzschmelzen (engl. high temperature molten salts, HTMS) [11-25]. Einerseits sind hierfür Temperaturen oberhalb von 650°C notwendig und andererseits sind die Alkalihalogenid-Schmelzen äußerst korrosiv und greifen z. T. die Substratmaterialien an, was deren Auswahl einschränkt.

Potentielle Medien, die auch eine hohe elektrochemische Stabilität und darüber hinaus noch weitere für die elektrochemische Abscheidung vorteilhafte Eigenschaften wie einen niedrigen Dampfdruck, hohe thermische Stabilität etc. besitzen, sind die ionischen Flüssigkeiten (ILs). ILs sind Salze, die aus großen organischen Kationen und z. T. auch Anionen bestehen und bei Temperaturen unterhalb von 100°C flüssig sind. Dieses besondere Eigenschaftsprofil von ILs macht sie als Medien für die elektrochemische Abscheidung reaktiver Metalle, wie Niob, Tantal oder Aluminium interessant [26].

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Niob – Ein besonderes Refraktärmetall

„Ich wusste nicht, was Niob ist, und ich war schon 20 Jahre in der Bergbauindustrie, bevor mir diese Gelegenheit über den Weg lief.“

Dieses Zitat des Rohstoff-Investors *CRAIG BURTON* verdeutlicht, wie unbekannt Niob in der Gesellschaft ist, obwohl es ein großes Potential für zahlreiche Anwendungen bietet und somit zu den begehrtesten Stoffen der Erde gehört [27].

Zuordnung

Niob – das chemische Element mit der Ordnungszahl 41 – ist in der Gruppe der Übergangsmetalle zu finden. Aufgrund seiner besonderen physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften gehört es zu den Refraktärmetallen.

Die Namensgebung für diese Gruppe der Metalle leitet sich vom Lateinischen *“refractarius“* ab, was so viel bedeutet wie eigensinnig und sich auf ihren widerstandsfähigen Charakter bezieht. Sie zeichnen sich durch besondere Widerstandsfähigkeit aus. Eine eindeutige Definition für Refraktärmetalle gibt es nicht, oft wird aber als Kriterium eine Schmelztemperatur oberhalb von 2000°C genannt. Die klassischen Refraktärmetalle sind Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram [1]. Aber auch andere Metalle der IV. bis VIII. Nebengruppe (Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Chrom, Rhenium, Osmium und Iridium) können in einer weiter gefassten Definition den Refraktärmetallen zugeordnet werden, da sie teilweise ähnliche Eigenschaften zeigen [1-5].

Historie und Vorkommen

In der Natur kommt Niob meist in den gleichen Mineralien wie Tantal vor, weshalb beide Elemente vom Zeitpunkt ihrer Entdeckung für mehr als 40 Jahre für ein und dasselbe Element gehalten wurden. Niob wurde 1801 durch den englischen Chemiker *CHARLES HATCHETT* entdeckt und zunächst nach seinem Vorkommen in einem aus Kolumbien stammenden Mineral, dem Columbit, als Columbium bezeichnet. 1802 wurde Tantal durch den schwedischen Forscher *ANDERS GUSTAF EKEBERG* entdeckt. Dessen Namensgebung auf einer griechischen Mythologie des *TANTALUS* beruht und auf den widerstandsfähigen Charakter anspielt. Erst 1844 konnte durch *HEINRICH ROSE* ihre unterschiedliche Natur nachgewiesen werden. Grund für die anfängliche

Problematik ihrer Entdeckung ist ihre chemische und physikalische Ähnlichkeit und daher schwere Trennbarkeit, weshalb ROSE das Niob nach NIOBE der Tochter des TANTALUS benannte [3,5,6]. Niobreiche Mineralien sind die primären Quellen des Niobs. Im Vergleich zum Tantal ist es in der Erdkruste etwa zehnmal häufiger enthalten [7,28]. Zudem ist es auch in sekundären Quellen, wie z. B. Zinn-Schlacken oder als Altmittel in Ferrolegierungen, zu finden [8,29]. Aufgrund des hohen Nb₂O₅-Gehalts sind für die Herstellung von Niob aus primären Quellen die bedeutendsten Mineralien das Columbit und das Pyrochlor, die zu mehr als 90% in Brasilien gefördert werden [8,9]. Im Columbit¹ liegt das Niob hauptsächlich als Eisen-Mangan-Niobat (Fe,Mn)(NbO₃)₂ gemeinsam mit Eisen-Mangan-Tantalat (Fe,Mn)(TaO₃)₂ vor, wohingegen das Pyrochlor² ein Calcium-seltene Erden-Niobat mit nur wenig Tantal ist [5,6,30–32].

Darstellung

Für die Darstellung von Niob in seiner Reinform ist ein aufwendiges und komplexes Aufbereitungsverfahren notwendig. Die Aufbereitung der Minerale unterteilt sich grundsätzlich in vier Prozesse: Vorbehandlung, Aufschluss, Trennung und Reduktion zum Metall, kann aber in Abhängigkeit des Ausgangsminerals variieren.

Die Minerale werden zunächst durch eine Kombination verschiedener physikalischer Methoden, wie dem Zerkleinern, dem Mahlen, der magnetischen und elektrostatischen Trennung, sowie der Flotation so vorbehandelt, dass Nb-Ta-Konzentrate entstehen [32,33].

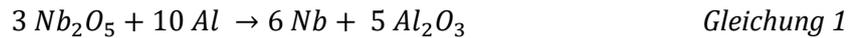
Um die reinen Niob-Verbindungen zu erhalten, werden diese Konzentrate hauptsächlich nasschemisch oder durch chlorierende Verfahren, aufgeschlossen [34]. Im nasschemischen Aufschluss werden zunächst die Niob- und Tantal-haltigen Erze in heißen Mineralsäuren gelöst und anschließend die hochreinen Niob-Verbindungen, wie z. B. K₂[NbOF₅], K₂[NbF₇], Nb₂O₅ und NbCl₅, über technische Trennverfahren wie der fraktionierenden Kristallisation, flüssig-flüssig Extraktion oder Destillation gewonnen [5,29,30,32–34]. Diese Verbindungen bilden die Grundlage für die Herstellung metallischen Niobs. Dazu können verschiedene Verfahren eingesetzt werden, wobei grundsätzlich in drei Verfahrensgruppen unterteilt wird:

1. *Reduktion der Niob-Oxide*
2. *Reduktion bzw. thermische Zersetzung der Halogenide*
3. *Elektrolytische Reduktion (Schmelzflusselektrolyse)*

¹ Columbit hat eine chemische Zusammensetzung von etwa 70% Nb₂O₅ + 5% Ta₂O₅ + 2% TiO₂ + 2% SnO₂ + 18,5% FeO + 2% MnO und Spuren von WO₃ und MgO [5]

² Pyrochlor hat eine chemische Zusammensetzung von etwa 70% Nb₂O₅ + 0,2 Ta₂O₅ + 0,5% TiO₂ + 0,5% FeO + 0,5% MgO + 15% CaO + 2% seltene Erden + 7,3% Alkalimetalle und 4% Fluorid [5]

Metallisches Niob wurde erstmals 1907 von *WERNER VON BOLTON* durch die Reduktion von Niob-Oxid mit anschließendem Lichtbogenschmelzen dargestellt [5,35]. Auch heutzutage erfolgt die Herstellung von Niob hauptsächlich durch die aluminothermische oder carbothermische Reduktion des Niob-Oxids. Bei der aluminothermischen Reduktion wird das Niob(V)-Oxid in Kontakt mit Aluminium aufgrund der höheren Gibbs-Energie des Nb_2O_5 im Vergleich zum Al_2O_3 zu Niob reduziert (*s. Gleichung 1*) [29,36].



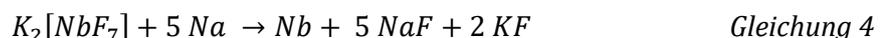
Allerdings entsteht auf diese Weise kein reines Niob. Durch die Bildung von Al_2O_3 während des Prozesses sowie der guten Löslichkeit des Aluminiums im Niob bildet sich eine Nb-Al-Legierung. Um reines metallisches Niob zu erhalten, muss anschließend ein erneutes Aufschmelzen im Elektronenstrahlöfen unter Vakuum erfolgen [32,36].

Bei der carbothermischen Reduktion wird nach dem Verfahren von *CLARENCE W. BALKE* zunächst Niob(V)-Oxid in inerter Atmosphäre mit Kohlenstoff bei ca. 1300°C zu Niobcarbid reduziert [37] (*s. Gleichung 2*). Anschließend erfolgt die Reduktion von Nb_2O_5 in einem definierten stöchiometrischen Verhältnis gemeinsam mit NbC im Vakuum oberhalb von 1600°C, sodass reines Niob und Kohlenstoffmonoxid entstehen (*s. Gleichung 3*) [5,32,38].



Aufgrund seiner Porosität muss das Niob entsprechend nachbehandelt werden. Dazu wird es zerkleinert, verpresst, vakuumgesintert oder elektronenstrahlgeschmolzen, sodass auch letzte Verunreinigungen entfernt werden [5,30,32,38].

Die Darstellung des Niobs ist auch durch die Reduktion der Halogenide möglich. Allerdings führt die Verwendung des komplexen Niob-Oxofluorids $K_2[NbOF_5]$ nur zu einem sauerstoffhaltigen Niob-Endprodukt. Erst durch Verwendung des $K_2[NbF_7]$ mit Natrium bei Temperaturen von etwa 800°C (*s. Gleichung 4*) kann nach anschließendem Umschmelzen im Hochvakuumlichtbogenofen metallisches Niob erhalten werden [5,6,32,36].



Auch durch thermische Zersetzung der Halogenide kann in einem zweistufigen Prozess ein relativ reines Produkt erhalten werden. Hierzu wird das $NbCl_5$ mit Wasserstoff zunächst bei ca. 500°C zu

NbCl₃ reduziert (*s. Gleichung 5*) und im zweiten Schritt erneut mit Wasserstoff oberhalb von 600°C zum reinen Niob umgesetzt (*s. Gleichung 6*). Aufgrund der langsamen Kinetik dieser Reaktion sollte für einen wirtschaftlichen Prozess die Reduktion im Wirbelbett erfolgen [5,36,39,40].



Die elektrolytische Reduktion (Schmelzflusselektrolyse) der Niob-Verbindungen in Hochtemperatur-Salzschnmelzen liefert mit sauerstoffhaltigen Niob-Verbindungen (Nb₂O₅ oder K₂[NbOF₅]) kein metallisches Niob in befriedigender Ausbeute oder Reinheit [5,12,32,36,38,41]. Reines Niob in Form von dendritischen Ablagerungen an der Kathode wurde in sauerstofffreien Elektrolyten unter Schutzgas mit K₂NbF₇ oder NbCl₅ in fluoridischen oder chloridischen Alkali-Salzschnmelzen bei Temperaturen von 650 – 950°C mit Stromdichten von 2,7 – 8,5 A cm⁻² erzielt [5,12,32,34,36,41,42]. Aufgrund der anodischen Oxidation der stabilen Nb⁴⁺ Spezies im Elektrolyten und der daraus resultierenden schlechten Stromausbeute von nur etwa 30% konnte sich dieses Verfahren zur kommerziellen Herstellung von Niob nicht durchsetzen [5,12,32,34,38]. Im Folgenden (*s. Kapitel 2.3.1*) wird die elektrochemische Abscheidung von Niob-Schichten aus Hochtemperatur-Salzschnmelzen detailliert beschrieben.

Eigenschaften

Niob weist ähnliche Eigenschaften wie Tantal auf, da beide Metalle aufgrund der Lanthanoid-Kontraktion [3,6] einen ähnlichen atomaren Aufbau mit fast identischen Atom- und Ionenradien besitzen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen unterscheiden sich Niob und Tantal dennoch in einigen chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften (*s. Anhang, Tabelle 14*) [5-7,28,32,43].

Das reine Niob besitzt einen typisch grauen, metallischen Glanz und ist heller als Tantal [28]. Außerdem zeigt es im Vergleich zu Tantal eine fast 20-fach geringere Neutronenabsorption [5] und eine ca. 5 K höhere Sprungtemperatur für die Supraleitfähigkeit [7].

Der wesentlichste Unterschied ist jedoch ihre molare Masse sowie ihre Dichte. Niob besitzt zwar im Vergleich zu Tantal eine geringere absolute Festigkeit, was aber in Bezug auf das Gewicht zu einer höheren spezifischen Festigkeit des Niobs gegenüber Tantal führt. In hochreiner Form sind beide Metalle duktil, gut form- und schweißbar, besitzen aber dennoch eine hohe Festigkeit und Härte, die vergleichbar mit Stahl sind. Ihre mechanischen Eigenschaften hängen von ihrer

Reinheit, Herstellungs- und Verarbeitungsmethode ab und können gezielt durch Einlagerung von H, C, N und O gesteigert werden [3,5,6,32].

Sowohl Niob als auch Tantal sind aufgrund ihrer Lage in der elektrochemischen Spannungsreihe als unedle Metalle einzustufen. Das Standardpotential der Reduktion des Niob(V)-Ions zu metallischen Niob beträgt ca. -0,96 V vs. SHE [5,32]. Aufgrund der eingeschränkten elektrochemischen Stabilität der Lösungsmittel konnte Niob bislang weder aus wässrigen noch aus organischen Medien elektrochemisch abgeschieden werden [5,11,31,32].

Beide Elemente neigen an Luft zur Passivierung in Form ihrer Pentoxide, da sie thermodynamisch in der 5. Oxidationsstufe am stabilsten sind [6,44]. Die Ausbildung ihrer dünnen und kompakten Oxidschichten macht sie chemisch äußerst inert, wobei Tantal gegenüber heißen Mineralsäuren, Laugen und Metallschmelzen beständiger ist als Niob [5,28].

In Verbindungen können beide in unterschiedlichen Oxidationsstufen von +5 bis -3 vorliegen, wobei Niob im Vergleich zum Tantal eine höhere Stabilität der mittleren Oxidationsstufe aufweist. Aus ihren Halogenid-Verbindungen sind auch Metall-Cluster mit Metall-Metall-Bindungen bekannt, die gebrochene Oxidationszahlen zwischen +2/+3 oder +1/+2 besitzen [6,30,45-47].

Verwendung

Die weltweit durchschnittliche Produktion von Niob lag in den Jahren 2010 bis 2014 bei 113.000 Tonnen [9]. Bis 2020 stieg der Bedarf an Niob jedes Jahr um etwa 8% für die verschiedensten Anwendungen [48]. Aufgrund des Risikos der Beschaffung wegen der Monopolstellung von Brasilien bei der Niob-Produktion und der wirtschaftlichen Bedeutung von Niob wurde es im Jahr 2010 von der EU-Kommission als einer der 20 kritischen Rohstoffe für die EU eingestuft [8-10,48].

Die Anwendungen von Niob sind vielfältig wobei mit fast 90% der Großteil des produzierten Niobs für die Herstellung von niedriglegierten hochfesten Stählen (engl. high strength low alloy, HSLA) in Form von Ferrolegierungen verwendet wird. Die HSLAs besitzen eine erhöhte Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit weshalb sie u. a. im Automobilsektor, für Konstruktionselemente oder in Öl- und Gaspipelines eingesetzt werden [8-10,49].

Ein weiteres Einsatzgebiet von Niob sind spezielle Legierungen sowohl in Superlegierungen mit Eisen-Nickel-Kobalt oder Zirkon als auch in Supraleitern mit Titan oder Zinn. Superlegierungen werden für Hochtemperaturanwendungen vor allem in der Luft- und Raumfahrtindustrie, z. B. in Turbinen oder Raketendüsen, oder in Nuklearreaktoren genutzt. Die Supraleiter werden in Form supraleitender Magneten in der Magnetresonanztomographie für medizinische Diagnosen oder in Teilchenbeschleunigern eingesetzt [8-10].

Niob hat auch in Form chemischer Verbindungen, wie Nb_2O_5 , LiNbO_3 oder NbC viele Anwendungen. Niob(V)-Oxid wird aufgrund seines hohen Brechungsindex für spezielle Gläser in Kameralinsen verwendet. Zudem findet es Einsatz in der Schmuckindustrie, da in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht das Licht unterschiedlich interferiert wodurch sich verschiedene Farben ergeben ^[50]. Die optischen, piezo- und pyroelektrischen Eigenschaften von Lithiumniobat machen es für elektronische Komponenten, wie Kondensatoren oder akustische Oberflächenwellenfilter, für Anwendungen in Mobiltelefonen interessant. Niobcarbid wird vor allem aufgrund seiner hohen Härte und des guten Verschleißschutzes als Schutzschicht für Schneidwerkzeuge eingesetzt ^[8-10].

2.2 Ionische Flüssigkeiten als Medien zur elektrochemischen Abscheidung von unedlen Metallen

2.2.1 Wesentliche Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten für die elektrochemische Abscheidung

Laut einer anerkannten Definition handelt es sich bei ionischen Flüssigkeiten (engl. ionic liquids, ILs) um „ionische Materialien die unterhalb von 100°C flüssig sind“ ^[26]. Diese Klasse salzartiger Materialien wirft dennoch einige Kontroversen hinsichtlich einer eindeutigen Definition, Klassifizierung und spezifischer Eigenschaften auf.

Grundsätzlich bestehen ILs aus großen organischen Kation und werden abhängig von der Art der Anionen in verschiedene Generationen unterteilt. Die erste Generation der ILs basiert auf den Mischungen organischer und anorganischer Salze, wie z. B. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIm]Cl) mit AlCl_3 , die abhängig von ihren molaren Mischungsverhältnissen LEWIS sauer, basisch oder neutral sein können. Handelt es sich um diskrete Anionen wie z. B. Tetrafluorborat ($[\text{BF}_4]^-$) oder Hexafluorophosphat ($[\text{PF}_6]^-$) werden sie der zweiten Generation zugeordnet. Bei der dritten Generation sind sowohl Kationen als auch Anionen organischer Natur, was häufig aufgrund kleiner COULOMB'scher Wechselwirkungen zu sehr niedrigen Schmelztemperaturen führt, sodass sie bereits bei Raumtemperatur (RT) flüssig sind. Zudem zeigen die ILs dieser Gruppe, zu der z. B. 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMP][TFSI]) gehört, eine geringe Affinität zu Wasser, was sie für den Einsatz als Medium für die elektrochemische Abscheidung interessant macht ^[26,51].

Die Kombination verschiedener Kationen und Anionen ermöglicht theoretisch ca. 10^{18} verschiedene ILs, von denen bislang etwa 300 kommerziell erhältlich sind [26,52-54], jedoch bietet nicht jede IL, die für einen Elektrolyten erforderlichen Eigenschaften. Wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaften der Medien zur elektrochemischen Abscheidung unedler Metalle sind:

- *Große elektrochemische Stabilität*
- *Geringe Viskosität*
- *Hohe thermische Stabilität*
- *Gute elektrische Leitfähigkeit*
- *Gute Löslichkeit des Metallsalzes (z. B. Niob-Halogenid)*
- *Geringer Dampfdruck, Toxizität und Entflammbarkeit*

Die elektrochemische Abscheidung unedler Metalle erfordert meist kathodische Potentiale, die über das Stabilitätsfenster wässriger Elektrolyte (etwa 2 V) hinausgehen. Die meisten ILs besitzen aufgrund ihrer strukturellen Besonderheiten ein breiteres elektrochemisches Fenster (engl. electrochemical window, ECW) von bis zu 5 – 6 V. Diese hohe elektrochemische Stabilität ist erforderlich, um Zersetzungsreaktionen der IL zu verhindern bevor das Metall abgeschieden wird, da sie i. d. R. irreversibel sind und zu einer Zerstörung des Elektrolyten führen. Das ECW der reinen ILs hängt dabei u. a. von der Temperatur und der Zusammensetzung der IL ab. Bereits kleinste Mengen an Verunreinigungen durch z. B. Halogenid-Ionen durch den Herstellungsprozess, beeinflussen die elektrochemische Performance der IL [26].

Im Vergleich zu wasserbasierten Elektrolyten besitzen die ILs eine vergleichsweise hohe Viskosität. Mit 77,65 mPa s [55] ist die Viskosität von [BMP][TFSI] bei 298,15 K etwa 85 mal höher als von wasserbasierten Elektrolyten. Eine solch hohe Viskosität führt zu einem langsamen Transport der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten, sodass während der Reduktion an der Grenzfläche die elektroaktive Spezies verarmt und der Prozess durch deren Transport limitiert wird. Erst bei Temperaturen von etwa 100°C liegt die Viskosität von [BMP][TFSI] mit 8,454 mPa s [55] lediglich eine Größenordnung höher als die wässriger Elektrolyte, weshalb meist eine Aufheizung der IL-basierten Elektrolyte für die elektrochemische Abscheidung erforderlich ist.

Aufgrund der Notwendigkeit des Aufheizens, ist neben einer hohen elektrochemischen Stabilität auch eine gute thermische Stabilität der ILs wichtig. ILs sind bis zu 450°C stabil [53], allerdings kann es in Abhängigkeit von der Heizmethode z. T. zu lokalen Überhitzungen kommen. Bei zusätzlicher elektrochemischer Polarisation kann die thermische Zersetzung aufgrund

struktureller Änderungen an der Grenzfläche bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur beginnen ^[26]. Aus diesem Grund sollte die thermische Zersetzungstemperatur deutlich höher als die eigentliche Abscheidetemperatur sein.

Für eine effiziente Abscheidung und eine gute Streufähigkeit ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten wichtig, weil ansonsten ein Großteil der zugeführten elektrischen Energie, aufgrund des OHM'schen Widerstands, in Wärme umgewandelt wird und nicht für den eigentlich gewünschten Teilchentransport zur Verfügung steht. Grundsätzlich bieten ILs gute elektrische Leitfähigkeiten, da sie ausschließlich aus Ionen bestehen. Allerdings ist aufgrund ihrer bei Raumtemperatur meist hohen Viskosität die Mobilität der Ladungsträger eingeschränkt ^[53]. Aus diesem Grund erreichen die ILs bei RT nicht die elektrische Leitfähigkeit von kommerziell genutzten wässrigen Elektrolyten, wobei einige ILs u. a. [BMP][TFSI] mit $0,277 \text{ S m}^{-1}$ ^[56] ausreichende elektrische Leitfähigkeiten für eine elektrochemische Abscheidung aufweisen. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann die Beweglichkeit der Ladungsträger und demnach auch die elektrische Leitfähigkeit der ILs durch die sinkende Viskosität gesteigert werden.

Eine weitere Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Abscheidung ist eine gute Löslichkeit des Metallsalzes (Niob-Halogenid) in der IL. Grundsätzlich zeigen die Kationen bzw. Anionen der ILs nur schwach koordinierende Eigenschaften, sodass die Solvatisierungsenergie zu schwach ist um die elektrostatischen Bindungen des Metallsalzes aufzubrechen ^[26]. Einige ILs zeigen jedoch eine erhöhte Löslichkeit gegenüber bestimmter Metallsalze. CoCl_2 und CuCl_2 lösen sich besser in ILs mit dem Anion Dicyanamid ([DCA]⁻) als mit [TFSI]⁻ ^[26,57]. Um eine gute Löslichkeit der Metallsalze in den ILs zu gewährleisten, muss die Wechselwirkung zwischen IL und Metallsalz verstärkt werden. Dies kann z. B. durch die Synthese anwendungsspezifischer ILs realisiert werden, indem funktionelle Gruppen an die Kationen oder Anionen addiert werden. Eine andere Möglichkeit die Löslichkeit des Metallsalzes zu erhöhen, ist die Verwendung von Komplexbildnern ^[26]. Allerdings kann auch durch geeignete Wahl des Metallsalzes und durch Erhöhung der Temperatur eine höhere Löslichkeit erzielt werden. Für die Alkalimetallhalogenide in der IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethansulfonat ([EMIm][OTf]) wurde ein Löslichkeitstrend in Abhängigkeit vom Halogenid-Ion von $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ beobachtet ^[58].

ILs bieten vor allem für die industrielle Handhabung in galvanischen Betrieben weitere sicherheitsrelevante Vorteile. Unter Umgebungsbedingungen besitzen sie einen sehr geringen Dampfdruck, weshalb bei Normaldruck keine giftigen oder brennbaren Dämpfe entstehen. Anders als bei wässrigen Bädern ist demnach auch nur eine geringe Badpflege hinsichtlich Verdunstungsverlusten zu berücksichtigen. Zudem gelten sie als nicht oder nur schwer entflammbar und einige der ILs werden als nichttoxisch eingestuft. Die Toxizität der ILs ist aber

abhängig von der Art des Kations, dessen Alkylänge, Art des Anions und deren Interaktion und kann z. T. durch funktionelle Gruppen beeinflusst werden [26,59–63].

Die meisten der oben beschriebenen Eigenschaften hängen deutlich von der Reinheit der ILs ab. Bereits geringe Mengen von Verunreinigungen können sowohl die elektrochemische als auch thermische Stabilität stark limitieren, sodass geeignete Maßnahmen zur Entfernung der Verunreinigungen ergriffen werden müssen. Unter anderem werden die ILs vor Gebrauch getrocknet, um den Wassergehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Andere Verunreinigungen, wie z. B. Halogenide, die häufig aufgrund des Herstellungsprozesses enthalten sind, können durch eine sogenannte Vorelektrolyse minimiert werden. Dabei wird die IL strom- oder potentialgeführt für bis zu 48 h polarisiert, wobei anodenseitig das Halogenid zum Halogen oxidiert wird [64–66].

2.2.2 Besonderheiten der Grenzflächenstruktur von Elektrode/IL

Für die elektrochemische Abscheidung sind vor allem die Prozesse an der Grenzfläche von besonderem Interesse, da sie sowohl den Ladungstransfer als auch den Massetransport beeinflussen. Die Doppelschichtmodelle für wässrige Elektrolyte sind durch *HELMHOLTZ*, *GOUY-CHAPMAN* und *STERN* gut verstanden [67,68]. Die Grenzflächenstruktur Elektrode/IL kann jedoch nicht mit diesen Modellen beschrieben werden [26].

Aus diesem Grund wurden verschiedenste Untersuchungsmethoden zur Aufklärung der Grenzflächenstruktur Elektrode/IL eingesetzt, u. a. Messungen der Kraft-Abstandskurven mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM), Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscope, STM), Röntgenreflektometrie (engl. X-ray reflectivity, XRR), elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. electrochemical impedance spectroscopy, EIS) oder auch oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie (engl. surface enhanced infrared absorption spectroscopy, SEIRAS).

Die Untersuchungen der Grenzflächenstruktur mit AFM zeigen während der langsam annähernden Bewegung der AFM-Spitze zur Elektrodenoberfläche diskrete Stufen im Kraft-Abstandsverlauf. Diese deuten auf mehrlagige, z. T. stark wechselwirkende Schichtsysteme vor der Elektrode in der IL 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat ([BMP][FAP]) hin (*s. Abbildung 1*).

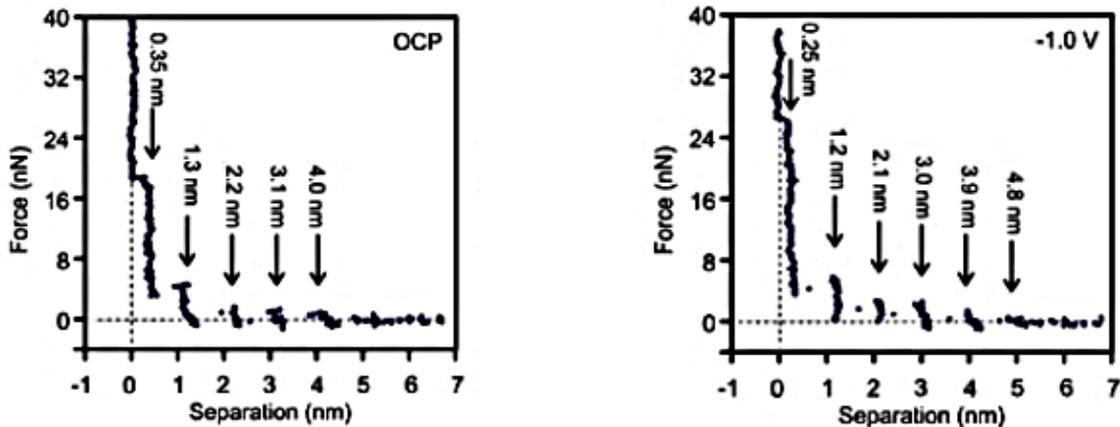


Abbildung 1: Kraft-Abstandskurve einer sich an eine Gold-Elektrode (111) annähernden AFM-Spitze beim OCP (links) und -1 V (rechts) in [BMP][FAP] ^[69]

Grundsätzlich bilden sich zwischen drei und sieben Lagen aus, wobei die zum Durchbrechen der einzelnen Lagen benötigte Kraft steigt, je näher die AFM-Spitze der Elektrodenoberfläche kommt. Dies bedeutet, dass die ersten Ionenschichten vor der Elektrode eine stärkere Wechselwirkung aufweisen als die nachfolgenden Schichten ^[69–78].

Diese mehrlagigen Schichtsysteme bestehen aus Ionen wechselnder Ladung und sind grundsätzlich in mehrere Bereiche einzuteilen (s. Abbildung 2). Die erste Lage Ionen (STERN-Schicht) ist in direktem Kontakt mit der Elektrodenoberfläche und dabei relativ stark an dieser adsorbiert. Die anschließend alternierenden Multilagen aus Kationen und Anionen bilden die sogenannte Übergangszone. Erst mit einem entsprechenden Abstand zur Elektrode, im Elektrolytinneren, orientieren sich die Ionen der IL nicht mehr an der Elektrode und liegen dissoziiert als einzelne Ionen, Ionenpaare oder Cluster vor ^[26,79].

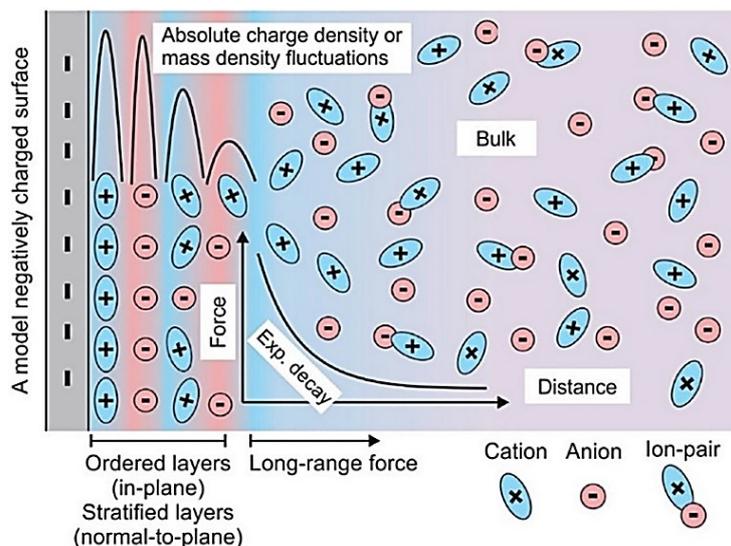


Abbildung 2: Modell zur Grenzflächenstruktur Elektrode/IL ^[79]

Für eine elektrochemische Abscheidung dürfen die Wechselwirkungen der Ionen direkt vor der Elektrode jedoch nicht zu stark sein, da ansonsten die elektroaktive Spezies nicht an die Elektrodenoberfläche gelangen kann, um dort reduziert zu werden. Die Grenzflächenstruktur (Anzahl der Multilagen, deren Abstand und Stärke der Wechselwirkung) kann jedoch gezielt beeinflusst werden, da sie von verschiedenen Faktoren abhängig ist [26,69,79,80], u. a.:

- *Art der Kationen und Anionen,*
- *Wassergehalt in der IL,*
- *Elektrode (Material und Rauigkeit),*
- *Elektrodenpotential*
- *Elektrolytzusammensetzung (Zugabe von Metallsalzen z. B. NbF_5 oder $LiCl$).*

Einfluss der Kationen und Anionen auf die Grenzfläche Elektrode/IL

Die physikochemischen Eigenschaften einer IL und demnach auch die Struktur an der Grenzfläche sind von den Interaktionen der Ionen und Ionenpaare untereinander abhängig und werden von der Art der Kationen und Anionen bestimmt. Dabei spielen u. a. die Größe der Ionen (auch Länge der Alkylketten), die Ladungsverteilung und ggf. funktionelle Gruppen eine wichtige Rolle. Die Struktur der Multilagen ändern sich dabei kaum, aber Anzahl, Stärke und Abstand der Multilagen variiert in Abhängigkeit der IL [26,69].

Einfluss von Wasser auf die Grenzfläche Elektrode/IL

Der Prozess der Wasseradsorption ist schnell und findet sowohl für hydrophile als auch hydrophobe ILs statt. Die Wassermoleküle reichern sich in den polaren Bereichen der Ionen an und schwächen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen [79]. Teilweise werden auch Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, was zu enormen Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs führt und sich u. a. in einer geringeren elektrochemischen Stabilität äußert. Dabei beeinflusst Wasser in den ILs nicht nur das Elektrolyttinnere, sondern vor allem die Grenzflächeneigenschaften. Ab einer kritischen Wasserkonzentration, die abhängig von der IL ist, werden die Grenzflächeneigenschaften sogar gänzlich zerstört, sodass keine mehrlagigen Schichten vor der Elektrode mehr vorhanden sind [77]. Die Sensitivität der Grenzfläche Elektrode/IL gegenüber Wasserkontamination wird am Beispiel der elektrochemischen Abscheidung von Niob deutlich (*s. Kapitel 4.5.1*). Aus IL-basierten Elektrolyten mit Wasserkonzentrationen oberhalb von 1000 ppm³ wurden keine Schichten

³ gemessen mit KARL-FISCHER-Titration (KFT)

erhalten. Erst nach Trocknung der Elektrolyte mit Wassergehalten von etwa 300 ppm war die Abscheidung einer dünnen, aber schlecht haftenden Schicht möglich. Neben den Wasserrückständen im IL-basierten Elektrolyten ist auch auf Wasserrückstände an der Elektrodenoberfläche zu achten. Für eine gute Schichthaftung war eine zusätzliche Vorbehandlung der Cu-Elektroden innerhalb der Glovebox notwendig.

Einfluss der Elektrode auf die Grenzfläche Elektrode/IL

Die Eigenschaften der Grenzfläche Elektrode/IL werden von der Elektrode, im Speziellen vom Elektrodenmaterial, dessen kristallographischer Orientierung und Oberflächenrauheit, beeinflusst [79-81]. EIS Messungen aus [81] zeigen, dass die Doppelschichtbildung weniger von der Elektrode abhängen als die langsamen Prozesse ⁴.

Einfluss des Elektrodenpotentials auf die Grenzfläche Elektrode/IL

Beim Anlegen eines Elektrodenpotentials findet eine Umstrukturierung an der Grenzfläche statt, wodurch sich eine signifikantere Schichtstruktur an der Elektrode ausbildet [26,69,80].

Je nach Vorzeichen des anliegenden Potentials besteht die *STERN*-Schicht entweder zum Großteil aus Kationen (bei negativen Elektrodenpotentialen) oder aus Anionen (bei positiven Elektrodenpotentialen). XRR-Messungen bestätigen den alternierende Schichtaufbau aus Kationen und Anionen an der Grenzfläche Elektrode/IL [82-84]. Die während der Umstrukturierung ablaufenden dynamischen Prozesse wurden zudem durch EIS [85], gekoppelte XRR/EIS [84] und SEIRAS-Messungen [86,87] untersucht [84]. Es wurden drei verschiedene Prozesse identifiziert, die während der Umstrukturierung ablaufen: Transport der Ionen zur Elektrode, Orientierung/vertikale Neuordnung der Ionen und laterale 2D-Neuanordnung [79,84] (s. *Abbildung 3*).

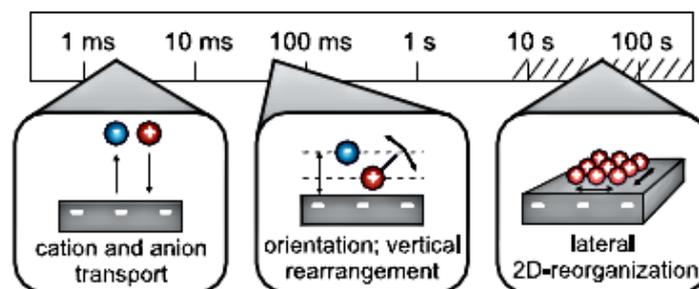


Abbildung 3: Umstrukturierungsprozesse an der Grenzfläche Elektrode/IL während Polarisation mit zeitlicher Einordnung [84]

⁴ Die Autoren geben keine Spezifikation zu den langsamen Prozessen an, nur dass diese kapazitiver oder FARADAY'scher Natur sein können [81].

Einfluss der Zugabe von Metallsalzen auf die Grenzfläche Elektrode/IL

Bereits geringe Konzentrationen gelöster Stoffe in der reinen IL, entweder durch den Herstellungsprozess bedingte Verunreinigungen oder die für eine Metallabscheidung notwendige Zugabe von Metallsalzen, ändert signifikant die Grenzflächeneigenschaften. Dabei wird die Interaktion von IL/Elektrode und IL/IL durch die zusätzlichen Ionen auf komplexe Weise beeinflusst [26].

Nach Zugabe von LiCl zu [BMP][FAP] wird mit AFM und STM eine Schwächung der alternierenden Grenzflächenschichten aus IL Kationen und Anionen beobachtet. Vor allem bei negativen Elektrodenpotentialen sind neben [BMP]⁺ auch Li⁺ in der *STERN*-Schicht vorhanden, wodurch die Bildung der ideal strukturierten Multilagen gestört ist [26,69,88,89]. Auch nach der Zugabe von TaF₅ zu [BMP][TFSI] wird eine Änderung der Grenzfläche im Vergleich zur reinen IL beobachtet. TaF₅ in [BMP][FAP] zeigt hingegen keine signifikante Änderung der Grenzflächenstruktur, weshalb anzunehmen ist, dass keine Tantal-Spezies an der Grenzfläche vorhanden sind [26,90].

Nach Abscheideversuchen aus [BMP][FAP] und [BMP][TFSI] mit TaF₅ konnten nur aus dem zweiten System dünne Tantal-Filme erhalten werden [90,91]. Für eine erfolgreiche Abscheidung ist es demnach essentiell, dass die zu reduzierende Spezies nicht von der Grenzfläche verdrängt wird. Da Lithiumsalze bereits in geringen Konzentrationen die Grenzflächenschichten stören, werden sie häufig als Additive eingesetzt, um Metallabscheidungen, wie z. B. aus NbF₅ [92-94] positiv zu beeinflussen.

2.3 Elektrochemische Abscheidungen von Niob-Schichten

2.3.1 Elektrochemische Niob-Abscheidung aus Hochtemperatur-Salzschmelzen

Die elektrochemische Abscheidung von Niob aus Hochtemperatur-Salzschmelzen wurde hinsichtlich der Schichtbildung in verschiedenen Systemen der reinen Fluorid-Schmelzen, der reinen Chlorid-Schmelzen und gemischter Schmelzen, unter inerter Atmosphäre untersucht. Wie aus der elektrolytischen Extraktion (*s. Kapitel 2.1*) bekannt, sind Hochtemperatur-Salzschmelzen geeignete Medien um metallisches Niob zu erhalten [5,12,32,34,36,38,41,42].

In den 1960er Jahren begannen *MELLORS* und *SENDEROFF* mit ersten Versuchen aus Hochtemperatur-Salzschmelzen homogene und haftfeste Niob-Schichten abzuscheiden [11,12]. Sie testeten die ternäre eutektische FLiNaK-Schmelze (46,5-11,5-42 Mol-% LiF-NaF-KF) mit

unterschiedlichen Konzentrationen an K_2NbF_7 bei Temperaturen von 650 – 825°C und Stromdichten im Bereich von 5 – 125 mA cm⁻² [11]. Sowohl aus FLiNaK-Schmelzen als auch aus den binären Eutektika reiner Fluorid-Systeme (z. B. LiF-NaF, LiF-KF oder NaF-KF) können mit K_2NbF_7 kohärente Niob-Schichten bei Temperaturen oberhalb von 700°C erhalten werden [11,16,18–20,24].

In binären eutektischen Chlorid-Systemen (z. B. LiCl-KCl, NaCl-KCl oder CsCl-NaCl) wurde die zu reduzierende Niob-Spezies durch anodische Auflösung von metallischen Niob generiert [23,95,96] oder als $NbCl_5$, $NbCl_3$ oder Nb_3Cl_8 [15,97–101] zugegeben. Homogene und haftfeste Niob-Schichten können auch aus diesen rein chloridischen Systemen oberhalb von 700°C abgeschieden werden [15,23].

Auch die gemischten Chlorid-Fluorid-Systeme führen unter Verwendung von K_2NbF_7 oder $NbCl_5$ zu kohärenten Abscheidungen von Niob [13,14,17,21,22,25], allerdings ist deren Qualität schlechter als in den reinen Fluorid-Systemen [21,22]. Durch galvanische Pulse kann jedoch die Morphologie dieser Schichten gezielt verbessert werden [17,21–23].

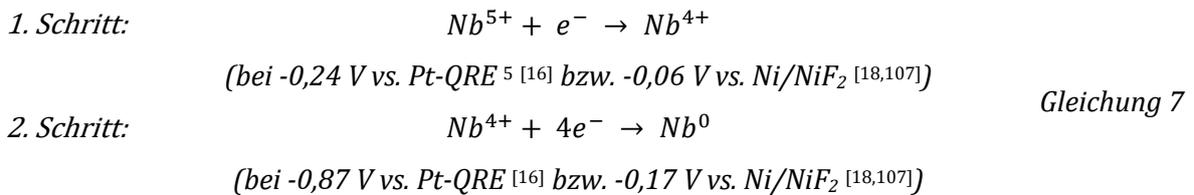
Die Schichtbildung reagiert sehr sensitiv auf das verwendete Potential bzw. Stromdichte. Bei zu kathodischen Potentialen oder zu hohen Stromdichten werden in den fluoridischen und gemischten Systemen zunächst dendritisches Wachstum und anschließend schwarze pulvrige Schichten beobachtet [11,14,18,22], die neben Niob auch Alkalimetalle der Schmelze sowie Fluor oder Chlor enthalten. In den reinen Fluorid-Systemen wird der letzte Schritt des mehrstufigen Reduktionsprozesses meist als diffusionskontrolliert beschrieben [16,18,102], sodass es zur Verarmung der elektroaktiven Niob-Spezies vor der Elektrode kommt und demnach ungewollte Neben- bzw. Zwischenreaktionen ablaufen. Für die chloridischen Systeme werden zusätzlich zur eigentlichen Metallabscheidung, dunkle pulvrige Schichten erhalten, bei denen vermutet wird, dass es sich um Subhalogenide handelt [23,96].

Basierend auf der elektrochemischen Charakterisierung der einzelnen Elektrolytsysteme wurden verschiedene Modelle zur Übertragung der fünf Elektronen aufgestellt. Der mehrstufige Reduktionsmechanismus hängen dabei von dem Elektrolytsystem und der damit verbundenen Komplexbildung, der Temperatur, dem Wertigkeitszustand der Niob-Spezies im Elektrolyten, sowie von der Reinheit der Schmelze ab (*Details s. Anhang, Tabelle 15*).

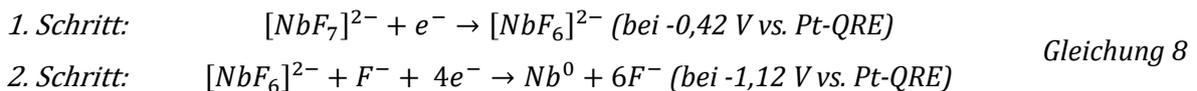
Das Elektrolytsystem und die Komplexbildung im Elektrolyten werden von den Anionen der Schmelze und dem verwendeten Niob-Halogenid bestimmt. Für eine kohärente Abscheidung von Niob darf der gebildete Komplex weder zu stabil noch zu instabil sein. Ansonsten werden entweder Alkalimetalle mitabgeschieden oder der Komplex dissoziiert in freie Metallionen, die zu pulvrigen Abscheidungen führen [11]. Wie spektroskopische Messungen gezeigt haben liegt in den reinen Fluorid-Systemen die elektroaktive Niob-Spezies als $[NbF_7]^{2-}$ Komplex [103,104], in reinen Chlorid-Systemen als $[NbCl_6]^-$ und $[NbCl_6]^{2-}$ Komplex [105] und in den gemischten Systemen

abhängig vom Fluorid-Gehalt der Schmelze als Fluor-Komplex, Chlor-Komplex oder gemischt mit beiden Liganden [13,14,96,106] vor.

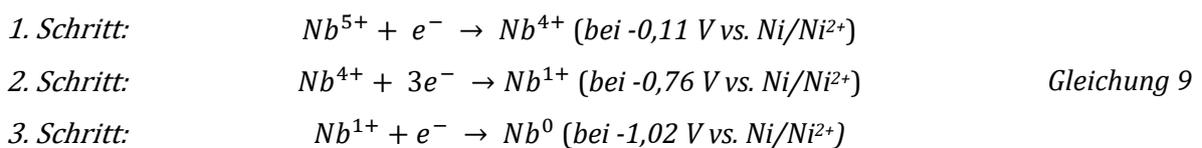
Ausgehend von einem fünfwertigen Oxidationszustand in den fluoridischen Systeme mit K_2NbF_7 wird in den meisten Modellen ein zweistufiger Reduktionsmechanismus nach *Gleichung 7* beschreiben [16,18,24,102,107].



Bezugnehmend auf den elektroaktiven Niob-Komplex kann der Mechanismus entsprechend *Gleichung 8* [102] konkretisiert werden.



Nur *SENDEROFF ET AL.* postulieren einen dreistufigen Prozess nach *Gleichung 9*. Weiter wird beschrieben, dass die gebildete Nb^{1+} mit der Nb^{5+} zur Nb^{4+} Spezies in einer schnellen Reaktion komproportioniert, sodass dieser Zwischenschritt für Stromdichten $< 100 \text{ mA cm}^{-2}$ nicht detektiert werden kann [12,108].



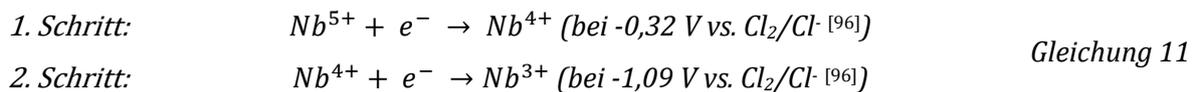
Sobald sich die Schmelzen in Kontakt mit metallischen Niob befinden, welches gewöhnlich als Anode verwendet wird, erfolgt eine Komproportionierung der Niob-Ionen entsprechend *Gleichung 10*, sodass die mittlere Wertigkeit der Schmelze bei etwa +4 liegt [11,18,24,106,107].



⁵ Pt-QRE: Platin-Quasireferenzelektrode

Bei den Chlorid-Systemen ist der Reduktionsmechanismus deutlich komplexer, denn die elektroaktive Niob-Spezies in diesen Schmelzen ist in den Oxidationsstufen +3, +4 und +5 stabil [23] und hängt von der Art der Zugabe der Niob-Spezies (als Chlorid [15,97-101] oder durch anodische Oxidation von metallischem Niob [23,95,96]) und der Temperatur ab. Grundsätzlich werden durch anodische Oxidation bei etwa 700°C mittlere Oxidationszustände zwischen +3 und +4 erhalten. In Abhängigkeit von der Stromdichte liegen mittlere Oxidationszustände von +3 für Stromdichten kleiner als 12,5 mA cm⁻² und +4 für höhere Stromdichten im Bereich von 100 mA cm⁻² vor [96,109]. Unterhalb von 600°C werden während der anodischen Oxidation des metallischen Niobs an der Elektrode dunkle Schichten beobachtet, die auf die Bildung niedervalenter Subhalogenid-Clustern zurückgeführt werden [23,96,110].

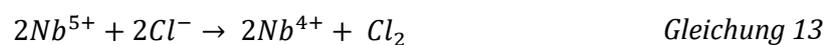
Ausgehend von einem fünfwertigen Oxidationszustand werden nach *Gleichung 11* meist zwei reversible Ladungstransfers mit jeweils einem Elektron beschrieben [23,96].



Der anschließende Schritt ist, in Abhängigkeit von der Temperatur, entweder die Bildung stabiler Subhalogenid-Cluster mit Oxidationsstufen zwischen +2 und +3, die eine weitere Reduktion zum metallischen Niob behindern oder bei Temperaturen oberhalb von 650°C eine Disproportionierungsreaktion (*s. Gleichung 12*), da die mittlere Oxidationsstufe mit steigender Temperatur zunehmend instabil wird [14,96].



Unter Zugabe von NbCl₅ nimmt die Schmelze durch eine chemische Reduktion mit den freien Chlorid-Ionen nach *Gleichung 13* langsam die Wertigkeit +4 an [22,23,99,101]. Auch bei dem tetravalenten Niob-Chloro-Komplex zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Während unterhalb von etwa 700°C eine Dimerisation mit anschließender Reduktion zum metallischen Niob beschrieben wird [100], findet bei ca. 750°C eine direkte Reduktion der tetravalenten Niob-Spezies zu Niob statt [99].



Der Mechanismus in den gemischten Systemen hängt stark von der Zugabe des Fluorid bzw. dem molaren Verhältnis von F:Nb ab, welches z. B. als K_2NbF_7 , LiF, NaF oder KF zugegeben wird. Für geringe Fluorid-Gehalte (F:Nb < 1,5) ist $[NbCl_6]^-$ die dominante Spezies [13,23,96,111]. Da es sich um den gleichen Komplex wie in den reinen Chlorid-Schmelzen handelt, wird auch eine Abnahme der Wertigkeit von +5 auf +4 postuliert. Zudem wird aufgrund der langsam abnehmenden Konzentration an Nb^{4+} und der Bildung von Niob-Pulver im Elektrolyten eine Disproportionierung nach *Gleichung 14* vermutet [13,106].



Ab einem molaren Verhältnis von F:Nb > 1,5 findet ein sukzessiver Ligandenaustausch von Cl⁻ durch F⁻ statt. Dadurch werden zunehmend Niob-Fluoro-Komplexe gebildet, die eine Stabilisierung der höheren Oxidationsstufen des Niobs bewirken. Ab einem molaren Verhältnis von F:Nb > 7 liegen aufgrund eines kompletten Austauschs der Liganden ausschließlich Niob-Fluoro-Komplexe vor [23,96]. Neben der Fluorid-Konzentration beeinflusst die Temperatur den Reduktionsmechanismus in den gemischten Systemen. Bei Temperaturen oberhalb von 660°C wird vorrangig der zweistufige Reduktionsmechanismus wie bei den reinen fluoridischen Schmelzen nach *Gleichung 7* beobachtet [14,21-23,25,109,112,113]. Bei Temperaturen unterhalb von 660°C verläuft die Reduktion von Niob ähnlich zu den rein chloridischen Schmelzen nach *Gleichung 11*. Auch hier werden bei kathodischeren Potentialen nur Subhalogenid-Cluster gebildet, die eine weitere Reduktion zum metallischen Niob hemmen [14].

Auch die Anwesenheit von Sauerstoff in den Schmelzen ändert den Niob-Reduktionsmechanismus signifikant, da sich dann in Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration z. B. $[NbOF_5]^{2-}$, $[NbO_2F_4]^{3-}$ oder $[NbOCl_5]^{2-}$ Komplexe bilden [104,114]. Diese Oxo-Halogenid-Komplexe sind stabiler als die reinen Halogenid-Komplexe, stören aber in geringen Konzentrationen den Reduktionsmechanismus zu metallischen Niob nicht [14,24,25,96,102]. Erst oberhalb einer kritischen Konzentration von O:Nb > 1 wird anstelle von metallischen Niob die Abscheidung von dunklen pulvrigen Niob-Suboxiden mit Spuren von Alkalimetallen beobachtet [24,25,96,102,112,113]. Daher sollte der Sauerstoffgehalt in der Schmelze so gering wie möglich sein (O:Nb << 1), um die Bildung solcher Komplexe zu vermeiden.

Ist die Schmelze in Kontakt mit Kohlenstoff, z. B. in Form einer Kathode aus Stahl oder glasförmigen Kohlenstoff, wird in den zyklischen Voltammogrammen ein zusätzliches Redoxsystem vor der Reduktion zum metallischen Niob beobachtet [21,22,96]. Bei diesem Prozess handelt es sich um eine spontane chemische Reaktion der niedervalenten Niob-Spezies zum Niobcarbid. *Gleichung 15* beschreibt die Reaktion der Nb^{3+} -Spezies, die in chloridischen Systemen

am stabilsten ist. Bei den fluoridischen Schmelzen reagiert entsprechend die Nb⁴⁺-Spezies [21,22,96,115].



Um die Schmelztemperatur der Systeme deutlich auf etwa 200°C zu senken, wurde auch versucht Niob aus Chloraluminat-Schmelzen (NaCl – AlCl₃ mit 48 – 52 Mol-%) abzuscheiden. Allerdings tritt in diesen Systemen die gleichzeitige Abscheidung von Aluminium auf. Der höchste Niob-Gehalt mit bis zu 14 Gew.-% wurde erhalten, wenn die Niob-Ionen durch anodische Oxidation von Niob bereitgestellt wurden [116–119].

2.3.2 Elektrochemische Niob-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Die Hochtemperatur-Salzschnmelzen ermöglichen zwar eine kohärente Abscheidung von Niob bei Temperatur oberhalb von 650 – 700°C aus Fluorid, Chlorid sowie gemischten Schmelzen, allerdings können sich für die Substrate aufgrund der großen thermischen Belastung neben thermischen Schäden und strukturellen Änderungen auch Korrosionsprobleme ergeben. Die ionischen Flüssigkeiten ermöglichen durch ihr besonderes Eigenschaftsprofil (*s. Kapitel 2.2.1*) Substrate unterhalb von 200°C mit unedlen Metallen, wie Niob und Tantal, elektrochemisch zu beschichten, sodass auch temperaturempfindliche Bauteile durch solche Schichten gegen Korrosion oder Verschleiß geschützt werden können.

Die elektrochemische Reduktion von NbCl₅ wurde erstmals in der ionischen Flüssigkeit [EMIm]Cl-AlCl₃ untersucht [120–122]. Ähnlich zu den NaCl-AlCl₃ Chloroaluminat-Schmelzen kann auch aus diesen Elektrolyten kein reines metallisches Niob abgeschieden werden. Der Grund dafür ist, dass Niob-Chloro-Komplexe der Form [NbCl₆]ⁿ⁻ (n = 1 – 3) in verschiedenen Oxidationsstufen stabil sind, sodass vor der Aluminium-Abscheidung lediglich die Reduktion über zwei 1e⁻ Transfers zur dreiwertigen Niob-Spezies stattfindet. Dennoch ist es möglich durch eine vorgelagerte chemische Reaktion nach Zugabe von Niob-Pulver die fünfwertige auf eine dreiwertige Niob-Spezies zu reduzieren, sodass eine Nb/Al-Legierung mit bis zu 15% Niob erhalten wurde [122].

Um Niob in seiner Reinform darzustellen, muss die elektrochemische Abscheidung aus anderen ionische Flüssigkeiten erfolgen. Tantal wurde 2005 von S. ZEIN EL ABEDIN ET AL. erfolgreich aus [BMP][TFSI] mit 0,5 mol l⁻¹ TaF₅ bei 200°C abgeschieden [123,124].

Wie aus Hochtemperatur-Salzschnmelzen bekannt ist, sind Halogenide geeignete Quellen, um Niob und Tantal abzuscheiden. Durch Zugabe von Fluorid-Ionen z. B. als NaF zu den gemischten Fluorid-Chlorid-Schmelzen konnte die Schichtqualität aufgrund von Umkomplexierung zu reinen

Fluoro-Komplexen positiv beeinflusst werden [13,23,96]. Außerdem bestimmt das Metallkation des Fluorid-Salzes die zweite Koordinationssphäre des Komplexes, wodurch zusätzliche Peaks im Voltammogramm und ein verändertes Reduktionsverhalten resultieren [115]. Daher wurde auch in ILs der Einfluss von Additiven z. B. durch Zugabe von LiF auf die Schichtqualität der Tantal-Abscheidung untersucht und ein positiver Effekt auf die Schichtbildung beobachtet [123,124].

Basierend auf den Erkenntnissen der elektrochemischen Reduktion der Tantal-Halogenide aus ILs [53,90,91,123-135] wurde während des letzten Jahrzehnts auch die elektrochemische Abscheidung von Niob in ähnlichen ILs mit verschiedenen Niob-Halogeniden und durch Zugabe von Li-Salzen als Additive untersucht [65,66,92-94,136-142].

NbF_5 in [BMP][TFSI] ist das am häufigsten untersuchte System zur Abscheidung von Niob. Es wurde mit Konzentrationen von $0,2 - 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ NbF_5 bei Temperaturen von RT bis 170°C an Gold-, Kupfer-, Nickel-, Titan-, Stahl-, Niob- und Bor-dotierten Diamant-Elektroden (BDD) in Kombination mit LiF, NaF oder Li[TFSI] untersucht [65,92-94,136,139,142]. Zunächst wurden zyklische Voltammogramme (CVs) aufgenommen, um die Systeme elektrochemisch zu charakterisieren. Sowohl die Temperatur, das Substrat als auch das verwendete Additiv beeinflussen das elektrochemische Verhalten hinsichtlich der Anzahl, Potentiale und Höhe der Peaks im CV.

Während an Gold und Titan bei RT zwei Reduktionspeaks im CV erhalten wurden [92,139], sind an Kupfer drei Reduktionspeaks sichtbar [92]. Potentiostatische Abscheidungen bei RT zeigten, dass erst beim jeweils letzten Peak des CVs mit Potentialen kleiner als -2 V vs. Pt-QRE ein dünner schwarzer Film auf dem Substrat beobachtet wurde, der zudem Fluor enthält. Dies wird entweder auf Einschlüsse der IL in die Schicht oder auf die Bildung von Niob-Subhalogeniden der Form NbF_x beim Durchlauf des vorherigen Peaks zurückgeführt [92].

Eine Erhöhung der Abscheidetemperatur auf $100 - 170^\circ\text{C}$ führt an Gold und Kupfer zu einer Verschiebung der kathodischen Peaks zu positiveren Potentialen mit deutlich höheren Strömen, was als Konsequenz der verbesserten Diffusion der elektroaktiven Spezies zur Arbeitselektrode beschrieben wird. Dennoch bilden sich erst bei 170°C dickere gräuliche Schichten, die aber sowohl Fluor als auch Sauerstoff enthalten und röntgenamorph sind. Eine erhöhte Temperatur verhindert demnach nicht die Bildung von Niob-Subhalogeniden [92].

Aus diesem Grund wurde zusätzlich der Einfluss von Additiven wie LiF auf die Niob-Reduktion analysiert. Die Zugabe von $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ LiF zeigte an Nickel [65], Kupfer [92,94] und Gold [92] im Bereich von RT – 170°C zwei Reduktionspeaks, die z. T. eine für Keimbildungsprozesse typische Schleife (s. *Abbildung 4*) im Strom-Potential-Verlauf für kathodische Potentiale kleiner als $-1,5 \text{ V vs. Pt-QRE}$ aufweisen [65,92].

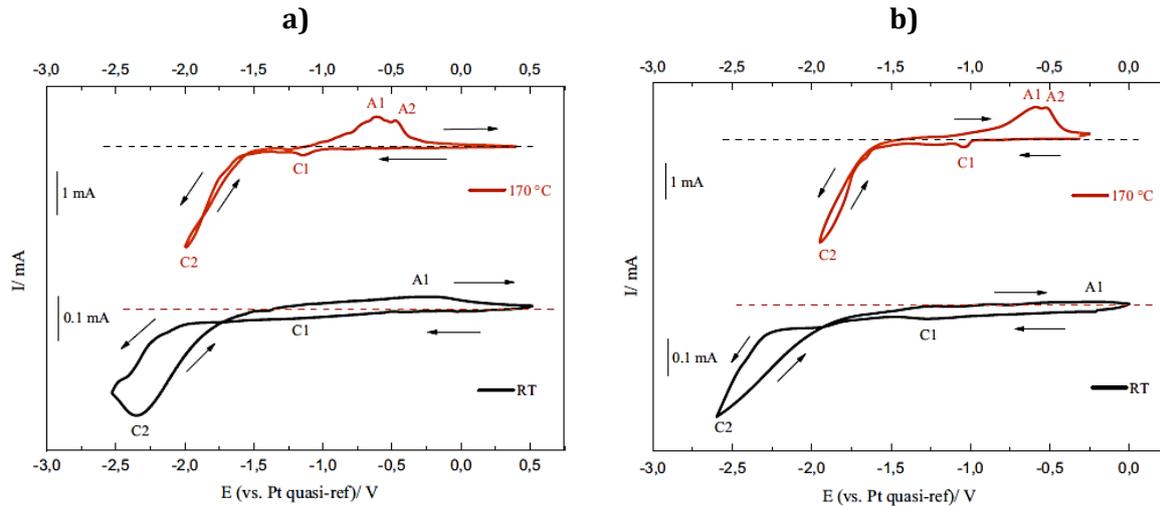
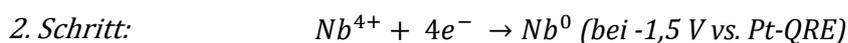
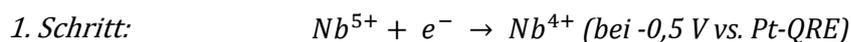


Abbildung 4: CV von $0,25 \text{ mol l}^{-1} (\text{NbF}_5 + \text{LiF})$ in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ bei RT und 170°C mit 10 mV s^{-1} an a) Gold und b) Kupfer ^[92]

Im Vergleich zu den metallischen Substraten wurden für das gleiche System an BDD-Elektroden bei 125°C drei Reduktionspeaks ohne eine solche Schleife beobachtet. Dennoch war es möglich bei $-1,5 \text{ V vs. Pt-QRE}$ eine dünne Niob-Schicht zu erhalten, die entsprechend XRD-Messungen aus 85% metallischem Niob und verschiedenen Niobcarbid-Phasen besteht ^[93]. An Nickel-Elektroden konnte nach einer Stunde bei einem Potential von $-2,2 \text{ V vs. Pt-QRE}$ in Anwesenheit von LiF Niob mittels EDX detektiert werden, es erfolgte jedoch kein Nachweis einer metallischen Niob-Phase ^[65]. Demnach ist eine Schleife im CV nicht essenziell für die Abscheidung einer Niob-basierte Schicht, kann aber ein Hinweis auf Keimbildung sein.

Sowohl Kupfer- als auch Gold-Elektroden zeigen ein ähnliches Verhalten im Elektrolyten. Für beide Substrate können kristalline Niob-Schichten für Temperaturen ab 125°C und Potentiale von $-1,5 \text{ V}$ bzw. $-1,7 \text{ V vs. Pt-QRE}$ erhalten werden, allerdings liegt neben metallischem Niob auch Niob(IV)-Oxid in den Schichten vor ^[92,94]. Um eine Aussage über den möglichen Reduktionsmechanismus zu treffen, wurde das Verhältnis der Ströme bei einem einfachen Potentialdurchlauf mit einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit mit 1:4 bestimmt, sodass ein zweistufiger Reduktionsprozess nach Gleichung 16 postuliert wird ^[94].



Gleichung 16

Gemäß RANDES-ŠEVČÍK (s. Gleichung 17) zeigt die Auftragung der Peakstromdichte über die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit für beide Peaks ein lineares Verhalten, was auf einen reversiblen Prozess hindeutet ^[94]. Dennoch stellen die unterschiedlichen Verhältnisse von

kathodischer zu anodischer Ladung in den CVs des Systems NbF₅/[BMP][TFSI], ähnlich zu den elektrochemischen Prozessen bei TaF₅/[BMP][TFSI], ein irreversibles Verhalten dar. Dies wird auf eine kinetische Hemmung während der Oxidation zurückgeführt [92-94,123].

$$j_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} * z^{\frac{3}{2}} \sqrt{D_{Ox}} c_{Ox}^* \sqrt{v} \quad \text{Gleichung 17}$$

j_p - Peakstromdichte, F - FARADAY-Konstante, R - universelle Gaskonstante, T - absolute Temperatur, z - Anzahl übertragener Elektronen, D_{Ox} - Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies, c_{Ox}^* - Elektrolytkonzentration der oxidierten Spezies, v - Vorschubgeschwindigkeit

Neben LiF wurde das Additiv Li[TFSI] an Kupfer und Gold-Elektroden bei RT - 170°C untersucht. Beide Substrate zeigen ein ähnliches Verhalten mit jeweils drei Reduktionspeaks. Im Vergleich zu LiF sind die ersten Reduktionspeaks mit Li[TFSI] prägnanter, der Peak für die Reduktion zu metallischem Niob ist etwa 0,4 V kathodischer und anodische Ströme sind kaum vorhanden. Für beide Elektroden können bei -1,8 V bzw. -1,9 V vs. Pt-QRE kubische und zylindrische Kristalle beobachtet werden, die durch XRD metallischen Niob sowie NbO₂ zugeordnet werden [92].

Jegliche Änderung der Elektrolytzusammensetzung durch eine Variation des Kations oder Anions der IL beeinflussen die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und damit auch das elektrochemische Verhalten der Elektrolyte [26,142]. Neben [BMP][TFSI] wurden deshalb auch andere ILs wie [MPIIm][TFSI]⁶, [MMPIm][TFSI]⁷, [MPPip][TFSI]⁸, [EMIm]Cl⁹ und [BMPip][PF₆]¹⁰ in Kombination mit NbF₅ untersucht. Aus keinem dieser Elektrolyte konnte bislang metallisches Niob erhalten werden auch nicht nach Zugabe verschiedener Additive wie z. B. Lithiumfluorid, Kaliumchlorid, Butyldiglycol oder Dimethylsulfoxid. Der höchste Niob-Gehalt mit 23 At.-% wurde aus [MMPIm][TFSI] mit KCl und Butyldiglycol bei Stromdichten von -0,5 mA cm⁻² und 120°C nach 16 h mit EDX nachgewiesen. Die Schicht ist allerdings rissig und weist Verunreinigungen von Fluor und Sauerstoff auf [142].

Aus Versuchen in Hochtemperatur-Salzschmelzen ist bekannt, dass die Wahl des verwendeten Niob-Halogenids signifikant den Reduktionsmechanismus bestimmt. Die Niob-Spezies wird in Abhängigkeit von den Halogenid-Anionen (F⁻ oder Cl⁻) unterschiedlich komplexiert, wobei Niob-Chloro-Komplexe oft auch eine hohe Stabilität der niedervalenten Niob-Spezies zeigen, was bei zu

⁶ 1-Methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

⁷ 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

⁸ 1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

⁹ 1-Ethyl-3-methylimidazolium chlorid

¹⁰ 1-Butyl-1-methylpiperidinium hexafluorophosphate

geringen Temperaturen verstärkt zur Bildung von Niob-Subhalogeniden führt^[14,96]. Daher wurde neben NbF₅ auch der Reduktionsmechanismus mit NbCl₅ in den ILs [EMIm]Cl, [EMIm][PF₆]¹¹, [BMP]Cl¹² und [BMIm]Cl¹³ untersucht^[66,137,140,141].

Aus [EMIm]Cl und [EMIm][PF₆] in Kombination mit NbCl₅ werden im CV zwei bis fünf Reduktionspeaks in Abhängigkeit von der NbCl₅-Konzentration, dem Anion der IL, der Temperatur und dem Substrat beobachtet. Es ist möglich in diesen ILs durch Verwendung von Niob als Gegenelektrode dieses anodisch aufzulösen, wodurch sich zwei Reduktionspeaks im CV bei -0,8 und -1,2 V vs. Nb-QRE an Kupfer zeigen. Nach potentiostatischen Experimenten bei -0,8 V für 8 h bzw. -1,2 V für 7 h vs. Nb-QRE können braune bis schwarze Schichten abgeschieden werden, die auf die Bildung von NbCl₄ bzw. NbCl₃ zurückgeführt werden. Mit XRD konnten jedoch keine Reflexe für kristalline Niob-Phasen detektiert werden. Demnach sind die Schichten entweder röntgenamorph oder nanokristallin^[66].

Elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen wurden mit verschiedenen molaren Verhältnissen des Systems x [BMP]Cl/(1-x) NbCl₅ durchgeführt. In Abhängigkeit vom Anteil an NbCl₅ handelt es sich um einen LEWIS sauren (x < 0,5) oder LEWIS basischen (x > 0,5) Elektrolyten, wobei eine unterschiedliche Komplexierung der elektroaktiven Niob-Spezies in den jeweiligen Systemen auch in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben wird^[140,141].

Im Fall von x=0,8 sind sowohl [NbCl₆]⁻ als auch [NbCl₆]²⁻ präsent. Dass zwei Niob-Spezies im Elektrolyten vorhanden sind, wurde auf eine chemische Reduktion mit den freien Chlorid-Ionen zurückgeführt. In Hochtemperatur-Salzschnmelzen wurde der gleiche Prozess beschrieben (s. Gleichung 13), allerdings läuft darin aufgrund der deutlich höheren Temperatur die Reduktion zu Nb⁴⁺ vollständig ab, während sich in der IL ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies einstellt, welches von der Temperatur abhängig ist. Bei RT liegen zu 70% Nb⁵⁺ und zu 30% Nb⁴⁺ vor und bei 110°C ist das Verhältnis mit 25% Nb⁵⁺ und 75% Nb⁴⁺ umgekehrt. Nach weiterer Zugabe von NbCl₅ ist kaum noch freies Cl⁻ im Elektrolyten und die chemische Reduktion ist vernachlässigbar, sodass im Elektrolyten mit x=0,6 fast ausschließlich [NbCl₆]⁻ vorliegt. Im Fall eines LEWIS sauren Elektrolyten mit x=0,4 zeigt sich im Raman-Spektrum bei RT, wie auch für reines NbCl₅, ein zweikerniger Niob-Komplex [Nb₂Cl₁₀]. Wird die Temperatur erhöht, ändert sich die Struktur dieses Dimers und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen [NbCl₆]⁻ und [Nb₂Cl₁₁]⁻^[140,141].

Die CVs bei 140°C bestätigen die Ergebnisse der Raman-Messungen für höhere Temperaturen, denn der erste Reduktionspeak bei ca. -0,02 bis -0,45 V vs. Pt-QRE, der die Reduktion von Nb⁵⁺ zu Nb⁴⁺ widerspiegelt, ist für x=0,8, aufgrund des geringen Anteils der fünfwertigen [NbCl₆]⁻ Spezies,

¹¹ 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat

¹² 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chlorid

¹³ 1-Butyl-3methylimidazolium chlorid

vernachlässigbar. Für die beiden LEWIS basischen Elektrolyte werden noch zwei weitere Reduktionspeaks für $x=0,8$ bei $-1,7$ V bzw. $-2,1$ V vs. Pt-QRE und für $x=0,6$ bei $-1,9$ V bzw. $-2,4$ V vs. Pt-QRE beobachtet, die zunächst auf die Reduktion zu Nb^{3+} Spezies und ab Potentialen < -2 V auch auf niedervalentere Spezies oder metallisches Niob zurückgeführt werden. Für den LEWIS sauren Elektrolyten sind zwei fünfwertige Spezies, $[NbCl_6]^-$ und $[Nb_2Cl_{11}]^-$, im Elektrolyten vorhanden, sodass lediglich eine Reduktion zur dreiwertigen Niob-Spezies erreicht werden kann. Dabei wurde vermutet, dass der erste Reduktionspeak bei $-0,45$ V vs. Pt-QRE mit der Reduktion von $[NbCl_6]^-$ zu $[NbCl_6]^{2-}$ und der zweite Reduktionspeak, der zwei Minima bei $-1,12$ V und $-1,27$ V vs. Pt-QRE besitzt, mit der Übertragung von jeweils zwei Elektronen von $[Nb_2Cl_{11}]^-$ zu $[Nb_2Cl_{11}]^{3-}$ und schließlich zu $[Nb_2Cl_{11}]^{5-}$ zusammenhängt. Unabhängig vom molaren Verhältnis zeigen die Elektrolyte eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die sich in steigenden Strömen mit zunehmender Temperatur äußert. Dies wird auf die höhere Mobilität der elektroaktiven Niob-Spezies zurückgeführt. Die Peakstromdichten im CV zeigen zwar eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (*RANDLES-ŠEVČÍK*), aber gleichzeitig auch eine Zunahme der Peakseparation, sodass hier kein ungehemmter Ladungsdurchtritt vorliegt ^[140,141]. Durch eine Zugabe von KF, RbF und CsF in Konzentrationen von 5 – 15 Mol-% sollte die Reduktion zu metallischen Niob positiv beeinflusst werden. Die Wirksamkeit der Additive wurde dabei auf die Ströme am ersten Peak bezogen, wonach 10 Mol-% RbF den deutlichsten Effekt zeigten ^[140]. Allerdings ist dieser Peak repräsentativ für die Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{4+} und kann demnach nicht als Kriterium für die eigentliche Reduktion zum metallischen Niob herangezogen werden. Die Abscheideexperimente mit RbF führten vielleicht aus diesem Grund nicht zu einer verbesserten Abscheidung von Niob. Bei Verwendung einer Gegenelektrode aus metallischem Niob wird der Reduktionsmechanismus noch komplexer, da neben einer möglichen Komproportionierung von Nb^{5+} mit Nb^0 zu Nb^{4+} auch die anodische Auflösung berücksichtigt werden muss. Diese Aspekte wurden detailliert im System $x [BMP]Cl/(1-x) NbCl_5$ in Kombination mit Raman-Messungen untersucht. Lediglich für $x=0,8$ wurde ein zusätzlicher Effekt auf den Elektrolyten beobachtet. Durch die Reaktion nach *Gleichung 18* ist die Wertigkeit des Elektrolyten auf etwa 4 gesunken ^[140].



Um den Einfluss des Halogenids auf die Komplexbildung und das elektrochemische Verhalten zu sehen, wurde zusätzlich das System $x [BMP]Cl/(1-x) K_2NbF_7$ bei Temperaturen von 20 – 200°C charakterisiert. Die spektroskopischen Messungen haben gezeigt, dass in diesem Elektrolyten ausschließlich die Fluoro-Komplexe $[NbF_7]^{2-}$ und $[NbF_6]^-$ enthalten sind. Bei einem molaren

Verhältnis von $x=0,8$ liegen bei 20°C nur $[\text{NbF}_6]^-$ Komplexe vor. Mit zunehmender Temperatur sind mit etwa 30% auch $[\text{NbF}_7]^{2-}$ Komplexe vorhanden. Ab einem molaren Verhältnis von $x=0,65$ sind unabhängig von der Temperatur beide Komplex etwa zu gleichen Anteilen enthalten [140].

Die elektrochemischen Untersuchungen mit $x=0,65$ bei 170°C an Platin zeigen im kathodischen Zyklus zwei Reduktionspeaks bei $-0,9\text{ V}$ und $-1,7\text{ V}$ vs. Pt-QRE. Der erste Peak ist stark ausgeprägt und besitzt weder einen reversiblen Charakter noch ist er konsistent mit einem $1e^-$ Transfer. Es wird daher vermutet, dass in diesem Peak beide Spezies reduziert werden und deren Verläufe sich überlagern. Bisher konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, welche Prozesse am zweiten Peak stattfinden, es könnte sich dabei um die Bildung von NbF handeln. Bei Potentialen kleiner als -2 V vs. Pt-QRE steigt der kathodische Strom stark an, was mit der Reduktion zu metallischen Niob verbunden wird, denn analog zu Hochtemperatur-Salzschnmelzen beträgt die Differenz der Redoxpaare $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ und $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^0$ etwa 1 V . Um dies zu bestätigen wurden galvanostatische und gepulste Abscheideversuche an Silber-Elektroden durchgeführt. REM-Aufnahmen der erhaltenen Schichten zeigen kubische Strukturen, bei denen es sich aber nicht um metallisch reine Niob-Schichten handeln kann. Wie EDX Daten belegen, sind nur etwa 10 At.-% Niob enthalten, der Rest ist Fluor und Kalium [140].

Bisher konnten mit NbCl_5 noch keine reinen Niob-Schichten elektrochemisch abgeschieden werden. Es ist allerdings möglich, wie aus dem System $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ mit NbCl_5 bekannt, dass Niob-Legierungen erhalten werden können. Aus diesem Grund wurden auch Legierungselektrolyte mit der Zusammensetzung $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ oder $[\text{BMIm}]\text{Cl}/\text{NbCl}_5/\text{SnCl}_2$ (70-85/10-20/5-10 Mol-%) untersucht, mit dem Ziel eine supraleitende Nb_3Sn -Phase abzuscheiden [137,138]. Die CVs der reinen Niob-Elektrolyte $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{NbCl}_5$ (88,1/11,9 Mol-%) bzw. $[\text{BMIm}]\text{Cl}/\text{NbCl}_5$ (75/25 Mol-%) zeigen jeweils zwei Reduktionspeaks bei $100 - 130^\circ\text{C}$, die auf die Reduktion von $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$ und $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ schließen lassen, wie zuvor in [120] berichtet. Auch im Legierungselektrolyten sind zwei Reduktionspeaks sichtbar. Einer wird der Reduktion von Niob zugeordnet und der andere stellt die Reduktion von Zinn dar. Die Abscheideexperimente dieser Elektrolyte zeigten, dass es sowohl galvanostatisch (40 und 400 mA cm^{-2}) als auch gepulst (100 mA cm^{-2} , 10 ms und einem Tastgrad von 20%) möglich ist, die gewünschte Nb_3Sn -Phase zu erhalten, wobei eine geringere Stromdichte bei den galvanostatischen Versuchen mit 28 At.-% zu einem höheren Niob-Gehalt in den Schichten führt [137,138].

Zusammenfassend verbessern Temperaturen über 100°C und die Zugabe von LiF oder Li[TFSI] die Qualität der Niob-Abscheidungen signifikant [92-94]. Die elektrochemische Abscheidung von Niob wird dennoch durch die Bildung von Niob-Subhalogeniden erschwert. Messungen mit Röntgendiffraktometrie zeigen, dass die elektrochemische Abscheidung von metallischem Niob in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ bei Temperaturen unter 200°C möglich ist [92,93]. Der Reduktionsprozess zu

metallischem Niob in ILs ist allerdings immer noch eine Herausforderung, oft werden nur dünne dunkle Schichten mit Rissen und Verunreinigungen von C, O, F und S erhalten. Ähnlich wie bei den Hochtemperatur-Salzschnmelzen können die Abscheidungsparameter, wie die Elektrolytzusammensetzung (Typ von IL, Niob-Halogenid und Additive), deren Temperatur, Art des Substrats und die verwendete Stromdichte bzw. Potential eine wichtige Rolle beim Reduktionsmechanismus spielen und damit die Qualität der Niob-basierten Schichten beeinflussen [65,66,92-94,136-142].

2.4 Elektrochemische Untersuchungsmethoden der Niob-Elektrolyte

Um den Reduktionsmechanismus in den IL-basierten Niob-Elektrolyten der allgemeinen Form nach *Gleichung 19* zu untersuchen, kamen die differentiellen Pulsvoltammetrie (DPV), die elektrochemische Mikrogravimetrie (EQCM) und die rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) zum Einsatz. Diese Methoden liefern Informationen bezüglich reaktionsspezifischer Größen für den Massetransport (Diffusionskoeffizienten D_{Ox} und D_R) und der Kinetik (Geschwindigkeitskonstanten k_{Ox} und k_R), der Reversibilität, der abgeschiedenen Masse sowie möglicher Neben- oder Zwischenreaktionen.



2.4.1 Differentielle Pulsvoltammetrie

Die DPV bietet den Vorteil durch eine Doppelstrommessung (*s. Abbildung 5 a*) kurz vor (I_r gemessen zur Zeit τ') und am Ende des Pulses (I_f gemessen zur Zeit τ) und anschließender Differenzbildung beider Ströme ($\Delta I = I_f - I_r$) den kapazitive Anteil des Stroms zu eliminieren. Dadurch wird die Strom-Antwort gegenüber dem *FARADAY'schen* Anteil besonders sensitiv und es ergibt sich ein peakförmiges Signal (*s. Abbildung 5 b*). Der Grund hierfür ist, dass nach Anwendung des Pulses bzw. Potentialsprungs, der kapazitive Strom (I_C) exponentiell abfällt (*s. Gleichung 20*), während der *FARADAY'sche* Anteil (I_F) entsprechend dem *COTTRELL-Verhalten* langsamer sinkt (*s. Gleichung 21*) [143,144].

$$I_C = \frac{E}{R} * \exp\left(-\frac{t}{R C_D}\right) \quad \text{Gleichung 20}$$

$$I_F = z F A c_{Ox}^* \sqrt{\frac{D_{Ox}}{\pi t}} \quad \text{Gleichung 21}$$

I_C - kapazitiver Strom, E - Pulspotential, R - OHM'scher Widerstand, t - Zeit, C_D - Doppelschichtkapazität, I_F - FARADAY'scher Strom, z - Anzahl übertragener Elektronen, F - FARADAY-Konstante, A - Elektrodenfläche, c_{Ox}^* - Elektrolytkonzentration der oxidierten Spezies, D_{Ox} - Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies

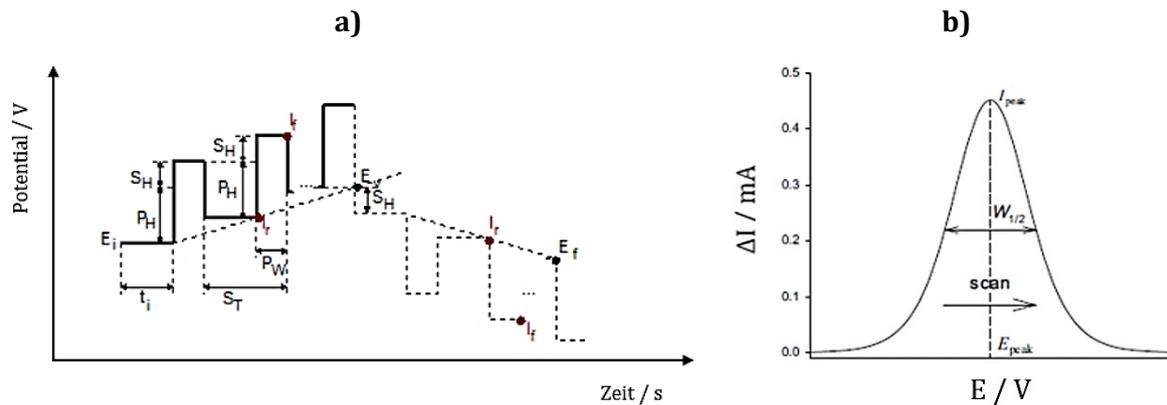


Abbildung 5: DPV-Methode: a) Potential-Zeit-Verlauf und b) Strom-Antwort [145]

Ist eine Reaktion reversible, ist der Ladungstransfer aufgrund einer großen Geschwindigkeitskonstante schnell. Die Strom-Antwort ergibt sich nach Gleichung 22 und wird neben den verwendeten DPV-Parametern, wie z. B. Pulshöhe ($P_H = \Delta E$) und Pulsbreite ($P_W = \tau - \tau'$) ausschließlich vom Stofftransport in Form der Diffusionskoeffizienten für die oxidierte (D_{Ox}) und reduzierte (D_R) elektroaktive Spezies, der Zahl der übertragenen Elektronen z und der Elektrodenfläche A definiert [68]. Sind D_{Ox} und D_R gleich groß, ergeben sich während des Hin- und Rücklaufs zwei symmetrische Peaks [146,147].

$$\Delta I_{rev} = \frac{z F A D_{Ox}^{\frac{1}{2}} c_{Ox}^*}{(\pi[\tau - \tau'])^{\frac{1}{2}}} * \left[\frac{P_A(1 - \sigma^2)}{(\sigma + P_A)(1 + P_A\sigma)} \right] \quad \text{Gleichung 22}$$

$$\text{mit } P_A = \left(\frac{D_{Ox}}{D_R}\right)^{1/2} * \exp\left[\frac{zF}{RT}\left(E - E^{0'} + \frac{\Delta E}{2}\right)\right] \text{ und } \sigma = \exp\left(\frac{zF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right)$$

Der Strom nach Gleichung 22 wird für $P_A=1$ maximal, sodass sich der Ausdruck in eckigen Klammer zu $(1-\sigma)/(1+\sigma)$ vereinfacht und somit nur noch von z und der Pulshöhe (ΔE) abhängt.

Aus der Halbwertsbreite ($\Delta I_{rev,max}/2=W_{1/2}$) des Peaks kann für reversible Reaktionen die Anzahl der übertragenen Elektronen nach *Gleichung 23* abgeschätzt werden. Für $z = 1, 2$ und 3 ist die maximale Halbwertsbreite bei 25°C entsprechend $90,4 \text{ mV}$, $45,2 \text{ mV}$ und $30,1 \text{ mV}$ [68,148].

$$z = \frac{3,52 * RT}{W_{1/2} * F} \quad \text{Gleichung 23}$$

Für quasireversible Reaktionen wird die Strom-Antwort durch die Abhängigkeit von der Kinetik (Standard-Geschwindigkeitskonstante k^0 und dem Durchtrittsfaktor α) deutlich komplexer (*s. Gleichung 24*) [68]. Die DPV-Peaks im Hin- und Rücklauf sind nicht mehr symmetrisch, sondern unterscheiden sich in Höhe, Breite und/oder Potential. Für sehr kleine Geschwindigkeitskonstanten wird die Reaktion als irreversibel bezeichnet und der Peak im Potentialrücklauf variiert in der Potentiallage und wird deutlich kleiner, sodass z. T. kaum noch ein Peak im Rücklauf beobachtet werden kann [147].

$$\Delta I_{qrev} = FA(k_{Ox}c_{Ox}^* - k_Rc_R^*) \exp(H^2[\tau - \tau']^2) \operatorname{erfc}(H[\tau - \tau']^2) \quad \text{Gleichung 24}$$

$$\text{mit } k_{Ox} = k^0 e^{-\frac{\alpha F(E-E^{0'}+\Delta E)}{RT}}, k_R = k^0 e^{-\frac{(1-\alpha)F(E-E^{0'}+\Delta E)}{RT}},$$

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^* \left[\frac{\left(\frac{D_{Ox}}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}} * \exp\left\{\frac{zF}{RT}(E - E^{0'})\right\}}{1 + \left(\frac{D_{Ox}}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}} * \exp\left\{\frac{zF}{RT}(E - E^{0'})\right\}} \right],$$

$$c_R(0, t) = c_{Ox}^* \left[\frac{\left(\frac{D_{Ox}}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{D_{Ox}}{D_R}\right)^{\frac{1}{2}} * \exp\left\{\frac{zF}{RT}(E - E^{0'})\right\}} \right],$$

$$\text{und } H = \frac{k_{Ox}}{D_{Ox}^{1/2}} + \frac{k_R}{D_R^{1/2}}$$

Um die charakteristischen Größen einer elektrochemischen Reaktion aus den gemessenen DPV-Kurven zu extrahieren, ist eine numerisch iterative Auswertung z. B. durch *MATHEMATICA*® von *WOLFRAM RESEARCH* notwendig. Hierzu werden die Gleichungen basierend auf den theoretischen Grundlagen der DPV-Methode sowie die Werte aller bekannten Konstanten in ein Skript eingebunden (*s. Kapitel 4.6.2 und Anhang D*), durch einzelne Iterationsschritte die Lösungen der Gleichungen an die gemessenen DPV-Kurven angenähert und letztlich die charakteristischen Größen z , $E^{0'}$, k^0 , D_{Ox} und D_R als Fitparameter ausgegeben.

2.4.2 Rotierende Scheiben- und Ring-Scheiben-Elektrode

Rotierende Elektroden, wie die rotierende Scheiben-Elektrode (engl. rotating disk electrode, RDE) oder die rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (engl. rotating ring disk electrode, RRDE), bieten wesentliche Vorteile, die sie für die Analyse des Massetransports, der Elektrodenkinetik und den Reaktionsmechanismus prädestinieren. Eine präzise Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit stellt einen definierten Massetransport der elektroaktiven Spezies sicher. Diese definierte Hydrodynamik ermöglicht eine gleichmäßige Ausbildung der Diffusionsschicht, in der ausschließlich Diffusion eine Rolle spielt. Der Stromdichte-Spannungsverlauf an einer rotierenden Scheiben-Elektrode zeigt einen S-förmigen Verlauf mit einer maximalen Diffusionsgrenzstromdichte $j_{lim.D}$, die sich nach der LEVICH-Gleichung (s. Gleichung 25) ergibt [67,68,149,150].

$$j_{lim.D} = 0,62 * z F c_{Ox}^* D_{Ox}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \sqrt{\omega} \quad \text{Gleichung 25}$$

$j_{lim.D}$ – Diffusionsgrenzstromdichte, ν – kinematische Viskosität, ω – Winkelgeschwindigkeit ($\omega=2\pi f$, dabei f =Rotationsgeschwindigkeit pro min * 1/60 s)

Die Auftragung $j_{lim.D}$ vs. $\sqrt{\omega}$ stellt für einfache und reversible Reaktionen eine Gerade durch den Ursprung dar, aus deren Anstieg bei bekannter Anzahl übertragener Elektronen entweder der Diffusionskoeffizient D_{Ox} oder die Elektrolytkonzentration c_{Ox}^* bestimmt werden kann [67,68,149].

Für kinetisch gehemmte Reaktionen ist der sigmoidale Strom-Spannungsverlauf gestreckt, weil die Grenzstromdichte erst bei größeren Überspannungen erreicht wird. Die KOUTECKY-LEVICH-Gleichung (s. Gleichung 26) beschreiben dies in zwei Termen, wobei $j_{lim.D}$ die Limitierung des Stromes durch den Stofftransport und $j_{lim.K}$ durch die Kinetik ausdrückt. Bei einer Auftragung von $1/I_{lim.}$ vs. $1/\sqrt{\omega}$ können aus dem Anstieg der Gerade und dem Schnittpunkt mit der y-Achse Informationen zum Stofftransport und zur Kinetik erhalten werden [67,68,149,150].

$$\frac{1}{j_{lim.}} = \frac{1}{j_{lim.D}} + \frac{1}{j_{lim.K}} = \frac{1}{0,62 * z F c_{Ox}^* D_{Ox}^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \sqrt{\omega}} + \frac{1}{z F k_{Ox} c_{Ox}^*} \quad \text{Gleichung 26}$$

mit $k_{Ox} = k^0 * \exp\left(\frac{-\alpha F \eta}{R T}\right)$

k_{Ox} – heterogene Geschwindigkeitskonstante der oxidierten Spezies, k^0 – Standard-Geschwindigkeitskonstante, α – Durchrittsfaktor, η – Überspannung ($E - E^0$), R – universelle Gaskonstante, T – absolute Temperatur

Den Reaktionsmechanismus nur mit Hilfe einer RDE zu charakterisieren, ist aufgrund einer Vielzahl verschiedener Mechanismen elektrochemischer Reaktionen eine Herausforderung. Neben dem elektrochemischen Schritt können während der Niob-Reduktion vorgelagerte (CE-Mechanismus) oder nachgelagerte chemische Nebenreaktionen (EC-Mechanismus) sowie chemische Zwischenreaktionen (ECE-Mechanismus) auftreten [67,68,149,150]. Diese können u. U. hinderlich für die vollständige Reduktion zu Nb⁰ sein. Um solche Neben- und Zwischenreaktionen zu detektieren und ggf. Informationen über die Geschwindigkeit und Art der chemischen Reaktion zu erlangen, eignet sich die RRDE [67,68,149].

Grundlage hierfür bilden zwei Arbeitselektroden (Scheiben- und Ringelektrode) zwischen denen eine definierte laminare Strömung durch die Rotation der Elektrode stattfindet. Dadurch wird ermöglicht, dass die an der Scheibenelektrode reduzierte Spezies zur Ringelektrode transportiert wird und durch das dort anliegende positive Potential wieder oxidiert wird. Das Verhältnis von Ring- zu Scheibenstrom (Übertragungsverhältnis N) erlaubt Aussagen über Neben- und Zwischenreaktionen der elektroaktiven Spezies während dem Transport von der Scheibe zum Ring. Das theoretisch maximal erzielbare Übertragungsverhältnis wird aufgrund von Abdiffusion der reduzierten Spezies kleiner als 1 sein und kann nach Gleichung 27 [151] berechnet werden. Es ist ausschließlich von der Geometrie der verwendeten RRDE abhängig und beträgt für die in dieser Arbeit verwendete Geometrie 42,6% (Scheibenradius $r_1=2$ mm, innerer Ringradius $r_2=2,5$ mm und äußerer Ringradius $r_3=3,5$ mm).

$$N = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{\frac{2}{3}}[1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{\frac{2}{3}}\left\{1 - F\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)(1 + \alpha + \beta)\right]\right\} \quad \text{Gleichung 27}$$

mit $\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1$, $\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$ und

$$F(x) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln\left(\frac{(1 + \sqrt[3]{x})^3}{1 + x}\right) + \frac{3}{2\pi} \tan^{-1}\frac{2\sqrt[3]{x} - 1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{4}$$

Bei einem EC-Mechanismus wird aufgrund der chemisch nachgelagerten Reaktion das gemessene Übertragungsverhältnis N_k geringer sein als das theoretische Übertragungsverhältnis. Grund hierfür ist die Konzentrationsabnahme der reduzierten Spezies aufgrund der nachgelagerten chemischen Reaktion während des Transports zum Ring. N_k wird umso kleiner, je mehr Zeit für die chemische Reaktion zur Verfügung steht. N_k ist somit eine Funktion von der Winkelgeschwindigkeit ω und kann nach Gleichung 28 angenähert werden [67,68,149,152].

$$\frac{1}{N_k} = \frac{1}{N} + \frac{1,28}{N} \left(\frac{\nu}{D_{Ox}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{k}{\omega} \right) \quad \text{Gleichung 28}$$

k - homogene Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion

N_k ist ungefähr N , wenn keine oder die chemische Zwischenreaktion sehr langsam (k klein) stattfindet. Hingegen geht bei einer schnellen chemischen Reaktion (k groß) der messbare Ringstrom und demnach N_k gegen Null. Aus einer Auftragung von $1/N_k$ über $1/\omega$ kann die Geschwindigkeitskonstante k der chemisch nachgelagerten Reaktion ermittelt werden, wenn die kinematische Viskosität des Elektrolyten ν und der Diffusionskoeffizient D_{Ox} bekannt sind [67,68,149,152].

2.4.3 Elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage

Die elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage (engl. electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) ist eine *in-situ* Methode zur Detektion von Massen-, Viskositäts- oder Dichteänderungen auf der Elektrodenoberfläche zu einem angrenzenden Medium durch die Änderung der Resonanzfrequenz und Dämpfung des Schwingquarzes.

Das elektromechanische Verhalten eines Quarzes verdeutlicht *Abbildung 6*. Für eine detaillierte mathematische Beschreibung sowie vielseitige Anwendungsmöglichkeiten von Schwingquarzen sei auf [153-169] verwiesen.

Grundlage für dieses Messverfahren bildet der reziproke piezoelektrische Effekt, der in kristallinen Materialien ohne Inversionszentrum zur mechanischen Deformation infolge induzierter elektrischer Spannung führt. Der bekannteste Vertreter ist der α -Quarz. Häufig werden AT-Schnitte (etwa 35° zur optischen Achse) des Quarzkristalls verwendet, da diese eine minimale Temperatur-Frequenz-Abhängigkeit bei Raumtemperatur zeigen [153,169,170]. Solche Quarzscheiben werden als Dickenscherschwinger bezeichnet, weil die Umorientierung der Dipole des Quarzes durch das elektrische Feld in einer scherenden Verformung resultieren, deren Richtung und Stärke vom Vorzeichen und Größe des Potentials abhängt [169].

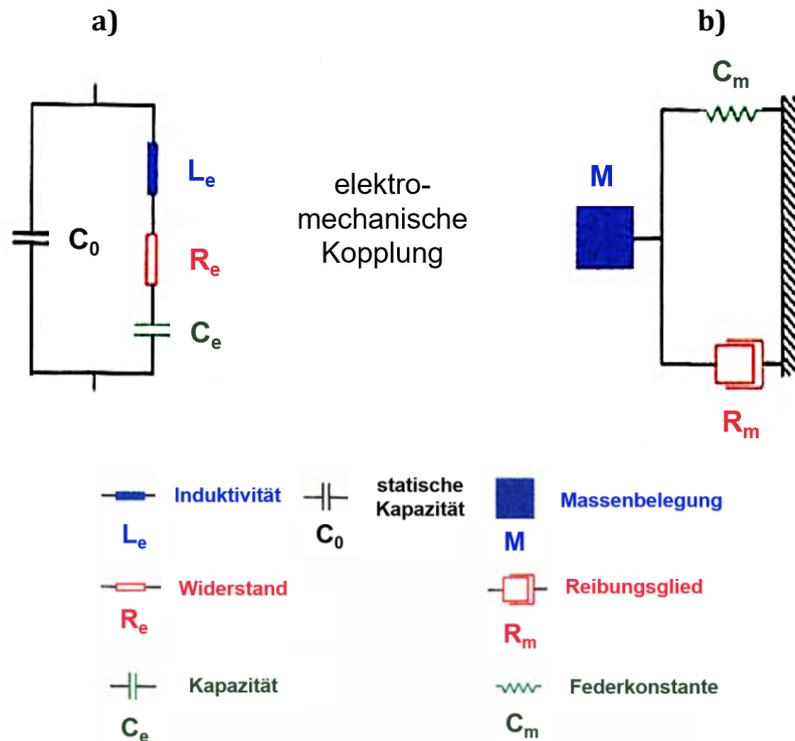


Abbildung 6: a) elektrisches und b) mechanisches Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes an Luft und ohne Beladung ^[157]

Um von außen ein elektrisches Wechselfeld aufprägen zu können, müssen auf der Quarzscheibe beidseitig Elektroden, meist aus Gold mit einer Haftvermittlerschicht aus Titan oder Chrom, aufgedampft werden. Das Anlegen des elektrischen Wechselfeldes führt zur Ausbildung einer Transversalwelle senkrecht zur Quarzoberfläche, an der sie reflektiert wird. Entspricht die Wellenlänge λ der zweifachen Dicke der Quarzscheibe kommt es zur Resonanz mit entsprechender Frequenz (s. Gleichung 29). Diese sogenannte Resonanzfrequenz f_0 hängt ausschließlich von der Dicke der Quarzscheibe d_Q und der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_Q der Transversalwelle durch den Quarz (Schallgeschwindigkeit im Quarz) ab. Die Schallgeschwindigkeit selbst ist mit etwa 3340 m s^{-1} eine Stoffkonstante, die sich aus dem Schermodul ($\mu_Q = 2,957 \times 10^{10} \text{ kg (m s}^{-2})^{-1}$) und der Dichte ($\rho_Q = 2648 \text{ kg m}^{-3}$) des Quarzes ergibt ^[171].

$$f_0 = \frac{c_Q}{2d_Q} = \frac{(\mu_Q/\rho_Q)^{1/2}}{2d_Q} \quad \text{Gleichung 29}$$

Findet während elektrochemischer Abscheidung eine Massebeladung des Quarzes mit einer Fremdschicht statt, ändert sich die effektive Dicke des Resonanzmediums und somit die Resonanzfrequenz. Für starre, homogene und dünne Schichten (Δf ca. 2 – 3% von f_0) gilt die

SAUERBREY-Gleichung (s. Gleichung 30), die den Zusammenhang zwischen Verschiebung der Resonanzfrequenz Δf und Dickenänderung bzw. Masseänderung beschreibt. Die Sensitivität für die Bestimmung der abgeschiedenen Masse hängt von der Resonanzfrequenz ab und beträgt für einen 10 MHz Schwingquarz etwa 4 ng cm^{-2} [153,158,168,169].

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d_Q} \xrightarrow{\Delta d = \Delta m / (\rho_Q A)} \Delta f = -2f_0^2 \frac{\Delta m}{A (\mu_Q \rho_Q)^{1/2}} \quad \text{Gleichung 30}$$

Neben einer reinen Masseabscheidung kann die Änderung der Resonanzfrequenz bei elektrochemischen Experimenten auch durch das angrenzende flüssige Medium beeinflusst werden. *KANAZAWA ET AL.* entwickelten ein Modell zur Frequenzänderung, welches aufgrund von Dissipationsvorgängen von der festen zur flüssigen Phase zusätzlich die viskoelastischen Eigenschaften der angrenzenden Flüssigkeit berücksichtigt [163,164].

Bedingt dadurch, dass die Frequenzänderung streng genommen eine komplexe Größe ist (s. Gleichung 31), muss für komplexere Schichtsysteme, wie z. B. elastische, dicke, raue oder rissige Schichten, als zusätzlicher Parameter die Dämpfungsänderung Δw der Transversalwelle (Halbwertsbreite des Resonanzpeaks) betrachtet werden.

$$\Delta f^* = \Delta f + i \frac{\Delta w}{2} \quad \text{Gleichung 31}$$

Anhand der Form der Resonanzkurve (s. Abbildung 7) bei simultaner Messung von Frequenz und Dämpfung können Rückschlüsse gezogen werden, ob es sich während der elektrochemischen Abscheidung um eine reine Massebeladung oder zusätzlich um Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften des Elektrolyten handelt. Im Fall der Beladung des Quarzes mit einer starren Schicht ändert sich ausschließlich die Resonanzfrequenz, sodass unter Anwendung der *SAUERBREY*-Gleichung und dem *FARADAY'schen* Gesetz die scheinbar abgeschiedene molare Masse (M/z) nach Gleichung 32 bestimmt werden kann. Bei Änderungen der Viskosität des Elektrolyten ändert sich außer der Resonanzfrequenz auch die Dämpfung, ähnlich wie bei einer viskoelastischen Schicht. Bei einer deutlich höheren Dämpfungsänderung im Vergleich zur Frequenzänderung ist die Anwendung der *SAUERBREY*-Gleichung für eine korrekte Bestimmung der Schichtmasse nicht geeignet [172]. Dies deutet vielmehr auf eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des angrenzenden Mediums hin.

$$\frac{M}{z} = \frac{dm}{dQ} * F \quad \text{Gleichung 32}$$

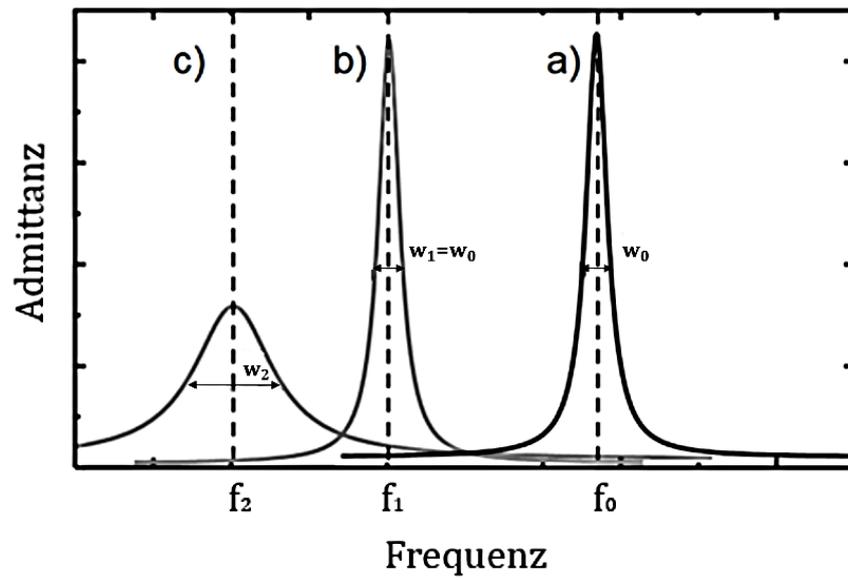


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Resonanzkurve für verschiedene Szenarien,
a) Quarz ohne Beladung, b) Beladung mit starrer Schicht,
c) Beladung mit viskoelastischer Schicht ^[173]

3 EXPERIMENTELLES VORGEHEN

3.1 Methodik

Bei den elektrochemischen Untersuchungen der Niob-Elektrolyte und der resultierenden Schichten wurde entsprechend *Abbildung 8* vorgegangen. Die wesentlichen Arbeitsschritte sind: Vorbereitung und Charakterisierung des Ausgangsmaterials, Elektrolytherstellung, Substratvorbehandlung, verschiedene elektrochemische Versuche, elektrochemische Abscheidung und Schichtcharakterisierung.

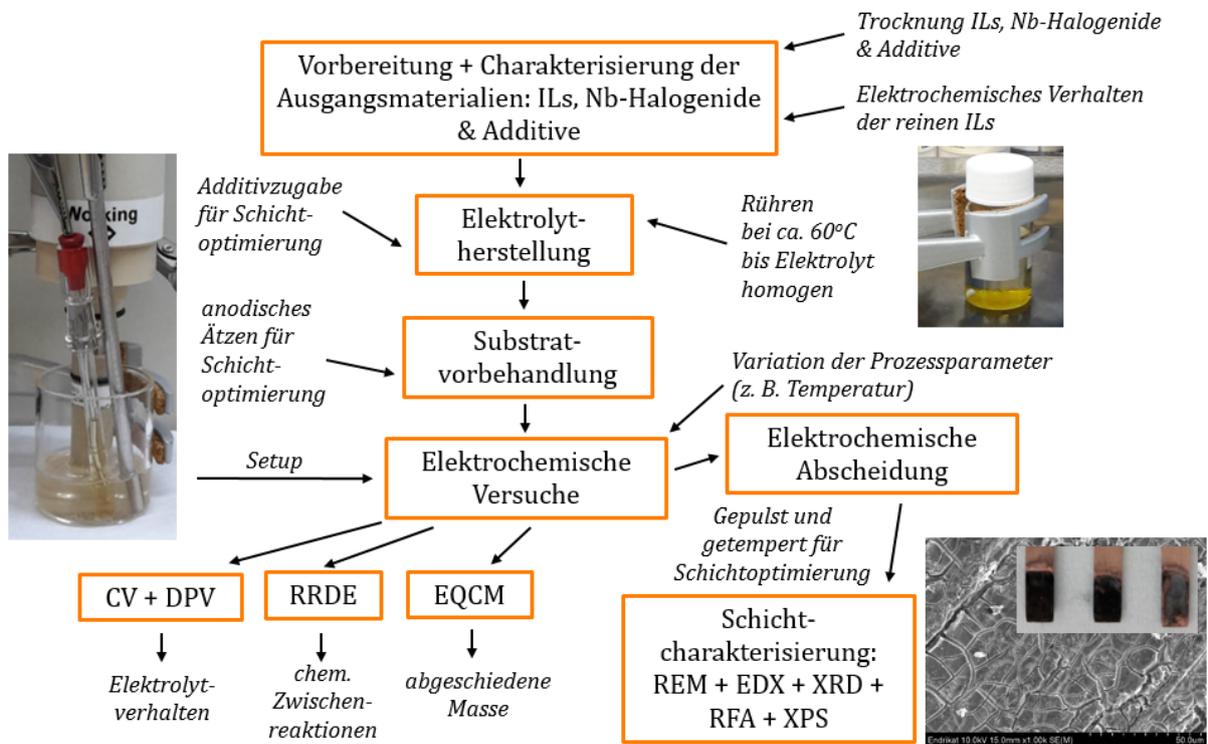
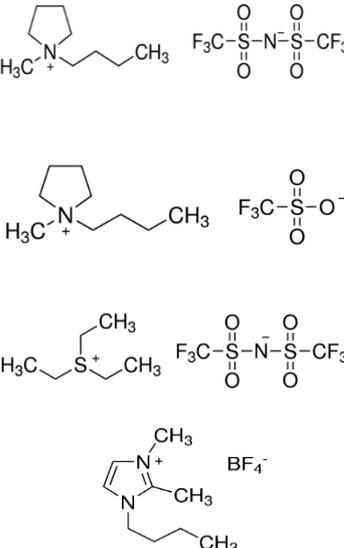


Abbildung 8: Methodisches Vorgehen zur elektrochemischen Untersuchung der Niob-Elektrolyte und der resultierenden Schichten

3.2 Ausgangsmaterialien und Elektrolytherstellung

Jeder Niob-Elektrolyt besteht aus einer IL und einem Niob-Halogenid in entsprechender Konzentration (s. Tabelle 1). In späteren Versuchen wurde zusätzlich die Zugabe von Additiven in einer Konzentration von $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ zur Verbesserung der Schichteigenschaften untersucht.

Tabelle 1: Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Niob-Elektrolyte

IL	<ul style="list-style-type: none"> • 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; [BMP][TFSI] (von <i>IoLiTec</i>, 99%) • 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium trifluoromethansulfonat; [BMP][OTf] (von <i>IoLiTec</i>, 99%) • Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; [S222][TFSI] (von <i>IoLiTec</i>, 99%) • 1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium tetrafluoroborat; [BDiMIm][BF₄] (von <i>IoLiTec</i>, 99%) 	
Niob-Halogenid	<ul style="list-style-type: none"> • Niobium(V)-fluorid; NbF₅ (von <i>Alfa Aesar</i>, 99%) • Niobium(V)-chlorid; NbCl₅ (von <i>abcr GmbH</i>, 99%) • Niobium(V)-bromid; NbBr₅ (von <i>abcr GmbH</i>, 99,9%) • Bis(methylcyclopentadienyl)niobium(IV)-dichlorid; Nb(CH₃cp)₂Cl₂ (von <i>abcr GmbH</i>, 97%)¹⁴ 	
Konzentration des Niob-Halogenids	<ul style="list-style-type: none"> • $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ • $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ • 1 mol l^{-1} • 2 mol l^{-1} 	
Additivzugabe ($0,25 \text{ mol l}^{-1}$)	<ul style="list-style-type: none"> • 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium chlorid; [BMP]Cl (von <i>IoLiTec</i>, 99%) • Lithium(I)-chlorid; LiCl (von <i>Alfa Aesar</i>, 99%) • Polyethylenglycol 400; PEG400 (von <i>Alfa Aesar</i>) • 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium chloride; HO-[EMIm]Cl (von <i>IoLiTec</i>, 99%) 	

¹⁴ Dieses Nb-Halogenid wurde gewählt, weil das Niob in der Oxidationsstufe vier vorliegt und es auch in der chemischen Gasphasenabscheidung für die Erzeugung von Niob-Schichten verwendet werden.

Mit Hilfe der *Schlenk-Line* Technik wurden die Ausgangsmaterialien für ca. 48 h getrocknet, um im Elektrolyten den Wassergehalt zu reduzieren. Der Wassergehalt der Elektrolyte lag, abhängig von der Art und Konzentration der Niob-Halogenide und ggf. Additive bei < 1000 ppm. Die ionischen Flüssigkeiten [BMP][TFSI], [BMP][OTf], [S222][TFSI] und [BDiMIm][BF₄] wurden bei etwa 100°C, die Niob-Halogenide (NbF₅, NbCl₅, NbBr₅ und Nb(CH₃cp)₂Cl₂) bei RT und die Additive zwischen RT und 120°C ([BMP]Cl und HO-[EMIm]Cl bei 65°C für 32 h, PEG400 bei 60°C für 48 h, LiCl bei 120°C für 4 h) getrocknet. Der an der *Schlenk-Line* anliegende Druck betrug dabei < 2 mbar.

Für die Elektrolytherstellung wurde dem Grundbestandteil des Elektrolyten, der ionischen Flüssigkeit, das Niob-Halogenid in entsprechender Konzentrationen zugegeben, wobei i. d. R. mit einer Konzentration von 0,25 mol l⁻¹ gearbeitet wurde. Anschließend wurde der Elektrolyt auf einer beheizbaren Rührplatte bei etwa 60°C gerührt, bis das Niob-Halogenid vollständig gelöst war und ein homogener Elektrolyt erhalten wurde.

Um Informationen über die im Elektrolyten vorhandene Niob-Spezies zu erhalten, wurden ausgewählte Elektrolyte zusätzlich mittel IR- und Raman-Spektroskopie (Firma *Bruker Optic GmbH, VERTEX 70 V, RAM 2*) charakterisiert. Die aufgenommenen Raman-Spektren wurden mit einem Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser ($\lambda=1064$ nm) und einem Germanium-Detektor aufgenommen. Für die Raman-Analyse wurden die Elektrolyte in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (Firma *VacAtmospheres, OMNI-LAB*) mit Wasser- und Sauerstoffgehalten unter 2 ppm in Glaskapillaren umgefüllt. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Tropfen des Elektrolyten auf die Linse aufgebracht und direkt vermessen. Alle Raman- und IR-Spektren wurden mit durchschnittlich 200 Scans und einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen.

3.3 Variation der Prozessparameter zur Verbesserung der Schichteigenschaften

Die Schichteigenschaften werden vom verwendeten Elektrolyten bzw. den Ausgangsmaterialien (IL, Niob-Halogenid, dessen Konzentration und Additivzugabe), sowie von den Prozessparametern (Temperatur, Substratvorbehandlung, Abscheidemethode und Nachbehandlung) beeinflusst. Sowohl die Ausgangsmaterialien als auch die Prozessparameter wurden variiert und hinsichtlich ihrer Eignung für eine erfolgreiche Abscheidung Niob-basierter Schichten bewertet, um letztendlich die bestmöglichen Parameter zu identifizieren.

Dabei nehmen die Ausgangsmaterialien, also die Art der IL, Art und Konzentration des Niob-Halogenids sowie ggf. des Additivs hauptsächlich Einfluss auf die Komplexierung im Elektrolyten und somit auf die Grenzflächenstruktur vor der Elektrode.

Durch eine Änderung der Elektrolyttemperatur wird maßgeblich die Viskosität und damit der Teilchenfluss im Elektrolyten gesteuert (s. Kapitel 4.4, Einfluss der Temperatur). Eine Variation der Vorbehandlung des Substrates beeinflusst sowohl die Grenzflächenstruktur als auch die Haftung der Schichten (s. Kapitel 4.7.1), während die Abscheidemethode und die Nachbehandlung sich auf die Schichtmorphologie und deren Zusammensetzung auswirken (s. Kapitel 4.7.3 und 4.7.4).

Tabelle 2 gibt eine Übersicht der verwendeten Prozessparameter. Aus Platzgründen sind die Details der Prozessparameter den nachfolgenden Abschnitten zu entnehmen. Die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien ergaben sich aufgrund der verschiedenen elektrochemischen Untersuchungsmethoden (z. B. RRDE oder EQCM). Für die reinen Abscheideexperimente wurden ausschließlich Kupferbleche mit verschiedenen Vorbehandlungen verwendet (s. Tabelle 3, a).

Tabelle 2: Prozessparameter für die Elektrolyt- und Schichtuntersuchungen

Temperatur	<ul style="list-style-type: none"> • Raumtemperatur (RT≈25°C) • 80°C • 100°C • 150°C
Material der Arbeitselektrode (Substrat)	<ul style="list-style-type: none"> • Kupfer • Niob • Platin bei der RRDE • Gold-beschichtete Quarze
Vorbehandlung der Kupfer-substrate	<ul style="list-style-type: none"> • mechanisch + nasschemisch (außerhalb der Handschuhbox) • + mechanisch innerhalb der Handschuhbox • + mechanisch + anodisches Ätzen innerhalb der Handschuhbox
Abscheidemethode und -potential	<ul style="list-style-type: none"> • potentiostatisch (bei verschiedenen Potentialen bis -2,5 V vs. Fc/Fc⁺) • gepulst (Variation von Frequenz, Tastgrad und Off-Puls Potential)
Nachbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> • ohne • Tempern (200°C für 2 h)

3.4 Elektrochemische Versuche

3.4.1 Setup der elektrochemischen Versuche

Alle elektrochemischen Untersuchungen der Niob-Elektrolyte sowie die elektrochemische Schichtabscheidung wurden mit einer Drei-Elektroden-Anordnung (s. *Abbildung 9 a*) innerhalb einer Handschuhbox (s. *Abbildung 10*) der Firma *GS (Modell ϵ -Line)* durchgeführt. Durch die inerte Stickstoffatmosphäre innerhalb der Box konnte unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser (Sauerstoffgehalt bei < 1 ppm und Wassergehalt $< 1 - 8$ ppm) gearbeitet werden.

Der Messaufbau wurde über einen *SP-300* Potentiostat von der Firma *BioLogic* mit zugehöriger *EC-Lab* Software gesteuert. In Abhängigkeit vom jeweiligen Experiment kamen verschiedene Arbeitselektroden (engl. working electrode, WE) zum Einsatz (s. *Tabelle 3, a - f*). Als Gegenelektrode (engl. counter electrode, CE) diente ein Stab bzw. eine Spirale aus Platin (s. *Tabelle 3, g und h*), um gegenüber der WE eine möglichst große Oberfläche zu gewährleisten. Durch eine speziell laborgefertigte RE auf der Basis des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) konnte ein über mehrere Monate stabiles Elektrodenpotential gewährleistet werden. Diese Elektrode besteht aus einem Platin-Draht in einer Lösung aus ionischer Flüssigkeit (z. B. [BMP][TFSI]) mit 5 mmol l^{-1} Ferrocen (s. *Abbildung 9 b*).

Die Temperaturführung des Elektrolyten während der elektrochemischen Versuche wurde durch zwei speziell gefertigte Heizzellen gewährleistet. Die Heizzelle, welche für alle Experimente außer der EQCM-Messungen verwendet wurde, besteht aus einem nach außen thermisch isolierten Aluminiumblock und entsprechender Steuerungseinheit. In diese Heizzelle kann das Becherglas mit dem zu untersuchenden Elektrolyten eingesetzt werden, wobei ein Temperatursensor (PT1000) im Aluminiumblock für eine kontinuierliche Temperaturmessung sorgt. Um die eingestellte Temperatur auch im Elektrolyten sicherzustellen, wurde nach Erreichen der gewünschten Zieltemperatur noch weitere zehn Minuten gewartet. Die zweite Heizzelle wurde speziell für EQCM-Messungen konzipiert und besteht aus einem Stahlmantel, in dem ein von einem Thermoelement (Fe-Cu-Ni, Typ J) umgebener Teflonkern eingebracht wurde. Die Temperatur wird kontinuierlich vom Thermoelement gemessen und mit einer Genauigkeit von 1 K von einem Temperaturregler der Firma *WEMA GmbH* geregelt. Beide Heizzellen ermöglichen eine maximale Betriebstemperatur von ca. 200°C .

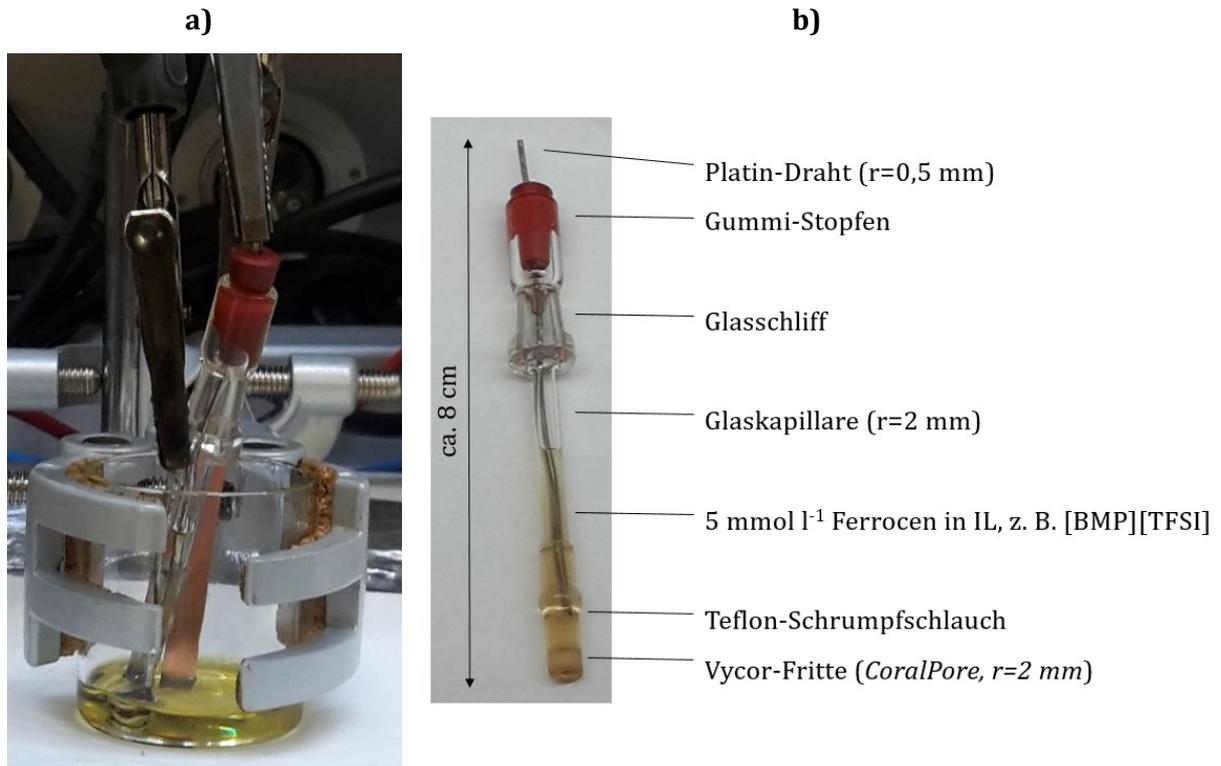


Abbildung 9: a) Elektrochemischer Versuchsaufbau mit einer Drei-Elektroden-Anordnung, WE: Cu, CE: Pt und RE: Fc/Fc⁺ basierte Pt-RE; b) Laborgefertigte Pt-Fc/Fc⁺ RE



Abbildung 10: Handschuhbox der Firma GS (Modell ϵ -Line)

Tabelle 3: Verwendete Arbeits- und Gegenelektroden: a) Cu-Blech, b) Cu-Stab, c) Cu-Draht, d) Nb-Stab, e) Pt-RRDE, f) mit Au beschichteten 10 MHz Quarz, g) Pt-Stab und h) Pt-Spirale

Arbeits Elektroden						Gegenelektroden	
a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
h=7,5 cm b=5 mm	r=1 mm		r=0,5 mm	r _{Scheibe} =2 mm Δr _{Ring} =1 mm	r _{Gold} =2,5 mm	h=9 cm r=2 mm	r=0,5 mm
							

3.4.2 Experimentelle Durchführung der elektrochemischen Methoden

Prinzipiell wurden die jeweiligen Elektrolytsysteme zuerst mit CV und DPV getestet, um das Elektrolytverhalten und Effekte der Prozessparameter zu analysieren. Die Art und Form der Arbeitselektrode hängen z. T. von der Messmethode ab, weshalb verschiedene Elektrodenmaterialien zum Einsatz kamen (s. Tabelle 3). Die verwendeten Parameter der Messmethode, wie z. B. das kathodische Endpotential im CV, werden zudem von der Temperatur und der verwendeten ionischen Flüssigkeit beeinflusst.

Jedes Experiment startete mit einer Messung des Ruhepotentials (OCP). Die Dauer der Messung variierte zwischen einer Minute bis zu einer Stunde in Abhängigkeit von der Stabilität des OCPs.

Zyklische Voltammetrie (CV)

Beim CV wurde an verschiedenen Arbeitselektroden (vorrangig am Kupfer- und Niob-Stab, s. Tabelle 3 b und d) mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s⁻¹ ausgehend vom OCP in kathodische Richtung und wieder zurück zum OCP für drei bis fünf Zyklen gescannt. Das Endpotential des kathodischen Scans wird von der Zersetzung des Elektrolyten begrenzt. Daher

wurde mittels CV auch die elektrochemische Stabilität der reinen ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen an einer Platin-Elektrode zunächst in kathodische und anschließend in anodische Richtung untersucht (s. Kapitel 4.2).

Differentielle Pulsvoltammetrie (DPV)

Ähnlich zu den CV-Messungen wurden auch die DPV-Experimente an verschiedenen Arbeitselektroden (vorrangig am Kupfer- und Niob-Stab, s. Tabelle 3 b und d) durchgeführt und beginnend vom OCP in kathodische Richtung bis zum kathodischen Endpotential und wieder zurück zum OCP gemessen. Für jeden Elektrolyten wurden jeweils drei Zyklen aufgenommen, wobei nach *Abbildung 5* die Parameter der Pulshöhe P_H , Pulsbreite P_W , Stufenhöhe S_H und Stufenzeit S_T für den ersten Zyklus $P_H=15$ mV, $P_W=100$ ms, $S_H=-5$ mV und $S_T=600$ ms betragen. Aus diesen Parametern ergab sich eine Vorschubgeschwindigkeit von $8,33$ mV s⁻¹. Um die Sensitivität der Messung zu erhöhen und auch sehr schnelle Reaktionen zu detektieren, wurden die beiden nachfolgenden Zyklen mit $P_H=55$ mV und $S_H=-25$ mV aufgenommen, was einer Vorschubgeschwindigkeit von $41,67$ mV s⁻¹ entspricht.

Elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM)

Die mikrogravimetrischen Untersuchungen wurden mit 10 MHz Quarzen (AT-Schnitt) der Firma *KVG Quartz Crystal Technology GmbH* durchgeführt, die auf beiden Seiten mit einer dünnen 2 – 3 nm Haftvermittlerschicht aus Chrom oder Titan und einer etwa 200 nm dicken Gold-Schicht bedampft wurden (s. *Tabelle 3 f*). Für diese Experimente werden zwei Signale parallel aufgenommen. Der Potentiostat zeichnet das elektrochemische Signal auf während der Netzwerkanalysator (Firma *Advantest R3753BH 5 Hz – 500 MHz*) das gravimetrische Signal bestehend aus Resonanzfrequenz und Dämpfung aufnimmt. Der Quarz mit den aufgedampften Goldelektroden wird horizontal in die Zelle eingelegt, wobei zwei Rückseitenkontakte aus Platin für die Übermittlung der beiden Signale sorgen. Um den elektrischen Kontakt zur Vorderseite des Quarzes zu gewährleisten, die in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht, wurde eine Verbindung von Rück- und Vorderseite durch Silberleitlack der Firma *Ferro GmbH* (spezifischer elektrischer Widerstand bei 10 µm Schichtdicke von $3 - 6 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}^{-1}$ [174]) hergestellt.

Zunächst wurde der Quarz innerhalb der Glovebox solange gemessen bis sich seine Resonanzfrequenz aufgrund der Temperaturgradienten stabilisiert hat (Schwankungen < 50 Hz min⁻¹). Für ca. 1 min erfolgte die Aufzeichnung der Resonanzfrequenz und Dämpfung des mit Gold-beschichteten Quarzes im unbeladenen Zustand. Die Resonanzfrequenz wurde für die späteren Berechnungen über die Messdauer von 1 min gemittelt.

Anschließend wurde der Elektrolyt (ca. 1 ml) in die Messzelle gegeben und die CE und RE von oben in der Zelle fixiert. Von den Elektrolyten wurde als erstes ein DPV (Parameter wie bei DPV-Messungen beschrieben) mit drei Zyklen aufgenommen, um Potentialbereiche einer Masseabscheidung zu identifizieren. Als nächstes erfolgten potentiostatische Versuche bei -0,5 V, -1 V, -1,5 V, -2 V und -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ für jeweils 20 bis 30 min.

Vor den elektrochemischen Messungen bei 100°C wurde der Elektrolyt für etwa 20 min aufgeheizt, bis sich auch hier eine stabile Resonanzfrequenz (Schwankungen < 500 Hz min⁻¹) einstellte.

Rotierende Ring-Scheiben Elektrode (RRDE)

Bei den Versuchen mit der rotierenden Ring-Scheiben Elektrode wurden Rotationsgeschwindigkeiten von 0, 100, 200, 300, 400, 500 und 1000 Umdrehungen pro Minute (engl. revolutions per minute, rpm) untersucht.

Der RRDE Messkopf der Firma ALS besteht aus einem Mantel aus Polyetheretherketon (PEEK), in dem eine Platin-Ringelektrode und Platin-Scheibenelektrode durch ein Ring aus Teflon voneinander getrennt sind (*s. Tabelle 3 e*). Die ersten Experimente wurden bei bis zu 100°C durchgeführt. Aufgrund von Instabilitäten des Teflonrings in den IL-basierten Elektrolyten bei zu hohen Temperaturen wurde der Messkopf irreparabel zerstört. Anschließend RRDE Experimente mit einem neuen Messkopf erfolgten nur noch bis max. 80°C.

Für die RRDE Experimente taucht der Messkopf von oben in den Elektrolyten ein und wurde mit einem Abstand von ≥ 2 mm zum Rand und Boden des Becherglases sowie von der Gegen- und Referenzelektrode ausgerichtet, um eine turbulente Strömung im Elektrolytinneren zu vermeiden. Für die Durchführung sind zwei Arbeitselektroden notwendig, die parallel über zwei Kanäle eines Potentiostaten gesteuert wurden. Während die Scheibenelektrode mit einem einfachen Potentialdurchlauf (engl. linear sweep voltammetry, LSV) vom OCP in kathodische Richtung mit 10 mV s⁻¹ bis zum kathodischen Endpotential vs. Fc/Fc⁺ gescannt wurde, war das Potential der Ringelektrode konstant mit +0,2 V vs. OCP.

Experimentelle Überprüfungen des Übertragungsverhältnisses mit dem reversiblen Redoxpaar Fc/Fc⁺ in [BMP][TFSI] ergaben $35 \pm 6\%$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Übertragungsverhältnis von 42,6%, was grundsätzlich die Eignung der RRDE-Messtechnik für die Arbeit in ILs bestätigt.

3.5 Elektrochemische Abscheidung

Für die Untersuchung des Abscheideverhaltens der Elektrolyte wurden potentiostatische Experimente an Kupfersubstraten (*s. Tabelle 3 a*) bei verschiedenen Potentialen von -0,5 bis -2,5 V für 10 bis 120 min von 20°C bis 150°C durchgeführt.

Um eine gute Haftung der Schichten auf den Kupfersubstraten zu gewährleisten, wurden verschiedene Methoden der Vorbehandlung untersucht. Für die Vorbehandlung der Kupfersubstrate hat sich zunächst eine Kombination aus mechanischer und nasschemischer Vorbehandlung bewährt. Die Kupfersubstrate wurden zunächst außerhalb der Handschuhbox mittels Schleifpapier (SiC, 320er Körnung) mechanisch vorbehandelt. Anschließend erfolgte ein Beizprozess in 1:1 verdünnter Salpetersäure für etwa 20 s. Anschließend wurden die Substrate schnell und gründlich mit Papiertüchern getrocknet und direkt in die Inertgasatmosphäre (Stickstoff) der Handschuhbox geschleust. Zusätzlich wurden die Kupfersubstrate innerhalb der Handschuhbox mit Schleifpapier (SiC, 320er Körnung) behandelt.

In den späteren Optimierungsversuchen wurde sowohl die Vorbehandlung durch anodisches Ätzen als auch die Abscheidung der Niob-basierten Schichten durch gepulste Potentiale untersucht. Für die gepulsten Abscheidungen wurde ein On-Potential von -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ verwendet und die Parameter Off-Puls Potential, Frequenz sowie Tastgrad wurden entsprechend variiert (*s. Tabelle 4*).

Tabelle 4: Variierte Parameter für die gepulsten Abscheidungen von 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] bei 100°C auf Kupfer

Off-Puls Potential / V	Frequenz / Hz	Tastgrad / %
OCP	0,1	33
-1,5	1	50
	10	67

3.6 Schichtcharakterisierung

Die aus den potentiostatischen sowie später auch gepulsten Abscheideversuchen erhaltenen Schichten wurden vor der Schichtcharakterisierung zweifach in Isopropanol gespült.

Zur Charakterisierung der Schichtmorphologie und -zusammensetzung wurde das Rasterelektronenmikroskop (Firma *Hitachi, S-4800, Japan*) mit einem gemischten Sekundärelektronen-Detektor bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem

Strahlstrom von ca. 20 μA in einem Arbeitsabstand von 15 mm verwendet. Die Zeit für die Aufnahme des EDX-Spektrums betrug zwischen 30 – 60 s.

Für einen quantitativen Vergleich der abgeschiedenen Schichtdicken wurde zusätzlich die Röntgenfluoreszenzanalyse (Firma *Fischer*, *FISCHERSCOPE X-RAY XDV-SDD*) ausgewählter Schichten mit der Methode Niob auf Kupfer durchgeführt. Zur Anwendung kam eine Wolfram-Anode mit einer Anregungsspannung von 50 kV und einem Nickel-Filter.

Um weitere Informationen über die Schichtzusammensetzung und Bindungszustände der Elemente in der Schicht zu erhalten, wurde eine XPS-Messung durchgeführt. Die Schicht wurde durch eine angrenzende Glovebox ohne atmosphärischen Kontakt in die Messkammer des XPS-Messgeräts (Firma *SPECS*) eingeschleust und zunächst für 30 min mit 2 keV im Hochvakuum ($p=10^{-6}$ mbar) gesputtert. Anschließend wurde das Spektrum bei einem Arbeitsdruck $< 10^{-8}$ mbar mit einer *XR50M* Röntgenquelle mit monochromatischer $\text{Al K}\alpha$ ($E=1486,61$ eV) durch einen Monochromator *FOCUS 500*, einem *1DL delay line* Detektor und einem *PHOIBOS 150* Halbkugel-Analysator aufgenommen.

Zusätzlich wurde zur Identifizierung möglicher Phasen die Methode der Röntgendiffraktometrie genutzt. Das XRD-Messgerät (Firma *Siemens/Bruker*, *D5000 THETA-THETA*) verwendet eine Kupfer Anode ($\lambda=0,15406$ nm) bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA. Es wurde sowohl in der *BRAGG-BRENTANO*-Anordnung als auch im streifenden Einfall mit einem Winkel der Strahlenquelle von 3° gemessen. Der gemessene Winkelbereich betrug $35 - 85^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,04^\circ/\text{Schritt}$ und einer Zeit/Schritt von 3 s. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der *Diffraclus*-Software und der *PDF-2-2003* Datenbank ^[175].

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Stabilitätsuntersuchungen der laborgefertigten

Referenzelektrode

Häufig werden für elektrochemische Untersuchungen in Elektrolyten aus ionischen Flüssigkeiten Quasi-Referenzelektroden (QRE) eingesetzt, da übliche REs für wässrige Systeme, wie z. B. Kalomelektroden, aufgrund eines möglichen Wassereintrags in den Elektrolyten nicht genutzt werden können. Diese QREs bestehen meist aus einem einfachen Platin-Draht und besitzen ein schlecht definiertes Redoxpotential. Dadurch sind die elektrochemischen Messungen in verschiedenen Elektrolyten nur bedingt vergleichbar und zeigen z. T. auch während der Messungen eine Potentialdrift.

Aus diesem Grund wurde eine RE entwickelt, die ähnlich zu den wässrigen Elektroden erster Art auf einem Redoxpaar mit definiertem Potential basiert.

Zunächst wurde eine Ag/Ag⁺-RE nach der Beschreibung von *SNOOK ET AL.* [176] angefertigt. Dabei taucht ein Silberdraht in eine 10 mmol l⁻¹ Lösung aus Ag[OTf] in [BMP][TFSI] ein. Die ersten Tests dieser RE zeigten stabile und reproduzierbare Ergebnisse. Nach längerem Arbeiten mit dieser RE zeigte sich jedoch ein starkes Rauschen im Kurvenverlauf (*s. Anhang A, Abbildung 52*). Die Silbertriflat-Lösung im Inneren der RE verfärbt sich zunehmend dunkel. Ähnlich wie bei der analogen Fotografie ist von einer lichtinduzierten Reaktion der Silberionen zum elementaren Silber auszugehen. Dadurch werden die Poren der Fritte durch das Silber zugesetzt und die RE wird unbrauchbar.

Für eine bessere Langzeitstabilität wurde eine RE basierend auf dem Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) entwickelt. Um ein Gleichgewicht zwischen Ferrocen und Ferrocenium zu erhalten, wurde die Lösung aus 5 mmol l⁻¹ Ferrocen in [BMP][TFSI] zuerst mittels CV etwa 50-mal im Potentialbereich des Redoxpaares zyklisiert. Anschließend wurde etwa 1 ml in die Glaskapillare eingefüllt und mit einem Stecksystem bestehend aus Glasschliff und Gummistopfen, durch den ein Platin-Draht geführt wurde, verschlossen (*s. Abbildung 9 b*). Die Langzeitstabilität dieser Fc/Fc⁺-RE wurde über etwa ein Jahr in regelmäßigen zeitlichen Abständen in 5 mmol l⁻¹ Fc/Fc⁺ [BMP][TFSI]-Lösung an einem Platin-Draht aufgenommen (*s. Abbildung 11*). Die getestete Fc/Fc⁺-RE zeigt über einen Zeitraum von einer Woche ein stabiles Halbwellenpotential von ca. +80 mV, wobei nach 168 h die Stromdichte auf etwa die Hälfte

absinkt. Der Grund hierfür ist die, durch den Messaufbau bedingte, nicht exakt bestimmbare Höhe bzw. Fläche des eintauchenden Platin-Drahts (WE). Anhand des Kurvenverlaufs nach insgesamt 7660 h (~ 319 Tage) ist eine Verschiebung des Halbwellenpotential auf ca. +220 mV erkennbar. Diese Verschiebung des Halbwellenpotentials basiert auf einer Änderung der Fc-Lösung im Inneren der Glaskapillare. Das Gleichgewichtspotential von REs erster Art hängt direkt von der Konzentration des Redoxpaares ab und aufgrund, dass sowohl Ionen aus den untersuchten Niob-Elektrolyten ins Inneren der Glaskapillare diffundieren als auch Ionen aus der Glaskapillare in den Elektrolyten diffundieren, ist nicht von einer konstanten Fc/Fc⁺-Konzentration auszugehen. Nach erneutem Befüllen der Glaskapillare der RE mit frischer Fc/Fc⁺-Lösung kann nach 7738 h (~ 322 Tage) wieder das ursprüngliche Halbwellenpotential erreicht werden.

Die RE auf Basis des Redoxpaares Fc/Fc⁺ erwies sich für die Untersuchungen in ILs als geeignet und ist als langzeitstabil einzuschätzen. Allerdings kann sie nur dann reproduzierbare Ergebnisse liefern, wenn sie regelmäßig getestet wird und bei Abweichungen des Halbwellenpotentials die Glaskapillare mit frischer Fc/Fc⁺-Lösung befüllt wird.

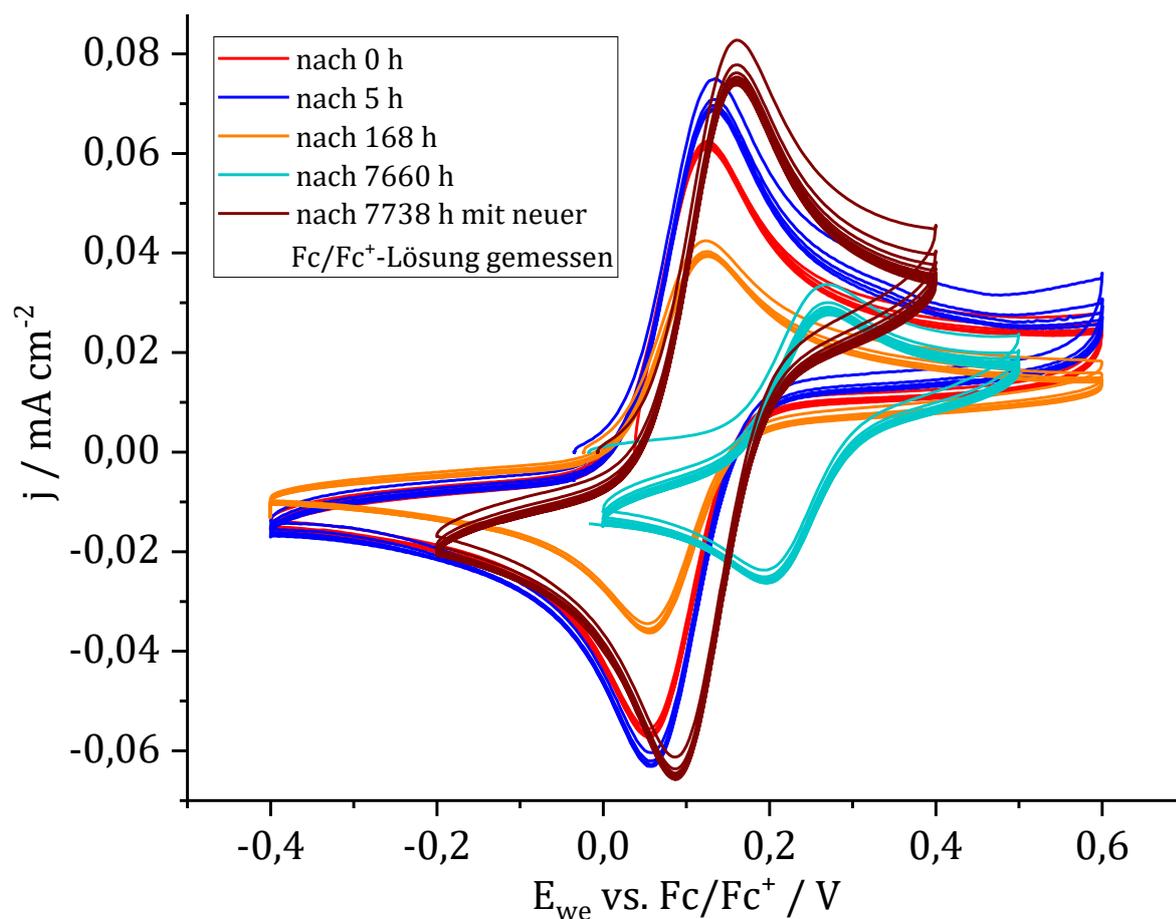


Abbildung 11: CV der Fc/Fc⁺-RE in einer 5 mmol l⁻¹ Lösung aus Ferrocen in [BMP][TFSI], gemessen mit 20 mV s⁻¹ an einem Pt-Draht bei RT

4.2 Elektrochemisches Verhalten der reinen ionischen Flüssigkeiten

Wie bereits in *Kapitel 2.2.1* beschrieben, ist das ECW der reinen ILs, die für die Niob-Elektrolyte verwendet wurden, von besonderem Interesse. Um das ECW (kathodisches und anodisches Endpotential) der jeweiligen IL bei entsprechender Temperatur für die späteren Screening- und Abscheideversuche zu definieren, wurden CVs bei RT (*s. Abbildung 12*) und bei 100°C (*s. Abbildung 13*) an einer Platin-Elektrode aufgenommenen. Durch Anlegen von Tangenten an die Anstiege¹⁵ ergeben sich die kathodischen (-) und anodischen (+) Endpotentiale sowie die ECWs entsprechend *Tabelle 5*. Mit zunehmender Temperatur wird das ECW kleiner, was darauf hindeutet, dass aufgrund der Viskositätsabnahme und der höheren Mobilität der Ionen das ECW neben der Thermodynamik zusätzlich von der Kinetik beeinflusst wird.

Durch Verwendung von Platin oder Gold als WE können Einflüsse der Elektrodenauflösung im anodischen Bereich vermieden und ausschließlich das elektrochemische Verhalten der ILs gemessen werden. Die späteren Abscheideversuche wurden allerdings ausschließlich an Kupfer-Elektroden durchgeführt. Wie im *Kapitel 4.4 (Einfluss des Substrates)* gezeigt wird, ist der Einfluss des Substrates auf das Verhalten der Niob-Elektrolyte vernachlässigbar, weshalb das kathodische Endpotential an Kupfer mit dem an Platin in der reinen IL vergleichbar sein sollte.

Tabelle 5: ECW der verwendeten reinen ILs bei RT und 100°C; Pt-WE, Pt-CE und Fc/Fc⁺-RE

IL	RT			100°C		
	- / V	+ / V	ECW / V	- / V	+ / V	ECW / V
[BMP][TFSI]	ca. -3	+2,4	ca. 5,4	-2,8	+2,2	5,0
[BMP][OTf]	-3	+2,4	5,4	-2,7	+2,3	5,0
[S222][TFSI]	-2,2	ca. +2,5	ca. 4,7	ca. -1	+1,5	ca. 2,5
[BDiMIm][BF ₄]	ca. -3	ca. +2,5	ca. 5,5	-1,8	+1,7	3,5

¹⁵ Bereiche bei denen ein starkes Abfallen oder Ansteigen des Potentials beobachtet wird. Im Fall, dass dieser Bereich nicht vorliegt, wird das Endpotential abgeschätzt.

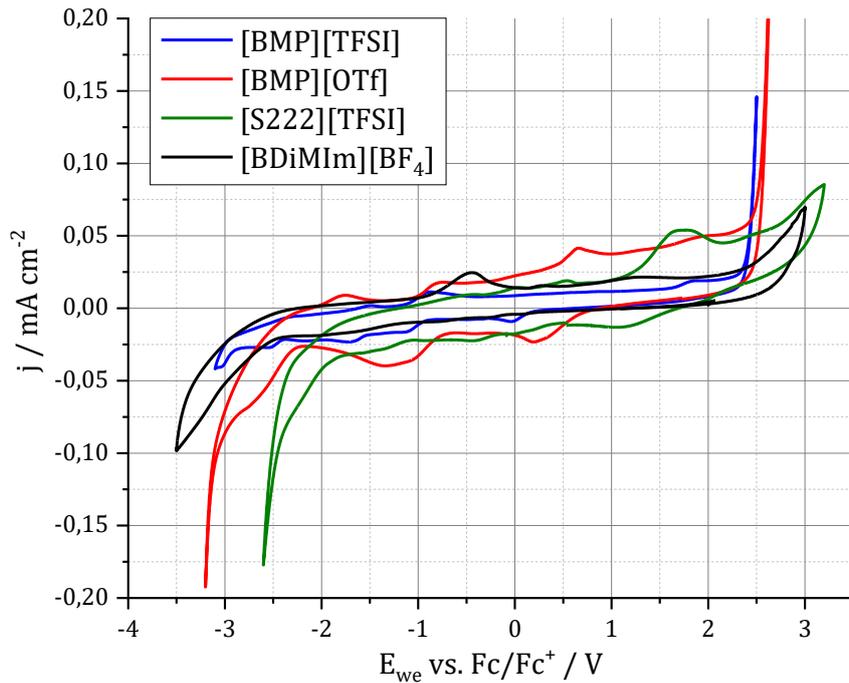


Abbildung 12: CV der reinen ILs gemessen mit 20 mV s^{-1} an Platin bei RT

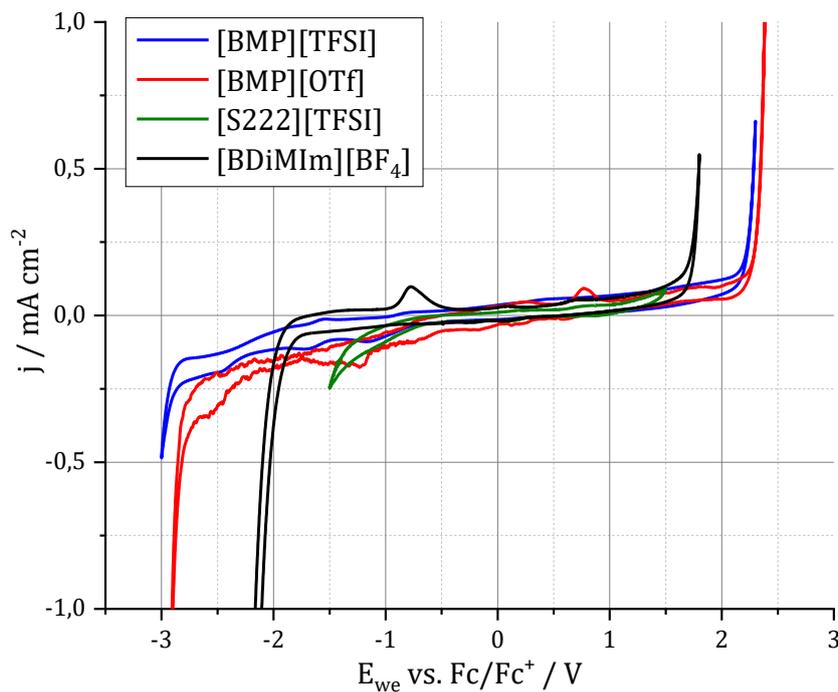


Abbildung 13: CV der reinen ILs gemessen mit 20 mV s^{-1} an Platin bei 100°C

Innerhalb des ECW sind vereinzelte Peaks im CV zu sehen (s. Abbildung 12 und Abbildung 13). Um ablaufende Reaktionen auf eine mögliche Masseabscheidung zu untersuchen und so ggf. Zersetzungsprodukte zu identifizieren, wurde mit [BMP][OTf] bei 100°C eine DPV-Messung mit der QCM durchgeführt. Im Strom-Spannungsverlauf sind auch während der kathodischen

Polarisation im DPV Peaks zu erkennen (s. Abbildung 14). Die detektierten FARADAY'schen Stromdichten sind mit max. $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ sehr gering. Die Peaks sind zudem weder mit einer signifikanten Verschiebung der Resonanzfrequenz noch mit einer Änderung der Dämpfung des Quarzes ($< 1 \text{ kHz}$) verbunden. Demnach ändern sich die viskoelastischen Eigenschaften der IL nicht, sodass nicht von einer Zersetzung der IL auszugehen ist. Es könnte sich um elektrochemische Reaktionen der Verunreinigungen (z. B. Chlorid) in der IL oder auf der Oberfläche des Au-beschichteten Quarzes handeln.

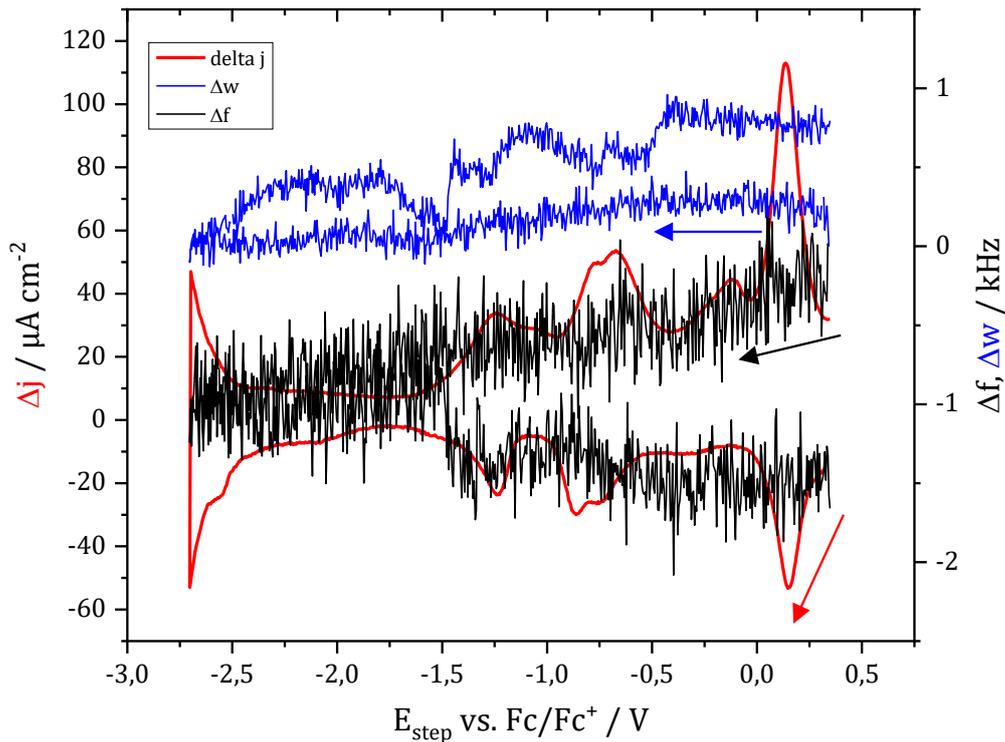


Abbildung 14: DPV-QCM in reinem [BMP][OTf] bei 100°C an einem Au-beschichteten Quarz mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (entspricht $8,33 \text{ mV s}^{-1}$)

4.3 Löslichkeit der Niob-Halogenide und Komplexierung in den Elektrolyten

Die Löslichkeit des Niob-Halogenids (s. Abbildung 15) und der damit verbundene Übergang von der festen in die flüssige Phase ist für den elektrochemischen Abscheidungsprozess essentiell. Im Fall einer schlechten Löslichkeit des Niob-Halogenids steht keine oder nur eine sehr geringe Menge der elektroaktiven Niob-Spezies für die Reduktion zur Verfügung.

$\text{Nb}(\text{CH}_3\text{cp})_2\text{Cl}_2$ bildet mit der IL eine Dispersion und liegt demnach ungelöst, aber fein verteilt im Elektrolyten vor. NbF_5 zeigt eine bessere Löslichkeit, dennoch sind die beiden Lösungen

(0,25 mol l⁻¹ und 0,5 mol l⁻¹) trüb, was auf ungelöste Salzzrückstände zurückzuführen ist. NbCl₅ und NbBr₅ besitzen gleichermaßen eine gute Löslichkeit in den untersuchten ILs. Demnach kann ähnlich zu den Untersuchungen der Alkalimetallhalogenide in ILs [58] auch für Niob-Halogenide ein Löslichkeitstrend von Nb(CH₃cp)₂Cl₂ < NbF₅ < NbCl₅ ~ NbBr₅ beobachtet werden.

Die verschiedenen Niob-Elektrolyte besitzen eine unterschiedliche Farbe (s. *Abbildung 15* und *Abbildung 16*). Die Gründe hierfür sind einerseits die unterschiedliche Farbe der Niob-Halogenide (NbF₅ ist weiß/beige; NbCl₅ gelb, NbBr₅ rötlich/braun und Nb(CH₃cp)₂Cl₂ ist schwarz) und andererseits die Zusammensetzung der IL. Die verwendeten ILs sind farblos bis beige, sodass die Farbe des Elektrolyten größtenteils vom verwendeten Niob-Halogenid abhängt. Am Beispiel der beiden unterschiedlichen Chargen [BMP][OTf] (optisch kein Unterschied der reinen IL zu erkennen) ist jedoch ein deutlicher Farbunterschied von dunkelgrün (1. Charge) zu gelb (2. Charge) zu sehen. Dies wird auf kleinste Mengen an Verunreinigungen in der IL durch z. B. Halogenid-Ionen zurückgeführt.

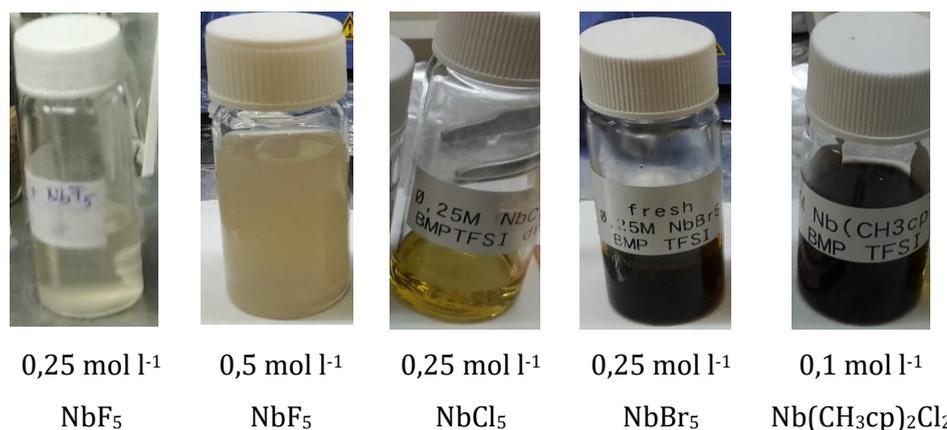


Abbildung 15: Elektrolyte mit verschiedenen Niob-Halogeniden in [BMP][TFSI]

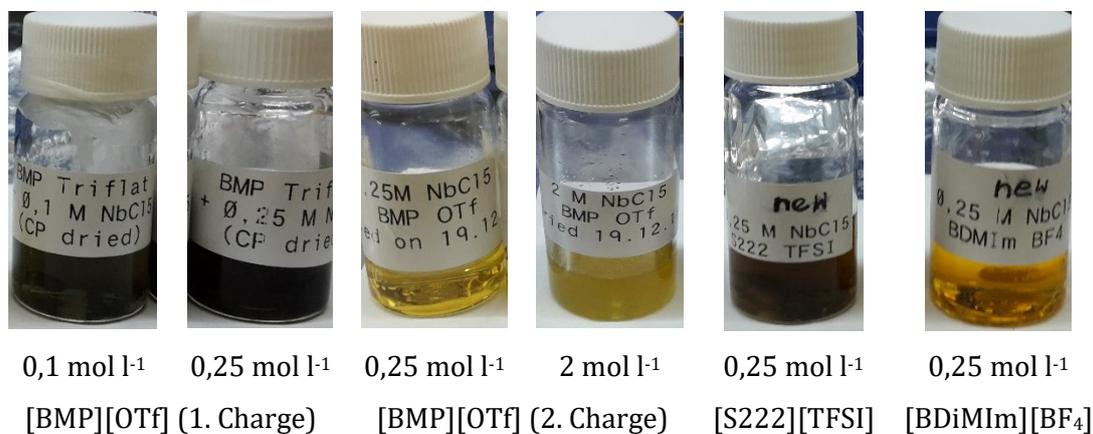


Abbildung 16: Elektrolyte mit NbCl₅ in verschiedenen ILs

Die Raman und FIR-Spektren der Niob-Elektrolyte NbF_5 in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ (s. *Abbildung 17*) und NbCl_5 in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ (s. *Abbildung 18*), deuten auf eine Interaktion beider Niob-Halogenide mit dem Anion der IL hin.

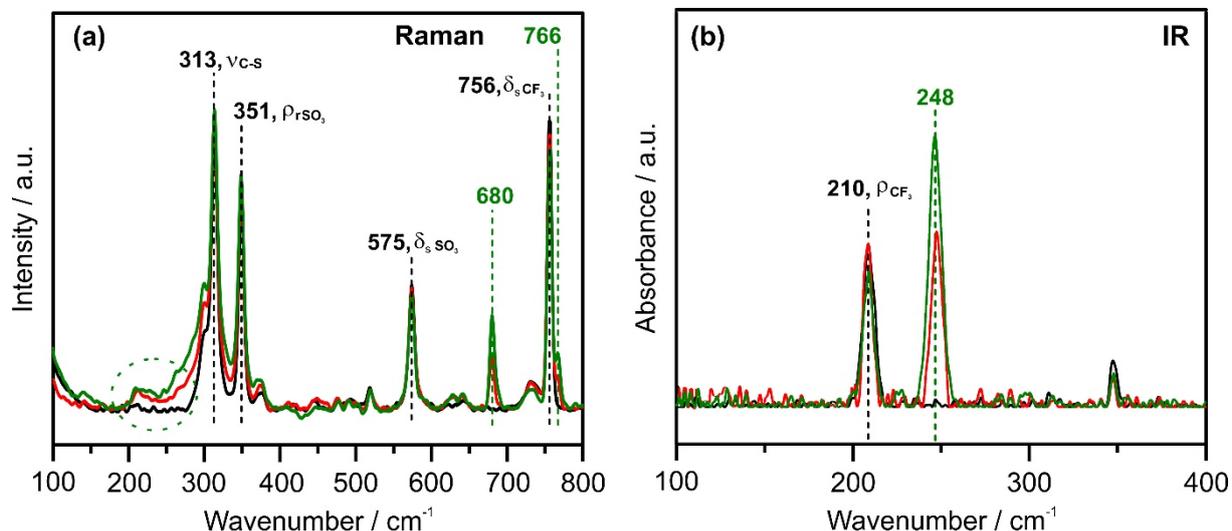


Abbildung 17: a) Raman und b) FIR-Spektren von $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ mit unterschiedlichen NbF_5 Konzentrationen: — ohne, — mit $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ und — mit $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ NbF_5

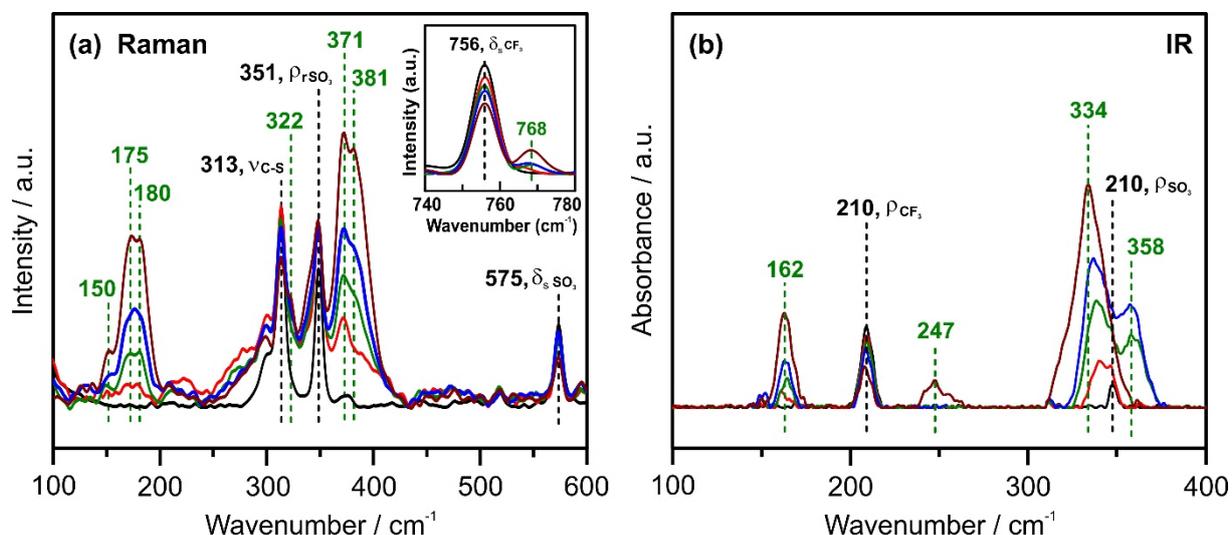


Abbildung 18: a) Raman und b) FIR-Spektren von $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ mit unterschiedlichen NbCl_5 Konzentrationen: — ohne, — mit $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, — mit $0,25 \text{ mol l}^{-1}$, — mit $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ und — mit 1 mol l^{-1} NbCl_5

Anhand der Aufspaltung des Peaks in den Raman-Spektren zwischen $740 - 780 \text{ cm}^{-1}$ in zwei separate Peaks (756 cm^{-1} und 766 cm^{-1}) ist eine Aussage bezüglich der Koordinationszahl des Niob-Halogenids mit $[\text{OTf}]^-$ nach Gleichung 33 möglich.

$$N = \frac{f_{\text{OTf}}(\text{koordiniert})}{x_{\text{mol}}(\text{Nb-Hal.})} = \frac{A_{\text{OTf}}(\text{koordiniert})}{A_{\text{OTf}}(\text{total})} * \frac{c_{\text{mol}}(\text{Nb-Hal.}) + c_{\text{mol}}(\text{IL})}{c_{\text{mol}}(\text{Nb-Hal.})} \quad \text{Gleichung 33}$$

N – Koordinationszahl, f_{OTf} – Anteil der koordinierten [OTf]-Anionen, x_{mol} – Molenbruch des Nb-Halogenids, A_{OTf} – integrale Raman-Intensität des koordinierten und gesamten [OTf]-Anions, c_{mol} – molare Konzentration des Nb-Halogenids und der IL

Bei einer Konzentration des Niob-Halogenids von $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ ergibt sich eine durchschnittliche Koordinationszahl des [OTf]-Anions mit NbF_5 von $1,0 \pm 0,2$ und $2,0 \pm 0,2$ für NbCl_5 . Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den IR-Spektren (s. Anhang A, Abbildung 53 und Abbildung 54) ergibt sich für das NbF_5 lediglich eine Addition des [OTf]-Anions, während mit NbCl_5 ein Anionenaustausch von einem Cl^- durch zwei [OTf] $^-$, stattfindet. Die elektroaktive Spezies liegt als anionischer Komplex vor, für NbF_5 als $[\text{NbF}_5(\text{OTf})]^-$ und $[\text{NbF}_6(\text{OTf})]^{2-}$ (s. Abbildung 19 a) und für NbCl_5 als $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^-$ und $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^{2-}$ (s. Abbildung 19 b).

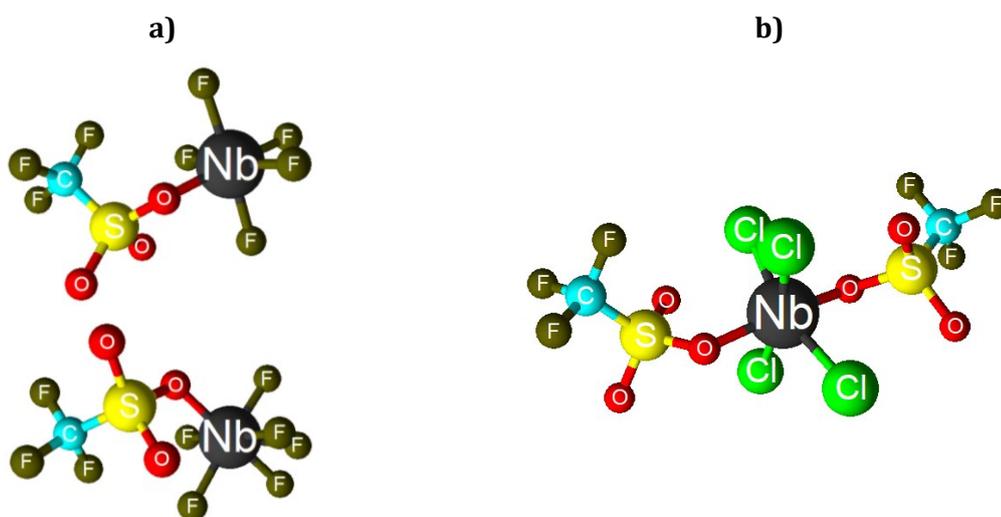


Abbildung 19: Elektroaktive Niob-Spezies basierend auf Raman- und IR-Spektren a) in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ und b) in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$

In dem chloridischen Komplex ist das Niob als Metallzentrum sowohl in der fünften als auch in der vierten Oxidationsstufe stabil, sodass sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den Komplexen $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^-$ und $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^{2-}$ ergibt.

Ähnliches wurde im System $x [\text{BMP}]\text{Cl}/(1-x) \text{ NbCl}_5$ von BABUSHKINA ET AL. beobachtet [141]. Dass Niob in diesem Komplex auch in der vierten Oxidationsstufe vorliegt, ist vermutlich auf eine chemische Reaktion wie in Gleichung 13 zurückzuführen. Die aufgrund des Anionenaustausches freien Chlorid-Ionen reduzieren die Niob(V)-Spezies zu Niob(IV) und werden selbst zu Chlor oxidiert, was als Gas frei wird.

4.4 Elektrochemisches Verhalten der Niob-Elektrolyte

Neben dem Niob-Halogenid und der IL wird nachfolgend der Einfluss der Prozessparameter Temperatur und des Substrats auf das elektrochemische Verhalten der Niob-Elektrolyte diskutiert, um den geeignetsten Niob-Elektrolyten (IL und Niob-Halogenid) für die Abscheidung zu identifizieren.

Im Vergleich zu den reinen ILs (s. Abbildung 20, schwarze und graue Kurve) zeigen die Strom-Spannungsverläufe mit Niob-Halogeniden höhere Stromdichten und es bilden sich erkennbare Peaks (s. Abbildung 20, rote, orangene, blaue und grüne Kurve). Dies bedeutet, dass die gebildete Niob-Spezies im Elektrolyten elektrochemisch aktiv ist und von einer Änderung der Grenzflächenstruktur Elektrode/Elektrolyt auszugehen ist.

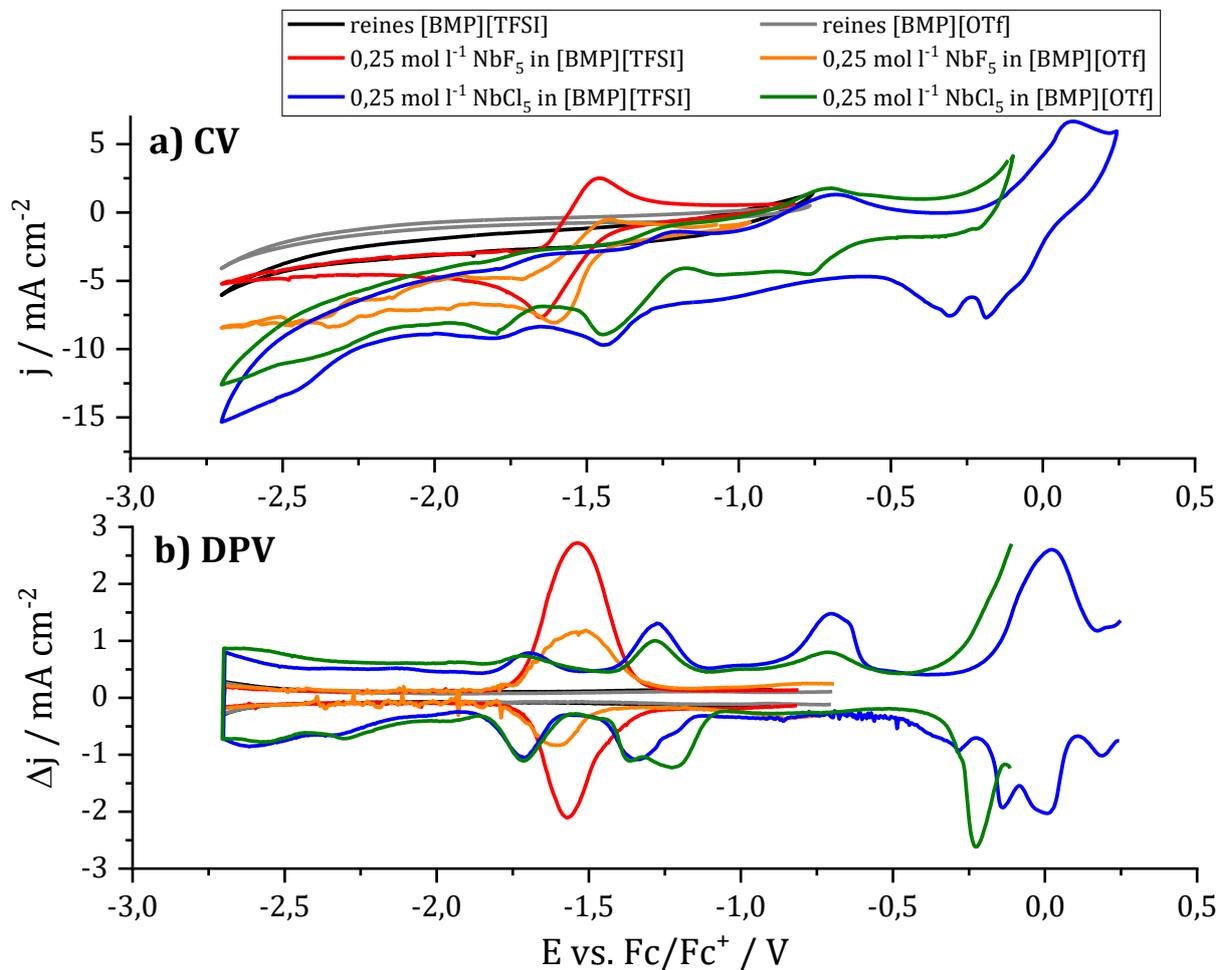


Abbildung 20: Screening verschiedener Niob-Elektrolyte bei 100°C an Kupfer von OCP in kathodische Richtung, a) CV mit 20 mV s^{-1} , b) DPV mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (entspricht $8,33 \text{ mV s}^{-1}$)

Ein erstes Screening der Niob-Elektrolyte zeigt signifikante Unterschiede in der Anzahl, Potentiallage und Stromdichte der Peaks. Während für die NbF₅ Elektrolyte lediglich ein Reduktionspeak zu sehen ist, zeigen sich für die NbCl₅ Elektrolyte fünf Peaks.

Auffällig ist vor allem, dass kaum anodische Peaks im Potentialrücklauf des CV (*s. Abbildung 20 a*) beobachtet werden und diese bezogen auf die kathodischen Ströme maximal 30% betragen. Mittels DPV (*s. Abbildung 20 b*) werden die kapazitiven Anteile des Stromes minimiert und es werden anodische Peaks detektiert, deren Stromdichten z. T. sogar höher sind als die der zugehörigen kathodischen Peaks.

Die fehlenden anodischen Ströme im CV könnten einerseits mit irreversiblen elektrochemischen Prozessen während des kathodischen Scans zusammenhängen oder andererseits durch die kapazitiven Anteile des Stroms begründet werden.

Um die kapazitiven Stromanteile abzuschätzen wurde aus dem Impedanzspektrum die Doppelschichtkapazität bestimmt (*Details und Ersatzschaltbild s. Anhang C*) und anschließend mit der Scanrate des CVs (0,02 V s⁻¹) multipliziert. Bei in Reihe geschalteten Kapazitäten ist die kleinste Kapazität¹⁶ mit 54,1 nF cm⁻² ausschlaggebend, womit sich ein kapazitiver Anteil an der Stromdichte mit 1,082 nA cm⁻² ergibt. Dies ist vernachlässigbar klein gegenüber der Gesamtstromdichte im Bereich von mA cm⁻². Durch die Besonderheiten der Grenzfläche Elektrode/IL hinsichtlich der zeitliche Varianz der Strukturierungsprozesse (*s. Kapitel 2.2.2*), sollten beide Kapazitäten gesondert betrachtet werden. Während die kleine Kapazität die schnellen Prozesse (Transport der Ionen an die Elektrode im Bereich von µs bis ms) abbildet, repräsentiert die hohe Kapazität (3,834 mF cm⁻²) die langsamen Prozesse (Ausrichtung und 2D-Orientierung bis zu 100 s). Für letztere ergibt sich ein Anteil an der kapazitiven Stromdichte von 0,077 mA cm⁻². Nach diesem Ansatz macht der kapazitive Anteil an der Gesamtstromdichte dennoch nur etwa 1% aus. Beim Vergleich der *j*- bzw. Δj -Werte aus dem CV bzw. DPV beträgt $\Delta j/j$ nur etwa 25%, wonach der kapazitive Stromanteil nicht vernachlässigbar ist. Entweder könnte das Modell für den Fit zur Bestimmung der Kapazitäten unvollkommen sein oder die Kapazität während der Umstrukturierung der Grenzfläche und deren zeitlicher Verlauf ist anders zu berücksichtigen.

Die DPV-Methode zeigt grundsätzlich eine bessere Auflösung der FARADAY'schen Prozesse in IL-basierten Elektrolyten und wird nachfolgend bevorzugt für die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der Niob-Elektrolyte genutzt.

¹⁶ $C_{\text{ges}} = (C1 \times C2) / (C1 + C2)$

Einfluss der Temperatur

Ähnlich wie die meisten Flüssigkeiten, lässt sich auch für ILs eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η (s. Tabelle 6) gemäß *ARRHENIUS* (s. Gleichung 34) oder *VOGEL-FULCHER-TAMMANN* (s. Gleichung 35) beobachten [26,177,178]. Die Ladungsträrgeschwindigkeit für eine bestimmte Ionensorte steigt demzufolge mit abnehmender Viskosität des Elektrolyten.

Tabelle 6: Viskosität von [BMP][OTf] in Abhängigkeit von der Temperatur bei 101,325 kPa [55]

Temperatur / K	Viskosität / Pa s
293	0,2217 ± 0,0069
353	0,0210 ± 0,0005
373	0,0130 ± 0,0003

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 34}$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_{VF}}\right) \quad \text{Gleichung 35}$$

η_0 – materialspezifische Viskositätskonstante, E_η – Aktivierungsenergie für viskoses Fließen, B – Materialkonstante der *VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung*, T_{VF} – *VOGEL-FULCHER-Temperatur* (idealerweise Glasübergangstemperatur, aber typisch 50 K unterhalb der Glasübergangstemperatur)

Auch für die Niob-Elektrolyte sind mit zunehmender Temperatur höhere Stromdichten aufgrund erhöhter Mobilität der Ladungsträger erkennbar (s. *Abbildung 21*). Grundsätzlich zeigen alle drei DPV-Kurven einen ähnlichen Verlauf. Allerdings sind bei RT die Ströme so gering, dass die Peaks sich kaum vom Untergrund abheben, während bei erhöhten Temperaturen Peaks mit Stromdichten von ca. 0,6 mA cm⁻¹ (für 80°C) und ca. 1 mA cm⁻¹ (für 100°C) beobachtet werden. Der erhöhte Untergrund wird durch die zeitliche Varianz der Umstrukturierungsprozesse an der Grenzfläche Elektrode/IL während elektrischer Polarisation begründet (s. *Abbildung 3*). Die 2D-Ausrichtung der Ionen an der Grenzfläche dauert bis zu 100 s, weshalb die Pulsbreite des DPV mit 100 ms zu klein ist, um die Gesamtheit der kapazitiven Stromanteile zu eliminieren. Durch höhere Pulsbreiten könnte der Untergrund reduziert werden, dieser Ansatz wurde aber im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht.

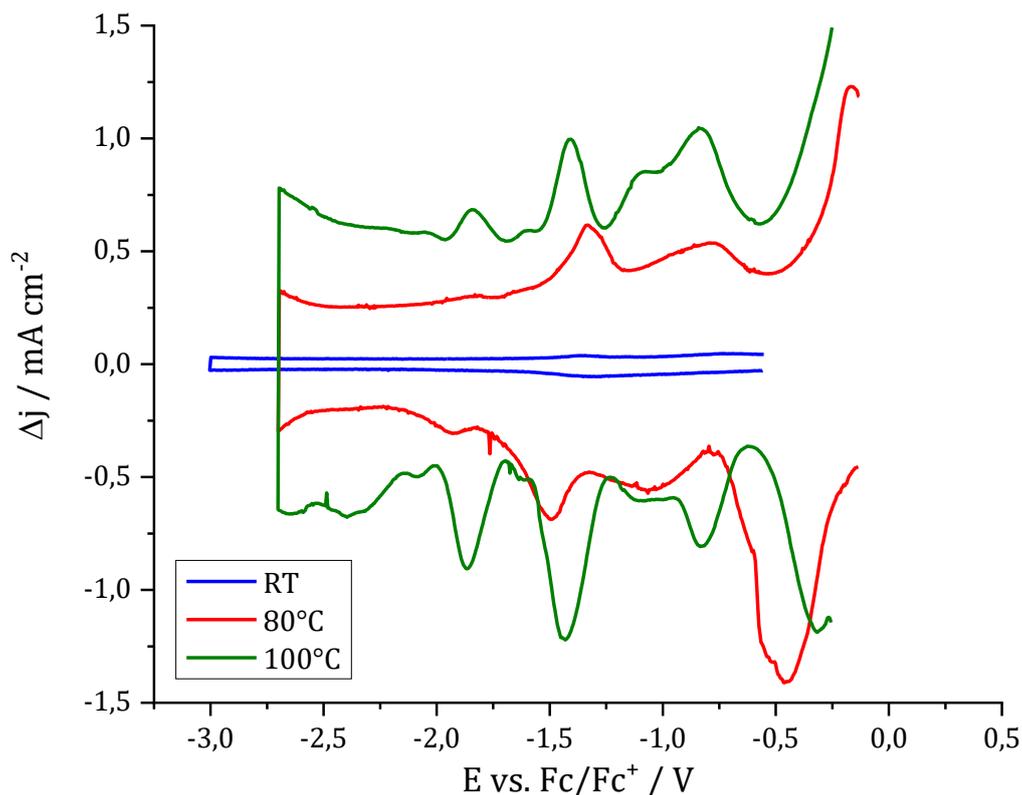


Abbildung 21: DPV für verschiedenen Temperaturen von $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ an Kupfer mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$

Einfluss der IL

Die Art der Anionen und Kationen sowie ihre gegenseitige Wechselwirkung bestimmt die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs, wie z. B. Schmelztemperatur, Viskosität, Leitfähigkeit (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten ILs ^[179-182]

IL	Schmelztemperatur / °C	Viskosität / Pa s	Leitfähigkeit / S m ⁻¹
[BMP][TFSI]	-18	0,094 (20°C)	0,212 (20°C)
[BMP][OTf]	<25	0,148 (25°C)	0,185 (24°C)
[S222][TFSI]	-35	0,039 (20°C)	0,5116 (25°C)
[BDiMI][BF ₄]	36	0,172 (45°C)	0,216 (45°C)

Der größte Unterschied beim Vergleich der ILs mit NbCl_5 (s. Abbildung 22) ist die Höhe der Stromdichten. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Viskositäten. [S222][TFSI] weist eine weniger als halb so große Viskosität verglichen mit den anderen verwendeten ILs auf, sodass es

mit Abstand die größten Stromdichten zeigt. Allerdings besitzt [S222][TFSI] auch eine geringere elektrochemische Stabilität (*s. Kapitel 4.2*). Das Kation beginnt sich bereits ab -2 V vs. Fc/Fc⁺ zu zersetzen, weshalb der Messbereich geringer als bei den anderen ILs gewählt wurde. Aufgrund der notwendigen kathodischen Potentiale für die Niob-Abscheidung von < -2 V vs. Fc/Fc⁺ wurde diese IL nicht detaillierter untersucht.

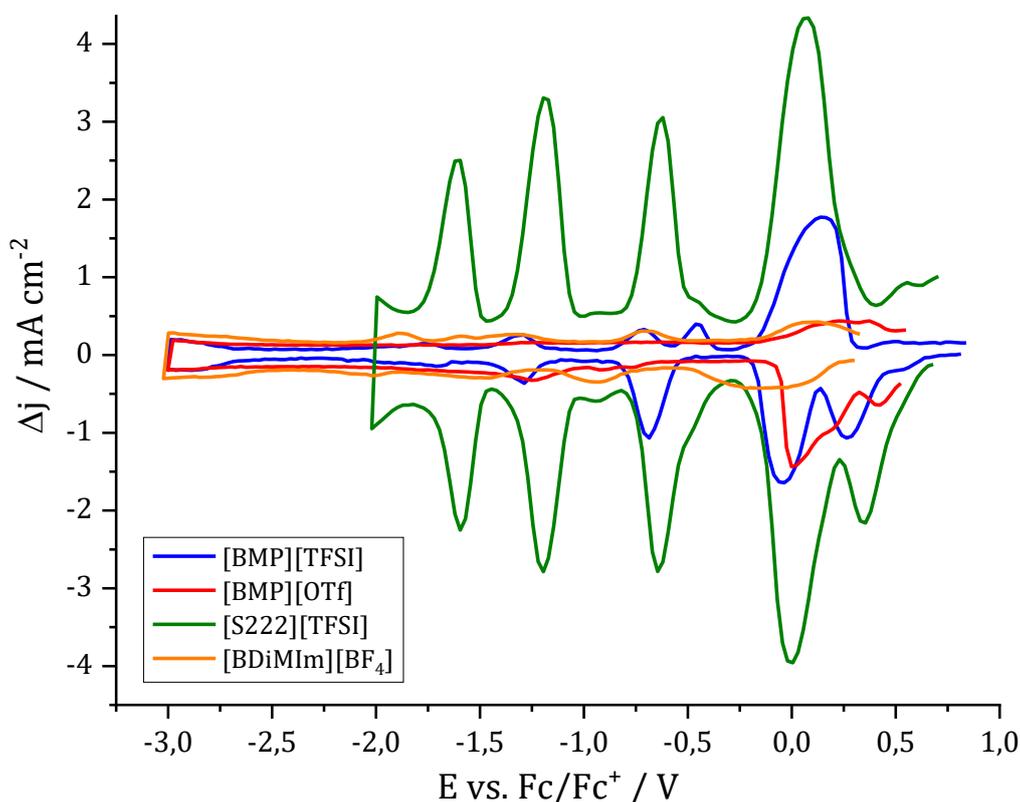


Abbildung 22: DPV mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in verschiedenen ILs bei RT an Niob mit $P_H = 55 \text{ mV}$, $S_H = -25 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$

Die Anzahl und Lage der Peaks sind nicht allein durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs zu erklären. Für die ILs [BMP][TFSI], [BMP][OTf] und [S222][TFSI] kann ein ähnlicher Verlauf mit jeweils drei Reduktionspeaks im Bereich vom OCP bis ca. -0,2 V vs. Fc/Fc⁺ beobachtet werden, was auf vergleichbare Adsorptionsvorgängen der IL an der Elektrodenoberfläche zu Beginn der Niob-Reduktion hindeutet. Bei kathodischeren Potentialen sind aber Unterschiede erkennbar, die wahrscheinlich mit einer bevorzugten Adsorption der Kationen und deren unterschiedliche Polarisierbarkeit und Ausrichtung an der Phasengrenze zusammenhängen. Diese Vermutung wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht, da die hierfür erforderliche SEIRAS Methode nicht verfügbar war und aus Zeitgründen keine elektrochemischen *in-situ* Messungen mit AFM durchgeführt werden konnten.

Die IL [BDiMIm][BF₄] hingegen zeigt über den gesamten Potentialbereich sehr geringe Stromdichten und keine Gemeinsamkeiten mit den anderen ILs. Ursache hierfür ist die sehr hohe Viskosität und der dadurch langsame Transport der Ladungsträger, weshalb auch diese IL für die anschließenden Abscheideexperimente nicht detaillierter betrachtet wurde.

Einfluss des Niob-Halogenids

Die untersuchten Niob-Halogenide zeigen bedeutende Unterschiede im elektrochemischen Verhalten (s. Abbildung 23).

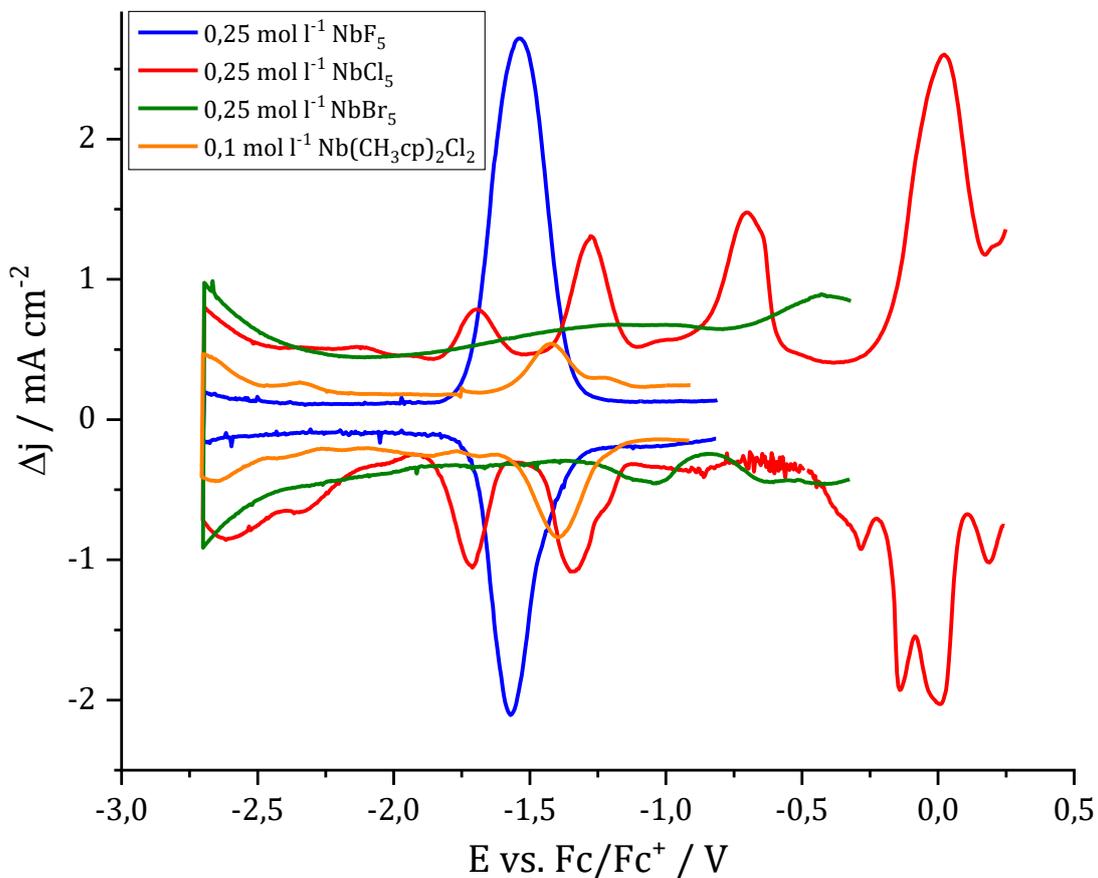


Abbildung 23: DPV mit verschiedenen Nb-Halogeniden in [BMP][TFSI] bei 100°C an Kupfer mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (1. Zyklus)

Es ändern sich nicht nur die Anzahl und Lage der Peaks, sondern auch die Lage des OCPs. Beim Vergleich der vier Niob-Halogenide zeigt NbCl₅ nicht nur das positivste OCP, sondern auch die meisten und ausgeprägtesten Peaks im DPV. Dies wird zum einen auf die Chemie der Chloro-Komplexe zurückgeführt, denn für die rein chloridischen Systeme sind die Niob-Spezies in verschiedenen Oxidationszuständen (+3, +4 und +5) stabil [23]. Zudem sind für Niob-Spezies

sowohl Kom- als auch Disproportionierungsreaktionen bekannt, die die genaue Analyse des Reduktionsmechanismus komplizierter machen, da verschiedene Spezies im Elektrolyten nebeneinander vorliegen können und sich diese zudem durch chemische Reaktionen ineinander überführen lassen (s. Kapitel 2.3). Zum anderen ist die unterschiedliche Komplexierung als weitere Ursache für die erhöhte Peakanzahl der elektroaktiven Niob-Spezies zu nennen. Aus spektroskopischen Untersuchungen von [BMP][OTf] ist bekannt, dass im Fall von NbCl₅ ein Ligandenaustausch von Cl⁻ durch zwei [OTf]⁻ stattfindet, wohingegen mit NbF₅ lediglich eine Addition des [OTf]⁻ erfolgt (s. Kapitel 4.3). Für die IL [BMP][TFSI] wird ein ähnliches Komplexierungsverhalten von NbCl₅ vermutet, wurde aber im Rahmen der Arbeit nicht gemessen. Grundsätzlich könnte sich durch den Ligandenaustausch ein verbesserter Transport der elektroaktiven Niob-Spezies zur Grenzfläche Elektrode/IL und demzufolge eine stärkere Interaktion ergeben.

Für NbBr₅ und Nb(CH₃cp)₂Cl₂ zeigen sich nur einzelne Peaks, die z. T. weniger stark ausgeprägt sind und für NbF₅ wird sogar nur ein signifikanter Peak beobachtet. Aus der elektrochemischen Abscheidung von Niob aus Hochtemperatur-Salzschnmelzen und ILs (s. Kapitel 2.3) ist bekannt, dass für die Reduktion zum Niob mehrere Reduktionsschritte notwendig sind, um die fünf Elektronen zu übertragen. Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass bei den Elektrolyten bei denen nur ein Reduktionspeak vorliegt, eine vollständige Reduktion zum Nb⁰ stattfindet.

Als mögliche Ursache für eine geringere Peaksanzahl wird beschrieben, dass durch Bildung stabiler Subhalogenide die weitere Reduktion behindert wird oder der Oxidationszustand der Niob-Spezies durch Kontakt mit metallischen Niob reduziert werden kann (s. Gleichung 10) [11,14,18,23,24,96,106,107]. Letzteres wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ausführlich untersucht, allerdings haben die Experimente mit einer Niob-Anode, nicht zu einem anderen Verhalten im DPV geführt.

Einfluss des Substrates

Die Verwendung verschiedener Arbeitselektroden wirkt sich vor allem auf die Höhe der Peaks und das OCP aus (s. Abbildung 24). Während die OCPs für Niob und Gold-Elektroden bei positiven Potentialen von +0,5 V bzw. +0,75 V vs. Fc/Fc⁺ liegen, ist das OCP an der Kupfer-Elektrode mit -0,1 V deutlich negativer. Trotzdem wird die Lage der Reduktions- und Oxidationspeaks wenig von der Wahl des Substrates beeinflusst. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, um die Strom-Spannungskurven für die verschiedenen Messmethoden mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien sinnvoll miteinander zu vergleichen und den Reduktionsmechanismus zu analysieren.

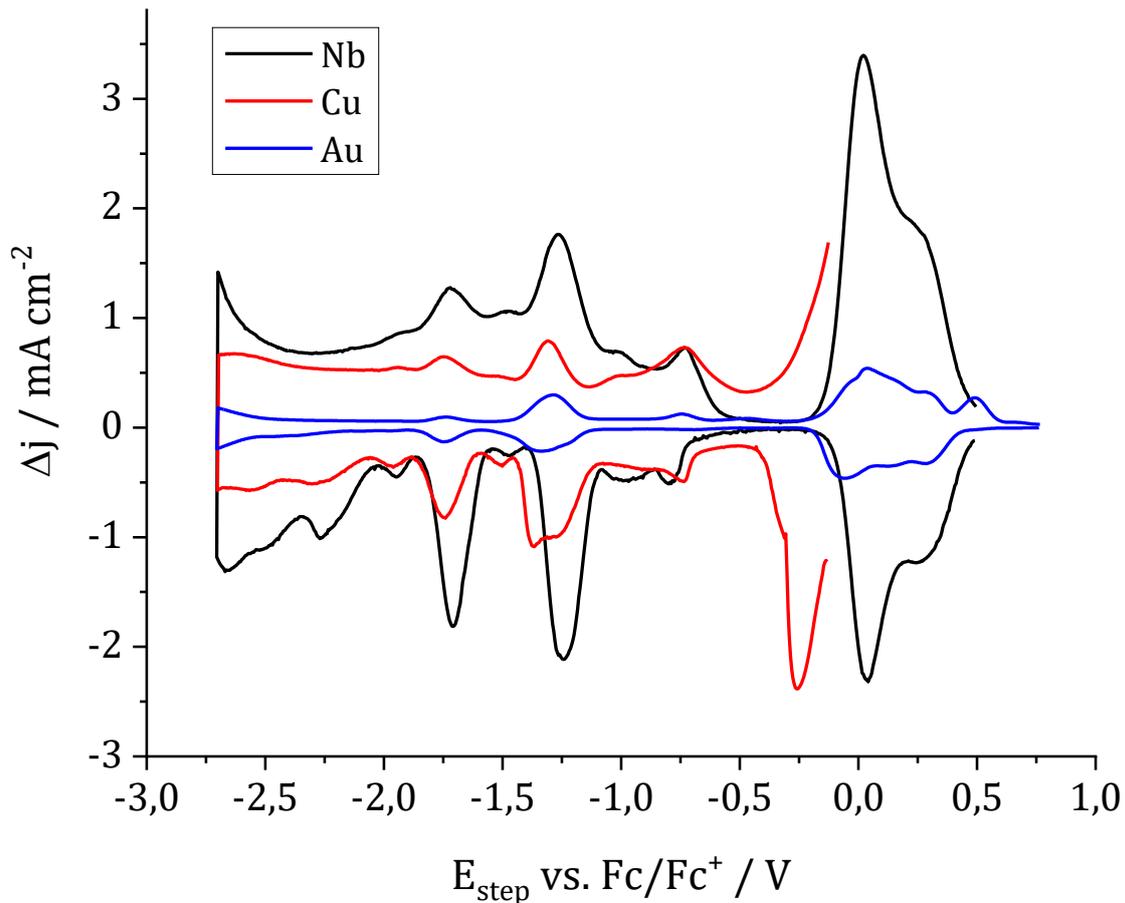


Abbildung 24: DPV an verschiedenen Substraten mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ bei 100°C mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (1. Zyklus)

4.5 Potentiostatische Abscheideversuche und Charakterisierung der Schichten

4.5.1 Voraussetzungen für eine erfolgreiche Schichtabscheidung

Zunächst erfolgten Experimente zur Abscheidung von Niob entsprechend der Veröffentlichung von GIRIDHAR ET AL. in dem System $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ [92]. Daraus konnte die Schichtabscheidung auf den Kupfersubstraten bei Temperaturen bis zu 150°C nicht reproduziert werden. Ursachen hierfür könnten einerseits störende Verunreinigungen der in dieser Arbeit verwendeten IL $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ sein oder die Temperatur muss auf 170°C erhöht werden.

Gleichzeitig wurde mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ ein ähnliches System untersucht, wobei auch aus diesem Elektrolyten zunächst keine Schichten bei 100°C erhalten werden konnten. Ein Grund hierfür war ein zu hoher Wassergehalt in den Elektrolyten. Durch eine vorgelagerte Trocknung der ILs und des Niob-Halogenids (s. Kapitel 3.2) konnte der Wassergehalt von über

1000 ppm auf etwa 300 ppm gesenkt werden, sodass dünne dunkle Abscheidungen aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in [BMP][OTf] erhalten werden konnten. Die Schichten lösten sich beim Herausziehen des Kupfersubstrates aus dem Elektrolyten von dem Substrat ab, was auf eine ungenügende Haftung zwischen Substrat und Schicht schließen lässt. Oft ist die Ursache bei ungenügender Schichthaftung eine fehlerhafte Vorbehandlung der Substrate. Aus diesem Grund erfolgte zusätzlich zur mechanisch-nasschemischen Vorbehandlung außerhalb der Handschuhbox ein weiterer Schleifprozess innerhalb der Handschuhbox. Dadurch konnte die Haftung deutlich gesteigert werden, sodass eine anschließende Schichtcharakterisierung möglich war. Demnach ist eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Schichtabscheidung bzw. -haftung, dass die Substratoberfläche frei von Wasserrückständen sein muss.

Bei RT und einer typischen Abscheidezeit von 30 – 120 min konnten aus keinem der untersuchten Elektrolytsysteme Schichten erhalten werden. Erst mit Erhöhung der Temperatur auf oberhalb von 80°C und der damit verbundenen höheren Mobilität der Ladungsträger (s. Kapitel 4.4, Einfluss der Temperatur) konnten nach zehn Minuten Schichten bei kathodischen Potentialen ab -2 V vs. Fc/Fc⁺ abgeschieden werden. Die während der kathodischen Polarisation übertragene Ladung führte für einige Elektrolytsysteme zur Schichtbildung (s. Tabelle 8), z. T. trug sie aber auch nur zur Umstrukturierung der Doppelschicht oder zur Zersetzung der IL bei. Im Fall einer ausbleibenden Schichtabscheidung sind wahrscheinlich bislang noch nicht die optimalen Arbeitsparameter (z. B. Temperatur, Potential, Dauer, Additivzugabe) für die entsprechenden Elektrolyte gefunden worden.

Folgende Voraussetzungen für eine erfolgreiche Abscheidung lassen sich aus den bisherigen Erkenntnissen ableiten:

- Gute Löslichkeit des Niob-Halogenids mit geeigneter Komplexierung
- Minimaler Gehalt an Wasser (< 1000 ppm) und anderen Verunreinigungen
- Erhöhte Abscheidetemperatur ($\geq 80^\circ\text{C}$) für höhere Mobilität der elektroaktiven Spezies

Tabelle 8: 60-minütige Abscheidung aus verschiedenen Elektrolytsystemen bei 100°C an Kupfer

Nb-Halogenid\IL	[BMP][TFSI]	[BMP][OTf]
NbF₅	keine Schicht	dünne Schicht *
NbCl₅	Schicht **	Schicht **
NbBr₅	Schicht **	Schicht **
Nb(CH₃cp)₂Cl₂	keine Schicht	keine Schicht

* Substrat nicht komplett bedeckt (Schicht wie bei Abbildung 26 a), Schichtdicke nicht gemessen

** Substrat komplett bedeckt (Schichten wie bei Abbildung 26 b und c), Schichtdicke z. T. gemessen

4.5.2 Morphologie und Zusammensetzung der Niob-basierten Schichten

REM und EDX

Unter den genannten Voraussetzungen einer erfolgreichen Schichtabscheidung (*s. Kapitel 4.5.1*) ist das Aussehen und die Zusammensetzung im Fall von erhaltenen Schichten grundsätzlich ähnlich. Die Schichten besitzen eine gräuliche bis schwarze Farbe, einen Fremdstoffgehalt von etwa 70 – 80 At.-% bzw. 40 – 50 Gew.-% und sie sind pulvrig bzw. rissig. Aufgrund der hohen Fremdstoffgehalte werden diese Schichten als Niob-basierte Schichten bezeichnet.

In Abhängigkeit vom verwendeten Anion des Niob-Halogenids (F⁻, Cl⁻ oder Br⁻) und der IL ([TFSI]⁻ oder [OTf]⁻) findet eine unterschiedliche Komplexierung der elektroaktiven Spezies statt (*s. Kapitel 4.3*), dennoch weisen alle Schichten einen hohen Anteil an Fremdelementen wie C, N, O, S und Halogeniden auf. Diese Verunreinigungen werden auf Rückstände des IL-Elektrolyten, einerseits in Form von Co-Abscheidung bzw. Einlagerung von Zersetzungsprodukten der IL und andererseits auf ungenügender Reinigung mit Isopropanol zurückgeführt. Die eingelagerten Zersetzungsprodukte führen zu inneren Spannungen, wodurch sich ein Rissnetzwerk ausbildet. Beim Spülen kann das Lösemittel eindringen und weitet die Risse auf. Dadurch entsteht eine schollenähnliche Oberfläche und führt z. T. zu einem Abplatzen der Schicht.

Die erhaltenen Schichten zeigen grundsätzlich eine ähnliche Zusammensetzung (*s. Abbildung 25*). Für [BMP][OTf] (*s. Abbildung 25, rechts*) wird gegenüber [BMP][TFSI] (*s. Abbildung 25, links*) ein höherer Kohlenstoffgehalt festgestellt. Der höhere Kupfergehalt des EDX Spektrums mit 0,25 mol l⁻¹ NbF₅ in [BMP][OTf] (*s. Abbildung 25, oben rechts*) ist dem Substrat zuzuordnen und bedeutet, dass die Schicht im Vergleich zu den anderen Niob-Halogeniden dünner ist. Mit 0,25 mol l⁻¹ NbBr₅ in beiden ILs (*s. Abbildung 25, unten*) werden große schollenähnliche Strukturen abgeschieden wohingegen unter Verwendung von 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in beiden ILs (*s. Abbildung 25, mittig*) feinere Strukturen und deutlich kompaktere Schichten erhalten werden.

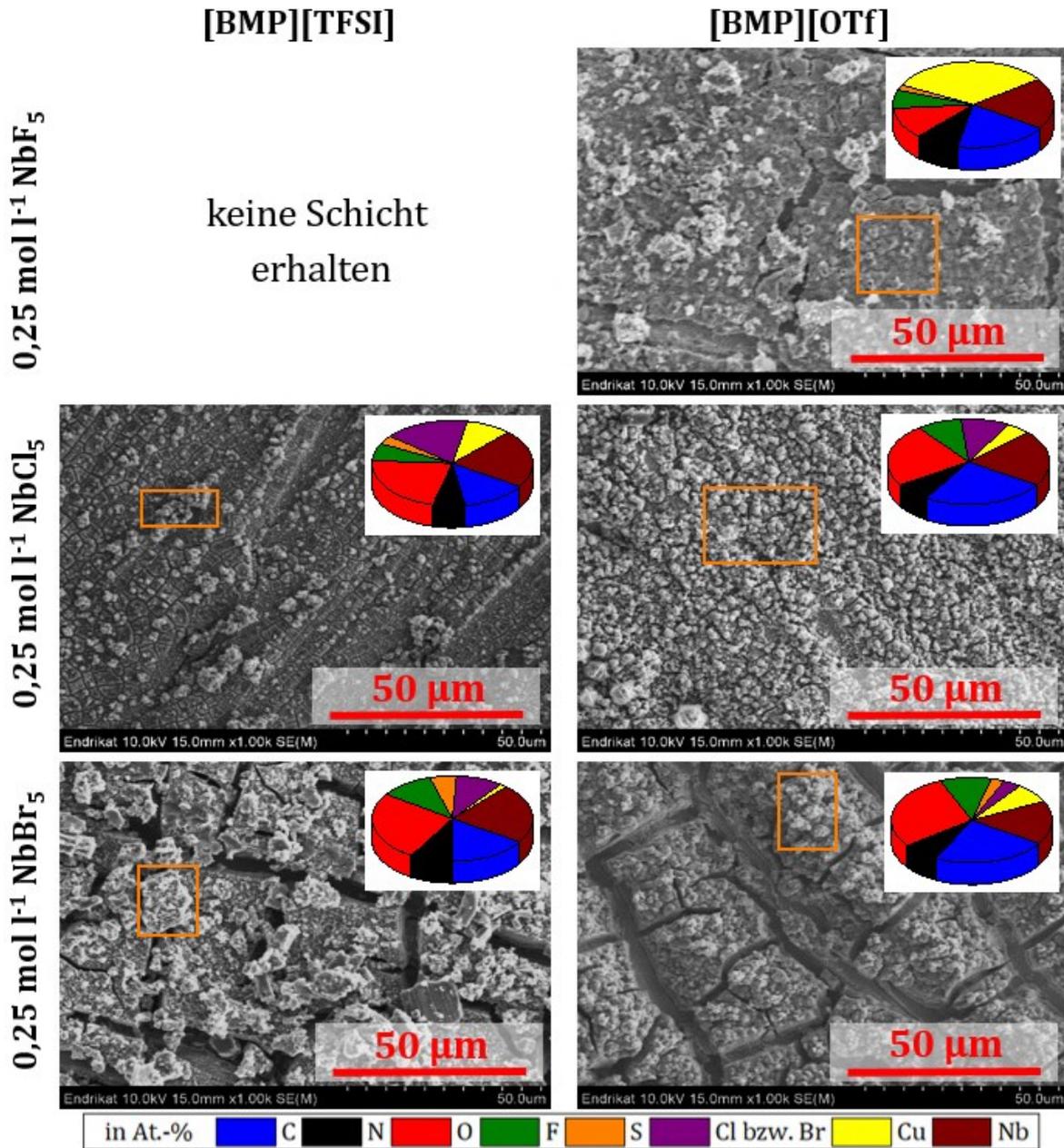


Abbildung 25: REM und EDX Niob-basierter Schichten aus verschiedenen Elektrolyten abgeschieden bei -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ bei 100°C für 30 min auf Kupfer

Die dickste und kompakteste Schicht wird aus dem 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] Elektrolyten bei 100°C und -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ erhalten, sodass für die weitere Schichtcharakterisierung (RFA, XRD und XPS) nur Schichten aus diesem System verwendet werden.

Auch die Abscheidedauer beeinflusst die Schichteigenschaften, insbesondere die Dicke der Schichten. Während die Schichten für eine geringe Abscheidedauer von nur 10 min sehr dünn (~100 nm) und inhomogen sind (s. Abbildung 26 a), führt eine verlängerte Abscheidedauer zu deutlich dickeren und optisch auch homogeneren Schichten (s. Abbildung 26 b und c).

Die Schichtdickenmessungen mit RFA sollten nur die Tendenz aufzeigen. Niob-basierte Schichten mit deutlich abweichender Zusammensetzung können nicht sinnvoll verglichen werden, da leichte Elemente wie z. B. C, O und N mit dieser Methode nicht erfasst werden können. Deshalb werden nur Schichten aus dem gleichen Elektrolytsystem, aber für unterschiedliche Abscheidezeiten verglichen, da deren Zusammensetzung ähnlich ist.

Die Ergebnisse der RFA zeigen, dass eine inhomogene Schichtdickenverteilung vorliegt (s. *Abbildung 26 unten*). Gemäß der primären Stromdichteverteilung sollten die Randbereiche des Substrates eine höhere Schichtdicke aufweisen und entsprechend des *FARADAY'schen* Gesetzes längere Abscheidezeiten zu dickeren Schichten führen. Im Vergleich zur Abscheidung nach 1 h können nach 30 minütigen Abscheidung (s. *Abbildung 26 b*) höhere mittlere Schichtdicken mit bis zu 820 nm in der Mitte des Substrates erzielt werden. Die Schichtdickenverteilung für die Niob-basierten Schichten korreliert demnach weder mit der primären Stromdichteverteilung noch mit der Abscheidezeit, was auf einen konkurrierenden Prozess während der Abscheidung hindeutet (z. B. IL-Zersetzung). Da die Schichten pulvrig sind und sowohl während der Abscheidung als auch beim Spülen in Isopropanol sich ein Teil der Schicht in Isopropanol löst bzw. abgespült wird, ist als weitere Ursache die ungenügende Haftung zu nennen.

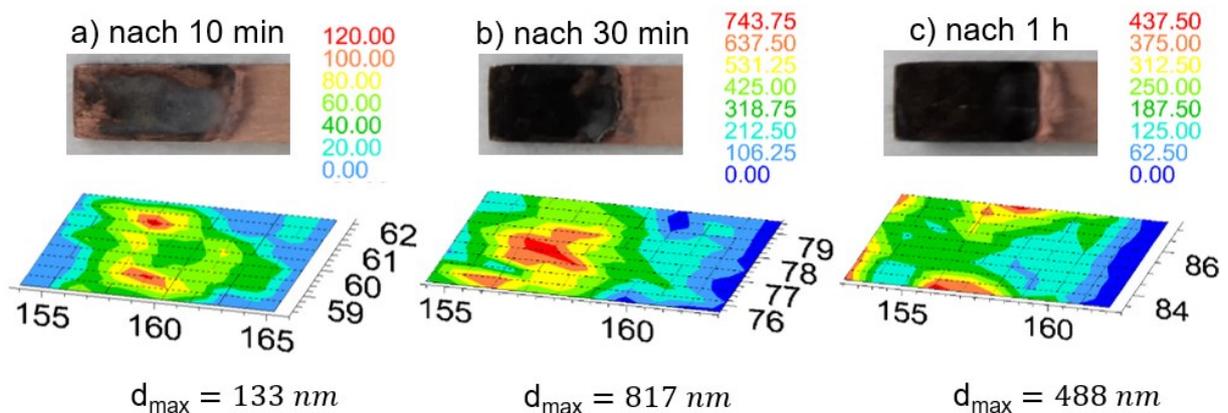


Abbildung 26: Niob-basierte Schichten mit zugehörigem RFA-Schichtdickenprofil abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ bei $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ und 100°C für a) 10 min, b) 30 min und c) 1 h

In den REM/EDX Untersuchungen wurden innerhalb einer Niob-basierten Schicht verschiedene Morphologien und Zusammensetzung beobachtet. Der Grund ist eine unterschiedliche Stromdichteverteilung in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe des Substrates. Mit zunehmender Eintauchtiefe nimmt aufgrund der Geometrie der CE die Stromdichte zu, wodurch am unteren Ende der Probe von einer höheren effektiven Stromdichte auszugehen ist.

In Abhängigkeit der Stromdichte sind vier wesentliche Morphologiebereiche erkennbar (s. *Abbildung 27*). Die Bereiche I und II am oberen Teil der Schicht sind schuppenähnlich und

haben entsprechend der EDX-Daten (s. *Abbildung 28*) einen erhöhten Kohlenstoff- und Chlorgehalt, aber wenig Niob (bis $7,0 \pm 0,3$ At.-%). Die höhere Stromdichte bewirkt zunächst die Ausbildung einer porösen und pulvrigen (Bereich III) und anschließend einer glatten, aber rissigen Morphologie (Bereich IV). In diesen beiden Bereichen (III und IV) wurde ein erhöhter Niob-Anteil (bis $27,4 \pm 0,5$ At.-%) und geringere Gehalte an Kohlenstoff und Chlor detektiert.

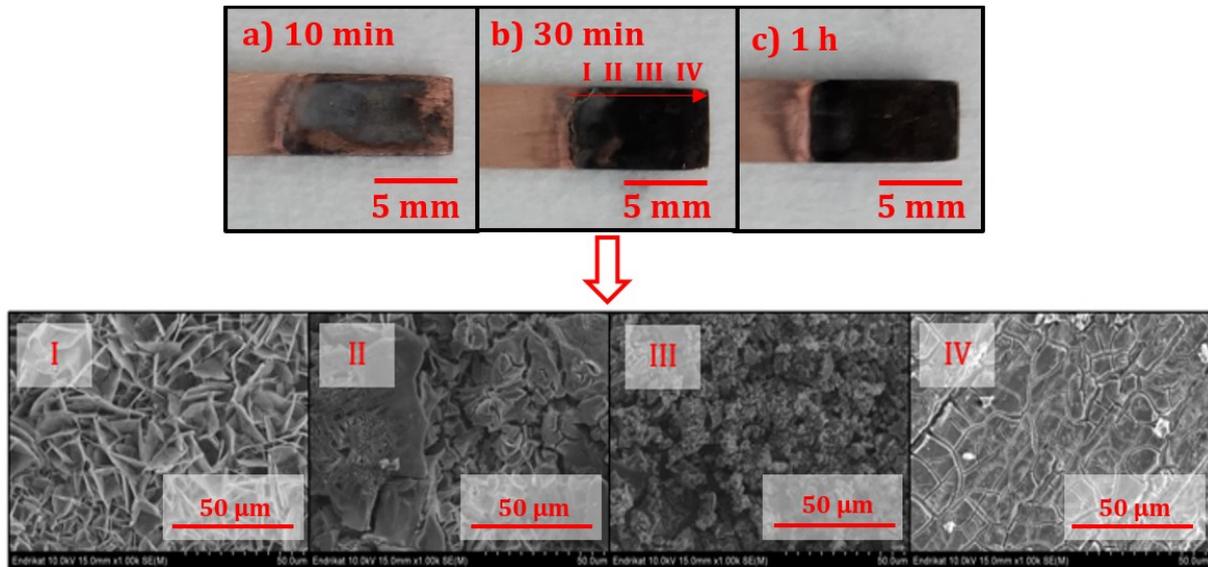


Abbildung 27: Morphologie der Niob-basierten Schicht abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ und 100°C nach 30 min vom oberen (I) zum unteren (IV) Teil der Schicht

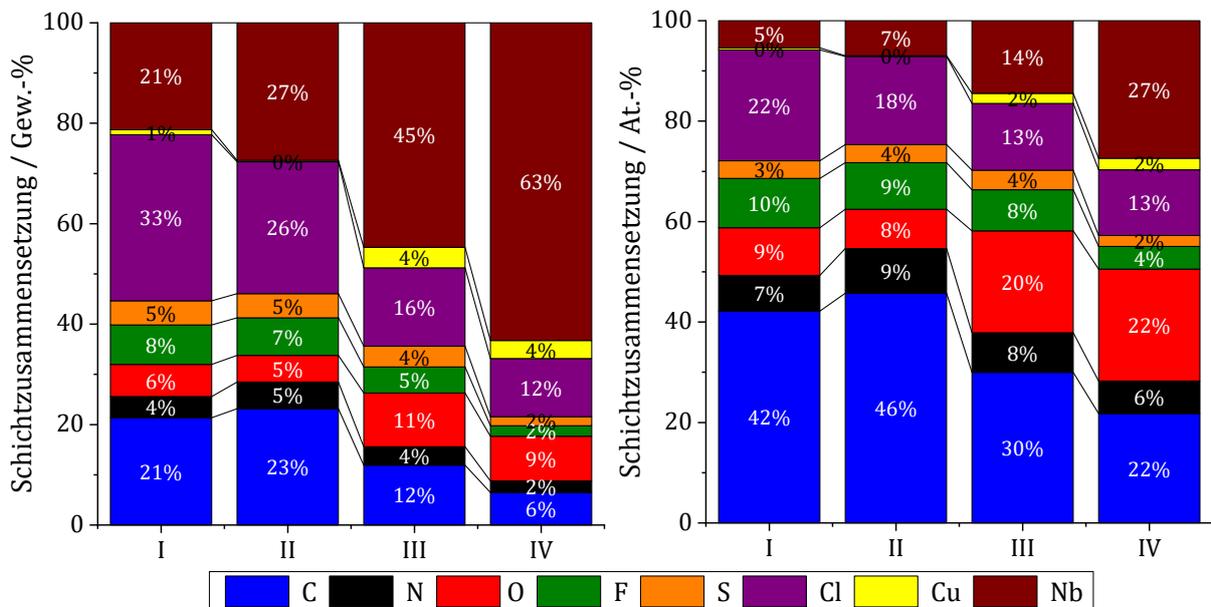


Abbildung 28: Zusammensetzung der Niob-basierten Schicht abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ und 100°C nach 30 min vom oberen (I) zum unteren (IV) Teil der Schicht, Gew.-% (links) und At.-% (rechts)

XRD und XPS

Mit EDX kann die Zusammensetzung der Schichten nicht hinreichend genau beschrieben werden. Metallisch reines Niob weist einen grauen metallischen Glanz auf. Die aus dem IL-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten sind jedoch dunkelgrau bis schwarz. Der hohe Anteil von ca. 80 At.-% an Fremdelementen (C, N, O, F, S und Cl) in den Schichten könnte eine mögliche Ursache hierfür sein. Es sind zahlreiche graue/schwarze Niob-Verbindungen in Kombination mit den enthaltenen Fremdelementen bekannt, in denen das Niob in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann, sodass sich ein breites Spektrum an möglichen Niob-Phasen ergibt. Unter anderem könnte in den Schichten NbC, NbO, NbO₂, NbS₂ oder Nb₆Cl₁₄ vorliegen.

Keine der möglichen kristallinen Niob-Phasen konnte mittels XRD, auch nicht im streifenden Einfall, detektiert werden. Lediglich der Kupferreflex vom Substrat ist zu sehen. Aufgrund fehlender Beugungspeaks in den Diffraktogrammen sind die Niob-basierten Schichten als röntgenamorph einzustufen, was vermutlich durch den hohen Fremdstoffgehalt bedingt ist.

Für eine weitere Aufklärung der Zusammensetzung und speziell der Bindungsverhältnisse wurde das XPS-Spektrum (*s. Anhang A, Abbildung 55*) gemessen. Die elementspezifischen XPS-Detailspektren (*s. Anhang A, Abbildung 56*) sind F, O, N, C, Nb, Cl und S zuzuordnen und entsprechen damit den Elementen, die mit EDX identifiziert wurden. Die Intensität der Peaks ist proportional zur Häufigkeit des Elements, sodass für die Auswertung des Elementgehalts die integrale Fläche unter den Peaks ausgewertet wurde (*s. Tabelle 9*).

Am Beispiel des Detailspektrums für Niob 3d (*s. Abbildung 29*) wird deutlich, dass für die eigentlichen Messdaten (schwarze Punkte) ein Peakfit (rote Kurve) zur Kalkulation genutzt wird, der sich aus einem Duplet von Nb 3d_{5/2} und Nb 3d_{3/2} und mehreren darunterliegenden Einzelpeaks zusammensetzt.

Die Schicht enthält kein metallisches Nb⁰, da der zugehörige Peak bei 202 eV fehlt. Allerdings geht Niob mit Sauerstoff und Kohlenstoff verschiedene Verbindungen ein und liegt dabei in unterschiedlichen Oxidationszuständen vor. Der intensivitätsreichste Peak des Nb 3d Spektrums liegt bei etwa 204,2 eV (d_{5/2}) und 207 eV (d_{3/2}) und kann verschiedenen Niob-Phasen, u. a. NbO, NbC und NbC_{1-x}O_x zugeordnet werden [183-185]. Eine eindeutige Zuordnung der Verbindungen ist aufgrund der Überlagerung der Bindungsenergien mit einer Messtoleranz von etwa 1 eV nicht möglich. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass NbC gemeinsam mit Spuren von NbO vorliegt bzw. eine gemischte Oxocarbide-Phase NbC_{1-x}O_x (mit x ≤ 0,2) in der Schicht vorhanden ist, denn nach einer Sputterzeit von 30 min sollte die an der Oberfläche gebundene Kohlenstoff-Spezies entfernt worden sein und dennoch können mehr als 45 At.-% Kohlenstoff im C 1s Detailspektrum festgestellt werden. Die integrale Fläche unter dem C 1s und Nb 3d Peaks ermöglicht eine Abschätzung des NbC-Phasenanteils von etwa 12 -13 At.-% (*s. Tabelle 9*).

Die restlichen 16 – 17 At.-% Niob sind wahrscheinlich NbO_2 mit Bindungsenergien bei 205 eV ($d_{5/2}$) und 207,7 eV ($d_{3/2}$) [183,186] und Nb_2O_5 mit vier Peaks bei 206,5, 207,8, 209,3 und 210,6 eV zuzuordnen [187]. Dabei stimmt der Anteil an Sauerstoff, der aus dem O 1s Detailspektrum bestimmt wurde, mit etwa 9 At.-% nicht mit dem restlichen Niob-Gehalt von 16 – 17 At.-% überein, sodass auch mit N, S oder F gemischte Nb_xO_y Phasen in der Schicht vorhanden sein könnten. Zudem sind Signale der IL zu finden, bei denen es sich wahrscheinlich um eingelagerte IL oder deren Zersetzungsprodukte handelt.

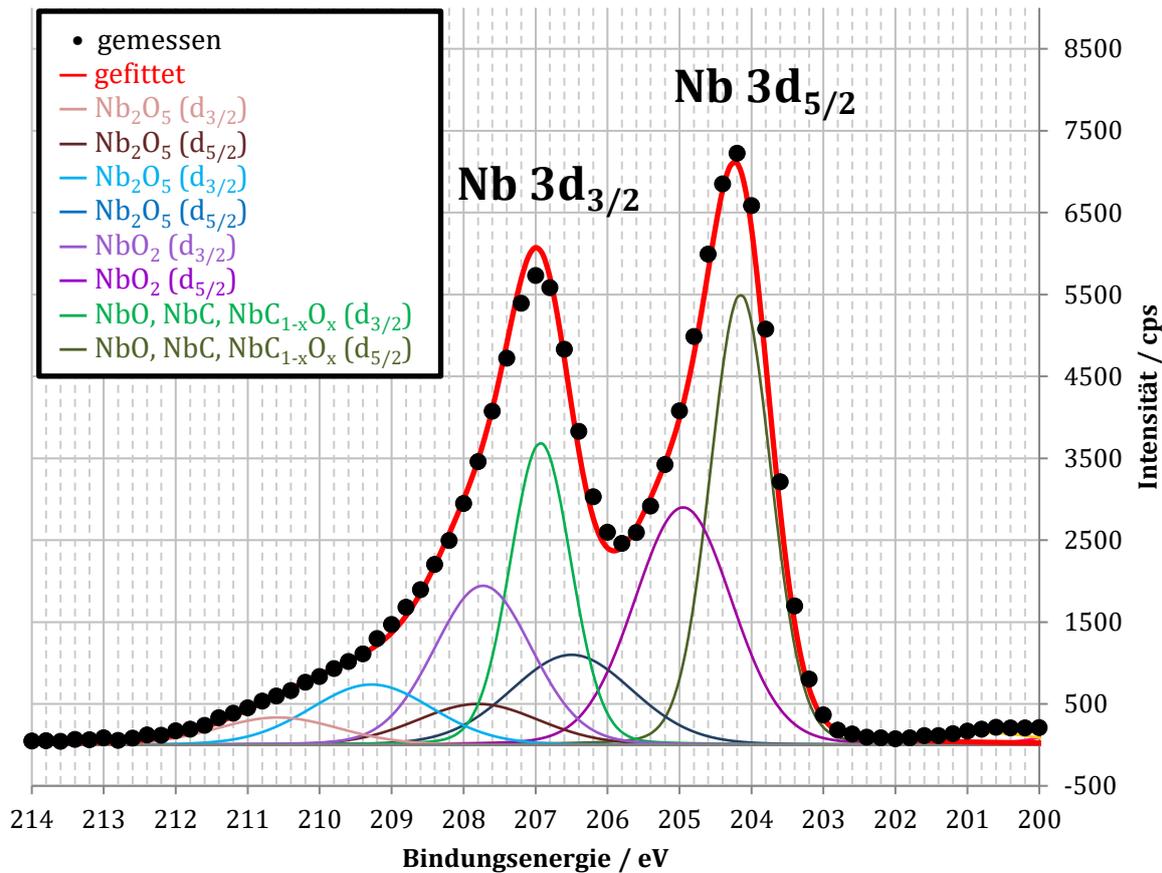


Abbildung 29: XPS-Detailspektrum für das Nb-3d-Orbital nach 30 min Sputtern (2 keV, 10^{-6} mbar) der Niob-basierten Schicht (abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C für 2 h und $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$)

Tabelle 9: Zusammensetzung (At.-%), Bindungsenergie (eV) und Oxidationszustände aus dem XPS-Spektrum der Niob-basierten Schicht nach 30 min Sputtern bei 2 keV und 10^{-6} mbar (abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C für 2 h und -2,5 V vs. Fc/Fc⁺)

F_1s	O_1s	N_1s	C_1s	Nb_3d	Cl_2p	S_2p
4,2 At.-%	9,1 At.-%	4,5 At.-%	48,4 At.-%	28,7 At.-%	3,2 At.-%	1,8 At.-%
685 eV	531 eV	398 eV	285 eV	204 eV	199 eV	162 eV
3,7%	7,6%	3,5%	29,4%	11,8%	3,2%	1,8%
F zu Nb	Nb _x O _y	N zu Nb	C-C/C-H	Nb(II)	Cl zu Nb	S zu Nb
689 eV	533 eV	400 eV	283 eV	205 eV		
0,5%	1,6%	0,9%	13,2%	10%		
IL	IL	IL	NbC	Nb(II)		
			287 eV	207 eV		
			5,9%	4,7%		
			C=O, -CN, -CS	Nb(IV)		
				208 eV		
				2,2%		
				Nb(V)		

Beim Vergleich der Zusammensetzung der Schichten mit den beiden verwendeten spektroskopischen Methode zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Konzentrationen von Nb, S, F und N (s. *Abbildung 30*). Die unterschiedlichen Konzentrationen der anderen Elemente sind durch die Informationstiefe der Messmethode bedingt. Während beim EDX Informationen aus tieferen Schichtbereichen, bis hin zum Kupfersubstrat, erhalten werden, ist die XPS eine sehr oberflächensensitive Methode und nur die obersten 2 – 3 nm der Schicht werden gemessen. Der unterschiedliche Sauerstoffgehalt kann einerseits dadurch begründet werden, dass für die EDX Messung die Probe kurz der Atmosphäre ausgesetzt war und beim XPS ein kompletter Ausschluss von Sauerstoff durch ein Schleusensystem gegeben war (s. *Kapitel 3.6*). Außerdem wurde die XPS Probe für insgesamt 30 min gesputtert, sodass sich ein Abtrag der Schicht von etwa 50 nm ergibt und die oberflächlichen Sauerstoffkontaminationen entfernt wurden. Eine Kontamination der Schicht durch Sauerstoffatome wäre trotzdem durch z. B. den Sauerstoff im Elektrolyten (Bestandteil der IL) oder in der Glovebox vorhandene Sauerstoffspuren während oder nach der Abscheidung denkbar. Demnach besteht der größte Unterschied im mehr als doppelt so großen Kohlenstoffgehalt gemessen mit XPS. EDX hat für leichte Elemente wie Kohlenstoff eine geringere Sensitivität und Zuverlässigkeit, wodurch sich die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte z. T. erklären. Außerdem ist die Zusammensetzung der Probe nicht als homogen anzusehen und die beiden Messmethoden besitzen unterschiedliche Messflecke, sodass sich lokale Unterschiede in der Zusammensetzung ergeben können.

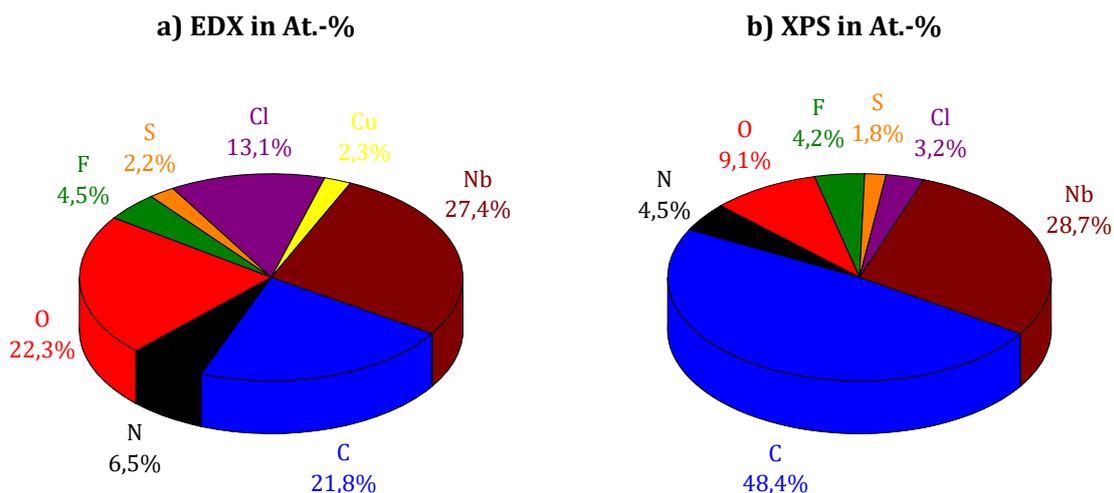


Abbildung 30: Zusammensetzung (At.-%) der Niob-basierten Schichten gemessen mit a) EDX und b) XPS, abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C und $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$

4.6 Analyse des Niob-Reduktionsmechanismus

Prinzipiell kann die Stromdichte sowohl durch den Stofftransport als auch durch den Ladungstransfer limitiert werden. Daher ist es für die Analyse des Niob-Reduktionsmechanismus zunächst wichtig, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren. Hierzu wurden CVs mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (s. Abbildung 31).

Aus den Diagnosekriterien für CVs bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten kann eine reine Diffusionskontrolle ausgeschlossen werden, da sich die Peakpotentiale mit zunehmender Geschwindigkeit in Vorschubrichtung verschieben [67,188].

Die Analyse des Reduktionsmechanismus wird dadurch erschwert, dass es sich um eine mehrstufige Reduktion mit fünf Reduktionspeaks (s. Abbildung 31, R1 – R5) handelt. Dabei ist die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Reduktionspeak unbekannt und in der Literatur umstritten (s. Kapitel 2.3). Im Potentialrücklauf ist zudem nur ein Oxidationspeak zu beobachten, wofür einerseits ein gehemmter Ladungsdurchtritt aber auch chemisch nachgelagerte Reaktionen verantwortlich sein können, deren Reaktionsprodukt elektrochemisch inaktiv ist. Um dieser Fragestellung nachzugehen wurde der Reduktionsmechanismus der Niob-Elektrolyte mit DPV, RRDE und EQCM nachfolgend genauer untersucht.

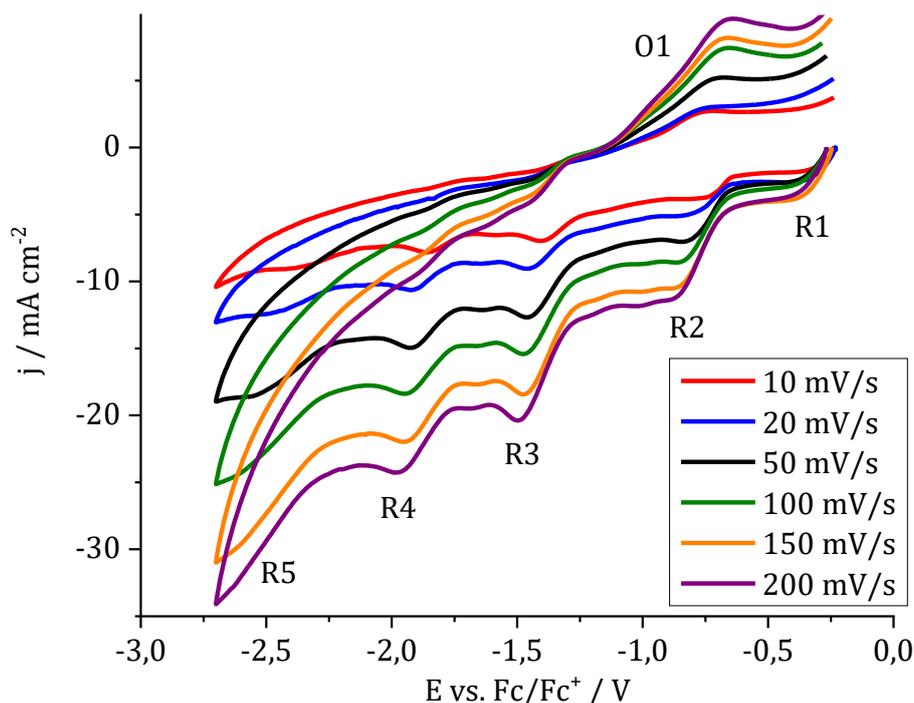


Abbildung 31: CV des $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten an Kupfer von OCP in kathodische Richtung bei 100°C (1. Zyklus)

4.6.1 Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Niob-Spezies

Diffusionskoeffizienten können unter der Voraussetzung einer reinen Diffusionskontrolle aus Potential-Sprung-Experimenten durch Anwendung der *COTTRELL*-Gleichung ermittelt werden. Im Fall der Niob-Reduktion ist jedoch von einer zusätzlichen Durchtrittslimitierung auszugehen (s. Kapitel 4.6). Aufgrund des mehrstufigen Reduktionsmechanismus kann die Verschiebung der Peakpotentiale mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit aber auch durch die verschiedenen elektroaktiven Niob-Spezies bedingt sein, sodass eine Durchtrittslimitierung nicht explizit bewiesen ist. Um dennoch den Einfluss einer möglichen Durchtrittslimitierung zu minimieren, wurden die Sprung-Experimente bei den DPV-Peak-Potentialen durchgeführt, da dort der *FARADAY'sche* Strom und demnach der Ladungsdurchtritt maximal ist.

Die aus den Sprung-Experimenten ermittelten Werte sind ein Produkt aus D und z^2 , weil die Anzahl übertragener Elektronen für die einzelnen Schritte unbekannt ist. Für einen Vergleich der reinen Diffusionskoeffizienten muss die Randbedingung gelten, dass für alle betrachteten Elektrolytsysteme die gleiche Anzahl Elektronen übertragen wird. Dies ist aus elektrochemischer Sicht nicht zu erwarten. Um die Elektrolytsysteme dennoch zu vergleichen, erfolgt die Auswertung der *COTTRELL*-Gleichung (s. Gleichung 36) mit dem Produkt aus $D z^2$, was nur als Näherung angesehen werden kann.

$$i = \frac{zFA\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} * c \rightarrow D * z^2 = \left(\frac{i * t^{\frac{1}{2}} * \pi^{\frac{1}{2}}}{FAc} \right)^2 \quad \text{Gleichung 36}$$

Während bei RT die Werte von $D z^2$ von $1,6 \times 10^{-13}$ bis $5,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ variieren, steigen die Werte bei 100°C aufgrund der sinkenden Viskosität und folglich höheren Mobilität der elektroaktiven Spezies um etwa zwei Größenordnungen auf $2,4 \times 10^{-12}$ bis $2,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (s. Abbildung 32, a und b). Wird die *ARRHENIUS*-Gleichung (s. Gleichung 37) für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zugrunde gelegt, so können Aktivierungsenergien (E_A) für die Niob-Elektrolyte mit 33 bis 95 kJ mol^{-1} abgeschätzt werden. Diffusionskoeffizienten aus Literaturdaten verschiedener ILs und die daraus berechneten Aktivierungsenergien liegen mit 24 bis 61 kJ mol^{-1} in einer ähnlichen Größenordnung [189-191].

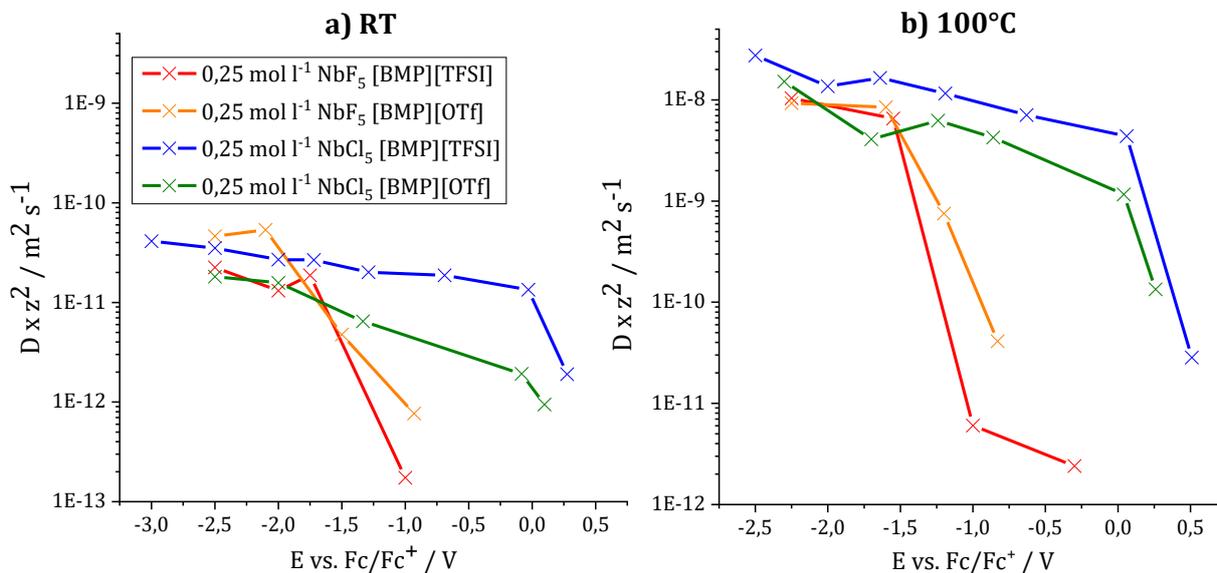


Abbildung 32: Produkt aus D und z^2 für verschiedene Niob-Elektrolyte bei a) RT und b) 100°C aus potentiostatischen Messungen an Niob bei den Peakpotentialen des DPV

$$D = D_0 * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Gleichung 37}$$

Außerdem fällt auf, dass die $D z^2$ Werte mit zunehmender Polarisation der Elektrode für alle betrachteten Elektrolytsysteme, bei RT um ein bis zwei Größenordnungen und bei 100°C um zwei bis vier Größenordnungen, ansteigen. Denkbar wäre, dass mit zunehmender kathodischer Polarisation der anionische Niob-Komplex zunehmend zerfällt und bedingt durch die höhere Beweglichkeit der Zerfallsprodukte größere Diffusionskoeffizienten resultieren.

Für die meisten Potentiale ergeben sich unter Verwendung von NbCl_5 anstelle von NbF_5 höhere $D z^2$ Werte. Damit stützen die $D z^2$ Werte die Ergebnisse der Abscheidungsexperimente, wonach eine schnelle Diffusion den Abscheideprozess begünstigt.

4.6.2 Reduktionsschritte und Anzahl übertragener Elektronen

Die DPV-Kurven (s. Abbildung 33) verdeutlichen die Komplexität des Reduktionsmechanismus der Niob-Halogenide. Während für den NbF_5 in beiden Pyrrolidinium-basierten ILs nur ein signifikanter Reduktionspeak zu sehen ist, können beim NbCl_5 mehr als fünf Reduktionspeaks beobachtet werden. Somit hängt die Anzahl der Peaks bzw. übertragener Elektronen und damit der Reduktionsmechanismus signifikant vom verwendeten Niob-Halogenid ab.

Für reversible Reaktionen kann aus der Halbwertsbreite der Peaks (s. Gleichung 23) die Zahl übertragener Elektronen ermittelt werden. Für die quasireversible Niob-Reduktion können die z -Werte nur abgeschätzt werden (s. Abbildung 34).

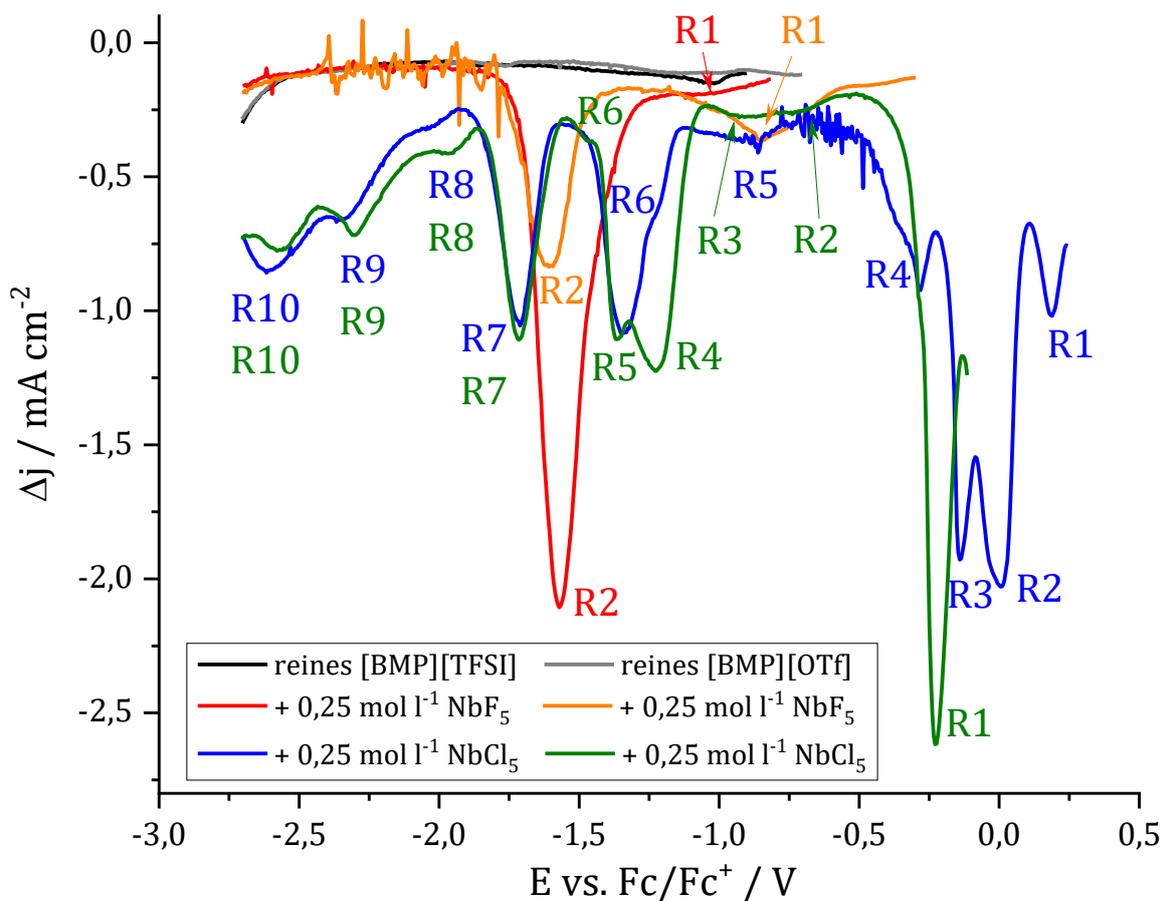


Abbildung 33: DPV mit NbF_5 und NbCl_5 in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ und $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ an Kupfer bei 100°C mit $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$

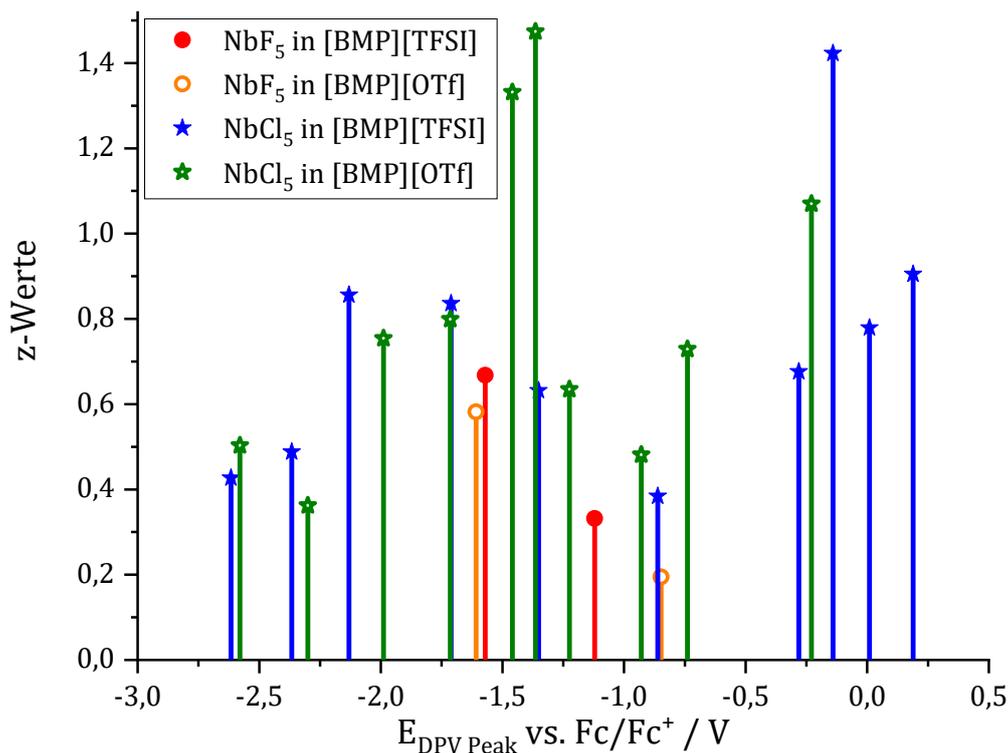


Abbildung 34: Aus Halbwertsbreiten der DPV-Peaks ermittelte Anzahl übertragener Elektronen an Kupfer

Bereits aus dieser ersten Näherung deutet sich für die NbCl₅ Systeme an, dass die Summe der z -Werte größer als fünf ist (s. Abbildung 34, blaue und grüne Graphen). Dies ist auf die Komplexchemie des Niobs zurückzuführen, das in Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen von -1 bis +5 vorliegen kann. Es sind sowohl Niob-Cluster-Verbindungen bekannt, bei denen durch Metall-Metall-Bindungen Dimerisations- oder Oligomerisationsprozesse stattfinden können, bei denen auch subvalente Oxidationszustände zwischen +2 und +3 entstehen können (z. B. Nb₃Cl₈ [45]), als auch Kom- und Disproportionierungsreaktionen (s. Gleichung 10 und Gleichung 12) wie bei der elektrochemischen Reduktion von Niob aus Hochtemperatur-Salzschnmelzen [11-14,18,24,96,106,107]. Bevorzugt treten Niob-Cluster sowie Kom- und Disproportionierung mit Cl-Liganden anstelle von F-Liganden auf, da in chloridischen Systemen Niob auch in den niederen Oxidationsstufen stabil ist [14,23,96,110,192]. Auch in IL-basierten NbCl₅ Elektrolyten könnten Cluster-Bildung und Kom- bzw. Disproportionierungen eine Erklärung für die erhöhte Anzahl an Peaks sein [193].

Für die erhöhte Peak-Anzahl kämen aber auch andere elektrochemische Reduktionen in Frage, wie z. B. die Zersetzung der IL. Anhaltspunkt hierfür sind die Ergebnisse der Elementanalyse mit EDX und XPS (s. Abbildung 30), die neben Niob, auch die Elemente C, N, O, F und S zeigen und somit auf Zersetzungen hindeuten. In den reinen ILs sind keine signifikanten Reduktionspeaks zu sehen,

wobei durch Zugabe von Metallsalzen Umstrukturierungen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bekannt sind [26,69,88-91], die zu einem anderen IL-Verhalten führen können. IR- und Raman-Messungen haben gezeigt, dass durch Zugabe des Niob-Halogenids zur reinen IL [BMP][OTf] eine Koordinierung des Niob-Metallzentrums mit dem Anion [OTf]⁻ stattfindet, sodass sich die Einlagerung dieser Elemente durch den elektrochemisch aktiven Niob-Komplex ergeben könnte, ohne die IL zu zersetzen.

Für eine exaktere Analyse des Niob-Reduktionsmechanismus bzw. Auswertung der DPV-Peaks wurde ein *Mathematica Script* für reversible Reduktion erstellt, welches durch entsprechende Erweiterungen auch für quasireversible Reduktion genutzt werden kann. Die hierfür notwendige Gleichung 22 und Gleichung 24 sind im Kapitel 2.4.1 aufgeführt.

Die DPV-Analyse erfolgte mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden, der Halbwertsbreite, einem *Mathematica Script* für reversible und für quasireversible Reduktion. Im Anhang D werden die Herausforderungen und Limitierungen der DPV-Analyse anhand einzelner Blöcke des *Mathematica Scripts* am Beispiel des Elektrolytsystems 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] am Reduktionspeak R1 detailliert diskutiert. Das Vorgehen für die Auswertung der anderen Reduktionspeaks erfolgte analog zu R1. Die Reduktionspeaks der anderen Niob-Elektrolyte wurden auch entsprechend analysiert (Details s. Anhang D, Tabelle 17 und Tabelle 18).

Bei dem Fit der reversiblen Reduktion wird im *Mathematica Script* die Abhängigkeit der Eingangsparameter¹⁷ auf das Ergebnis der Fit-Funktion deutlich. Abbildung 35 zeigt eine gute Anpassung der reversiblen Fit-Funktion $\Delta j[e]$ an die Messpunkte durch geeignete Wahl der Parameter e_0 , $coxb$, dox und dr .

Die Eingangsparameter haben dabei unterschiedliche Auswirkungen auf die Fit-Funktion. So führt z. B. eine Variation von $coxb$ zu einer Änderung des Peakstroms (s. Abbildung 36), während eine Variation von dr und e_0 Einfluss auf die Peaklage bzw. -potential nehmen (s. Abbildung 37 und Abbildung 38). Der Parameter dox beeinflusst sowohl Peakstrom als auch dessen Lage (s. Abbildung 39).

¹⁷ Δj = Stromdichtedifferenz im DPV (Δj), e = Elektrodenpotential (E), fc = FARADAY-Konstante (F), r = universelle Gaskonstante (R), $temp$ = absolute Temperatur (T), Δe = Pulshöhe (P_H oder ΔE), $d\tau$ = Pulsbreite ($P_W = \tau - \tau'$), $offset$ = Basislinie des Peaks, z = Anzahl übertragener Elektronen (Z), e_0 = formelles Standardpotential (E^0), $coxb$ = Elektrolytkonzentration der oxidierten Spezies (c_{ox}^*), dox = Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies (D_{ox}), dr = Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies (D_R)

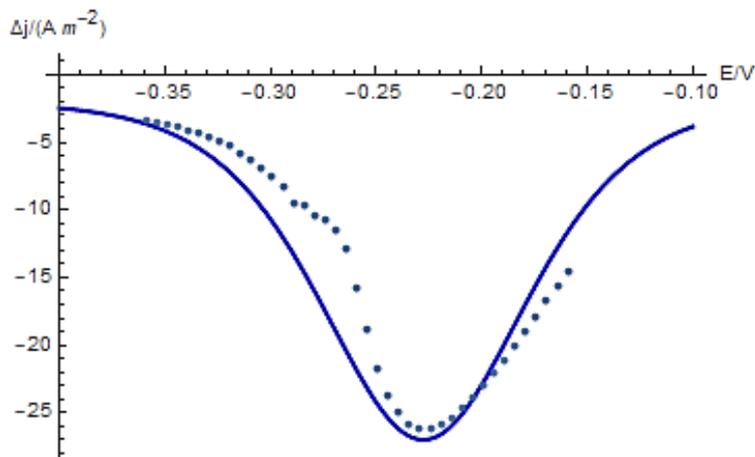


Abbildung 35: An die Messkurve optimal angenäherte Parameter für $\Delta j[e]$; $fc = 96485$, $r = 8,314$, $temp = 373$, $\Delta e = -0,015$, $d\tau = 0,1$, $offset = -2$, $z = 1$, $e_0 = -0,235$, $coxb = 250$, $dox = 2,5 \times 10^{-11}$ und $dr = 2,5 \times 10^{-11}$ (für Fit der reversiblen Reduktion)

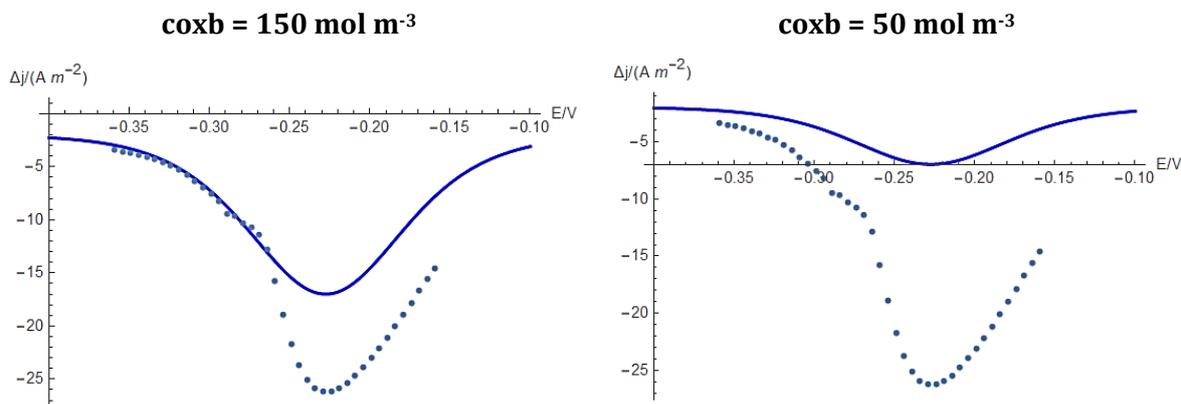


Abbildung 36: Einfluss des Parameters $coxb$ auf $\Delta j[e]$, wenn $fc = 96485$, $r = 8,314$, $temp = 373$, $\Delta e = -0,015$, $d\tau = 0,1$, $offset = -2$, $z = 1$, $e_0 = -0,235$, $dox = 2,5 \times 10^{-11}$ und $dr = 2,5 \times 10^{-11}$ (für Fit der reversiblen Reduktion)

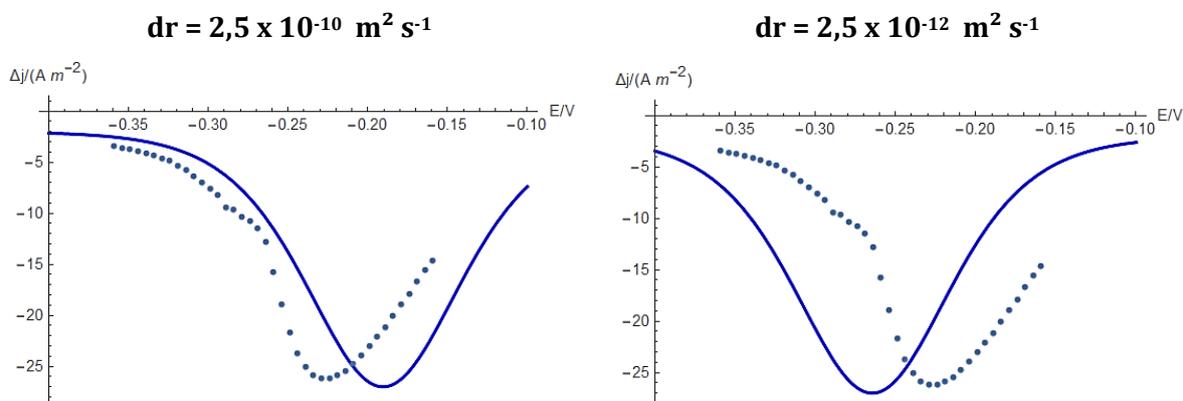


Abbildung 37: Einfluss des Parameters dr auf $\Delta j[e]$, wenn $fc = 96485$, $r = 8,314$, $temp = 373$, $\Delta e = -0,015$, $d\tau = 0,1$, $offset = -2$, $z = 1$, $e_0 = -0,235$, $coxb = 250$ und $dox = 2,5 \times 10^{-11}$ (für Fit der reversiblen Reduktion)

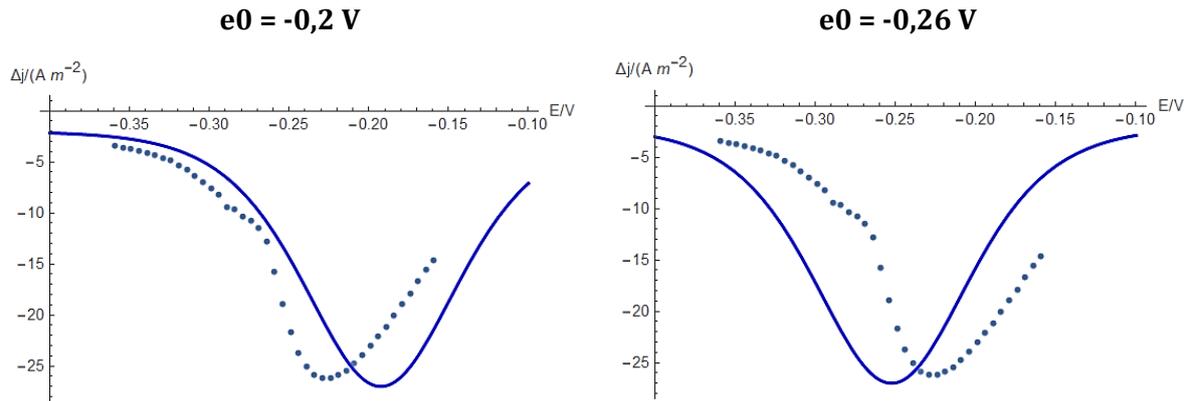


Abbildung 38: Einfluss des Parameters e_0 auf $\Delta j[e]$, wenn $f_c = 96485$, $r = 8,314$, $temp = 373$, $\Delta e = -0,015$, $d\tau = 0,1$, $offset = -2$, $z = 1$, $coxb = 250$, $dox = 2,5 \times 10^{-11}$ und $dr = 2,5 \times 10^{-11}$ (für Fit der reversiblen Reduktion)

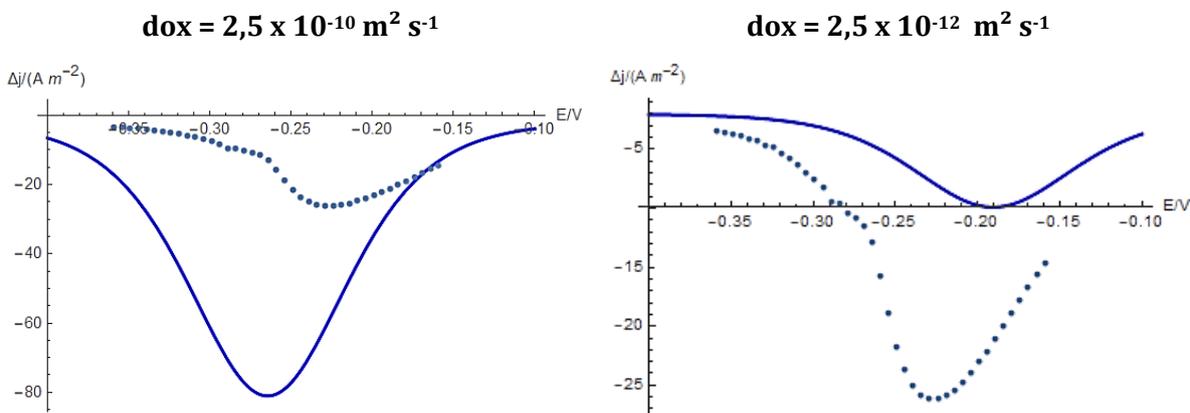


Abbildung 39: Einfluss des Parameters dox auf $\Delta j[e]$, wenn $f_c = 96485$, $r = 8,314$, $temp = 373$, $\Delta e = -0,015$, $d\tau = 0,1$, $offset = -2$, $z = 1$, $e_0 = -0,235$, $coxb = 250$ und $dr = 2,5 \times 10^{-11}$ (für Fit der reversiblen Reduktion)

Die Ergebnisse der DPV-Analyse der Niob-Reduktion mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ sind in *Tabelle 10* zusammengefasst. Es wird deutlich, dass sowohl für die Näherung aus den Halbwertsbreiten als auch für die Ergebnisse des Fits der reversiblen Reduktion $z \approx 1$ ist. Demnach kann pro Reduktionsschritt von einem Ein-Elektronentransfer ausgegangen werden. Die Diffusionskoeffizienten D_{Ox} und D_R liegen für den Fit der reversiblen Reduktion im Bereich von 10^{-10} bis $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für den Fit der quasireversiblen Reduktion sind die Diffusionskoeffizienten etwa um eine Größenordnungen höher, sodass diese D_{Ox} -Werte in besserer Übereinstimmung mit den Diffusionskoeffizienten aus den Potential-Sprung-Experimenten sind (*s. Kapitel 4.6.1*). Dies ist ein Hinweis dafür, dass es sich um quasireversible Reduktionen handelt. Allerdings reagiert der quasireversible Fit besonders sensitiv auf Änderungen der Eingangsvariablen, sodass deren Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren sind.

Tabelle 10: DPV-Analyse der Niob-Reduktion mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] aus den
 a) Halbwertsbreiten (FWHM), b) Mathematica Skript für reversible Reduktion und
 c) Mathematica Skript für quasireversible Reduktion

		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
a	E^0 in V	-0,23	-0,74	-0,93	-1,22	-1,36	-1,46	-1,71	-1,99	-2,30	-2,58
	z	1,07	0,73	0,48	0,63	1,47	1,33	0,8	0,75	0,36	0,5
b	E^0 in V	-0,25	-0,74	-0,91	-1,24	-1,37	-1,48	-1,72	-1,97	-2,30	-2,56
	c_{ox} in mol m^{-3}	211	25	26	239	70	30	93	24	39	45
	z	1,08	0,76	0,78	0,65	1,37	1,06	0,87	0,81	0,50	0,67
	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$2,4 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-12}$	$7,5 \times 10^{-13}$	$3,0 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-11}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$5,4 \times 10^{-12}$	$1,4 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-11}$	$7,5 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$6,5 \times 10^{-12}$
c	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$3,1 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$7,9 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-12}$	$6,4 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-11}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-10}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$5,8 \times 10^{-12}$	$7,7 \times 10^{-10}$	$9,0 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$7,8 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-10}$
	k^0 in m s^{-1}	$9,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$
	α	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5

Die Standard-Geschwindigkeitskonstante k^0 weist Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-7} m s^{-1} auf. Interessant ist vor allem die Ausgabe von c_{ox} nach dem Fit der reversiblen Reduktion. Sowohl der Reduktionspeak R2 als auch R3 weisen sehr geringe Konzentrationen der oxidierten Spezies auf. Dies könnte ein Anzeichen für chemisch nachgelagerte Kom- oder Disproportionierungsreaktionen sein, deren Reaktionsprodukte elektrochemisch aktiv sind. Ähnlich verhält es sich auch bei den Reduktionspeaks R5 und R6, sowie bei R8 bis R10. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der RRDE-Messungen gestützt (s. Kapitel 4.6.3). Allerdings unterscheiden sich die Messkurven beider Methoden hinsichtlich Strom und Peakpotential, da verschiedene Elektrodenmaterialien (Kupfer bzw. Platin) sowie Messmethoden (DPV bzw. LSV) verwendet wurden. Grundsätzlich können die DPV-Analysen nur ein erstes Indiz für den Mechanismus der Niob-Reduktion sein. Für eine eindeutige Analyse des Niob-Reduktionsmechanismus ist zusätzlich die Anwendung spektroskopischer *in-situ* Methoden notwendig. Hierfür prädestiniert ist die Messmethode SEIRAS, die während der elektrochemischen Polarisation IR-Schwingungen detektiert, sodass Rückschlüsse auf die an der Elektrodenoberfläche adsorbierten oxidierten bzw. reduzierten Spezies möglich sind.

4.6.3 Identifikation chemischer Neben- bzw. Zwischenreaktionen

Um zwischengelagerte chemische Reaktionen für die Systeme mit NbF_5 und NbCl_5 zu identifizieren, die die Ursache der unterschiedlichen und z. T. hohen Anzahl der Peaks bzw. übertragenen Elektronen sein können, wurden RRDE-Experimente mit der IL [BMP][OTf] für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten durchgeführt (s. *Abbildung 40 a* und *Abbildung 41 a*). Ob chemische Reaktionen z. B. durch Kom- oder Disproportionierung auftreten, kann mit RRDE detektiert werden, allerdings sind keine Aussagen über die Art der Reaktion möglich.

N_k dient als Indiz für chemische Zwischenreaktionen (s. *Kapitel 2.4.2*), allerdings muss die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion berücksichtigt werden, denn N_k wird nur bei schnellen chemischen Neben- bzw. Zwischenreaktionen sinken. Bei langsamen chemischen Reaktionen hat die instabile reduzierte Spezies genug Zeit bis zum Ring transportiert und dort detektiert zu werden. In diesem Fall wird N_k ungefähr dem theoretischen Übertragungsverhältnis entsprechen. Für die Elektrolyte $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in [BMP][OTf] (s. *Abbildung 40 b*) und $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] (s. *Abbildung 41 b*), ist kein konstantes Übertragungsverhältnis von 40% zu beobachten. Beide Systeme zeigen ein geringeres Übertragungsverhältnis sodass chemische Neben- bzw. Zwischenreaktionen eine Rolle spielen. Im NbF_5 Elektrolyten ist N_k mit etwa 5 bis 18% deutlich kleiner als im NbCl_5 Elektrolyten ($N_k \approx 15 - 40\%$) und scheinbar kaum von der Rotationsgeschwindigkeit abhängig. Dieses Verhalten deutet auf sehr schnelle chemische Reaktionen hin, denn sogar bei 1000 rpm steigt das Übertragungsverhältnis im Vergleich zu geringeren Rotationsgeschwindigkeiten nicht merklich an.

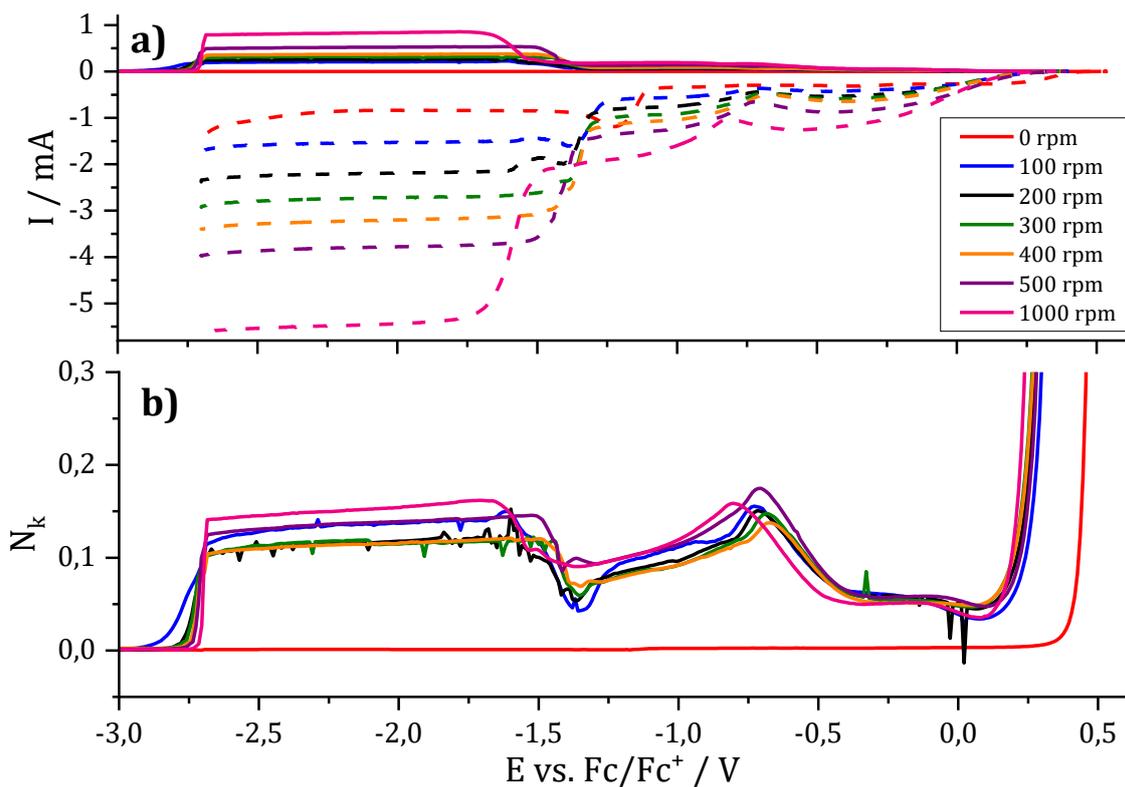


Abbildung 40: a) RRDE Versuch von $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ bei 100°C für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten mit 10 mV s^{-1} und b) ermitteltes Übertragungsverhältnis N_k

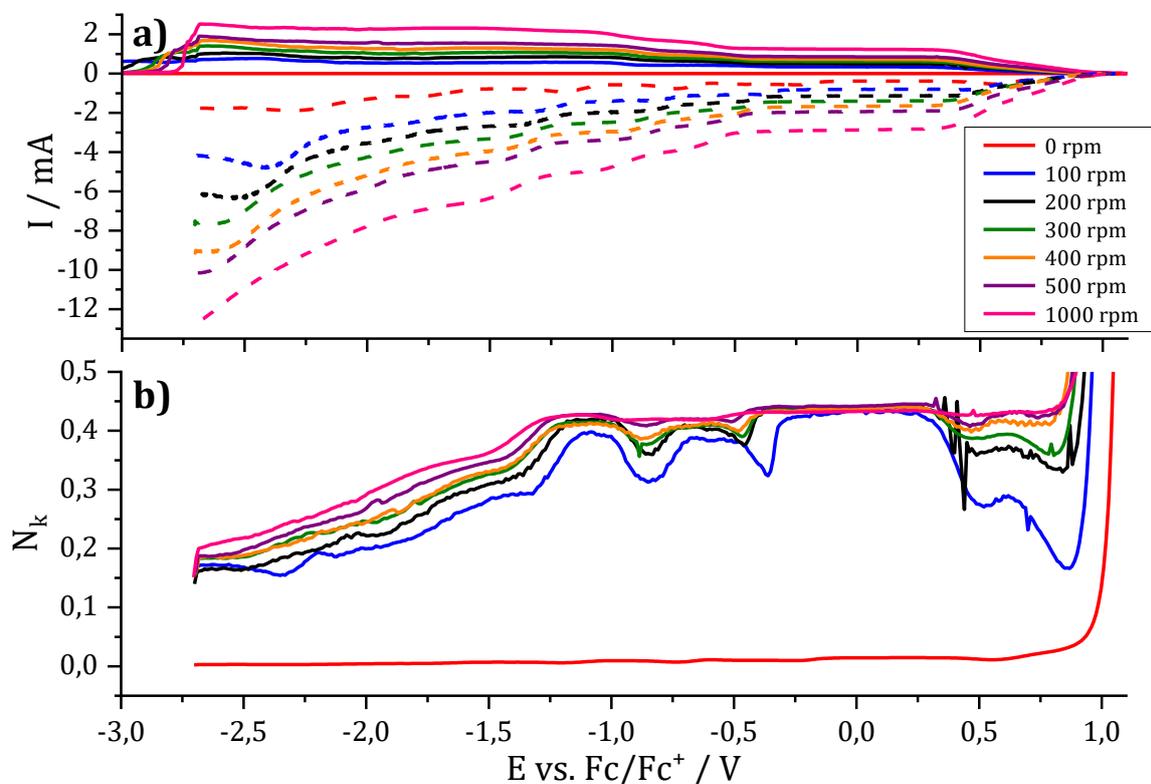


Abbildung 41: a) RRDE Versuch von $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ bei 100°C für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten mit 10 mV s^{-1} und b) ermitteltes Übertragungsverhältnis N_k

Hingegen kann bei der Niob-Reduktion mit NbCl_5 eine Abhängigkeit des Übertragungsverhältnisses von der Rotationsgeschwindigkeit beobachtet werden. Zwischen +1 V und +0,5 V vs. Fc/Fc^+ , kann ein Absinken des Übertragungsverhältnisses für langsame Rotation festgestellt werden, deren Form (Doppelpeak) auf zwei nachgelagerte Reaktionen hindeutet. Bei kathodischeren Potentialen steigt das Übertragungsverhältnis wieder auf etwa 40% an. Das Reaktionsprodukt der chemischen Reaktionen ist demnach nicht mehr an der Elektrodenoberfläche vorhanden, sodass nicht von irreversiblen Ablagerung auf der Elektrode auszugehen ist. Ab etwa -0,5 V bis -1 V vs. Fc/Fc^+ sinkt das Übertragungsverhältnis erneut, wobei auch hier zwei separate Reaktionen stattfinden. Ab einem Potential von etwa -1,2 V vs. Fc/Fc^+ findet ein kontinuierlicher Abfall des Übertragungsverhältnisses statt, was auf irreversible Reaktionen (IL-Zersetzung) oder elektrochemisch inaktive Reaktionsprodukte hindeutet. Prinzipiell wäre die elektrochemische Abscheidung einer Niob-basierten Schicht an der Scheiben-Elektrode vorstellbar. Allerdings konnte nach den Experimenten keine Abscheidung an der Scheibe festgestellt werden, wobei aufgrund schlechter Haftung ein Ablösen der Schicht möglich wäre. Eine andere Ursache für das Absinken des Übertragungsverhältnisses könnte auch eine teilweise Zersetzung der IL sein.

Weiterhin geht aus dem RRDE-Experiment mit NbCl_5 hervor, dass für eine hohe Rotationsgeschwindigkeit im gesamten Potentialbereich das Übertragungsverhältnis konstant ist und erst ab -1,4 V vs. Fc/Fc^+ langsam absinkt, weshalb es sich wahrscheinlich um langsam ablaufende chemische Neben- bzw. Zwischenreaktionen handelt. Dieser Sachverhalt ist für die Schichtbildung von großem Interesse, denn durch eine starke Konvektion im Elektrolyten könnten die chemischen Reaktionsprodukte die während der kathodischen Polarisation entstehen schnell genug von der Elektrode weg transportiert werden. Dies kann mit einer schnellen Konvektion des Elektrolyten erzielt werden, sodass die instabile Spezies erst im Inneren des Elektrolyten chemisch weiterregiert und nicht die Vorgänge an der Phasengrenze zur Elektrode negativ beeinflusst.

4.6.4 Elektrochemisch abgeschiedene Masse

Die Experimente mit der Quarzmikrowaage zeigen (*s. Abbildung 42*), dass die meisten Peaks nicht mit einer Abscheidung verbunden sind, sondern häufig nur mit einer Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Elektrolyten zusammenhängen, sodass die SAUERBREY-Gleichung nicht angewendet werden kann. Das ist dann der Fall, wenn die Dämpfungsänderung deutlich größer als die Frequenzänderung ist ^[172].

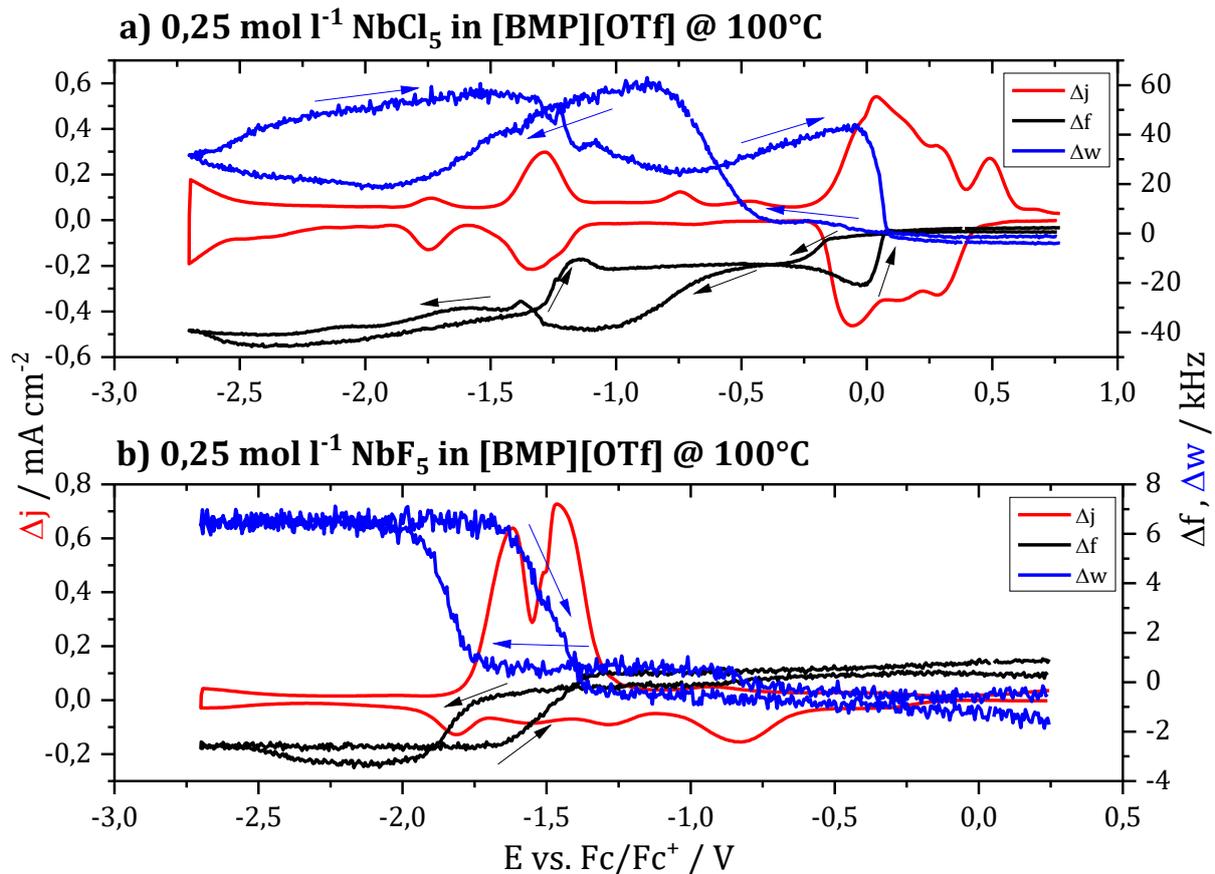


Abbildung 42: Strom-Spannungsverlauf, zugehörige Frequenz- und Dämpfungsänderung der DPV-Experimente gekoppelt mit der EQCM bei 100°C an mit Gold beschichteten Quarzen in a) 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] und b) 0,25 mol l⁻¹ NbF₅ in [BMP][OTf]

Aus der Frequenz- und Dämpfungsänderung (s. Abbildung 42) für beide Niob-Elektrolyte kann lediglich für Potentiale kleiner als -2 V vs. Fc/Fc⁺ eine Masseabscheidung vermutet werden, da in diesen Potentialbereichen die Dämpfungsänderung annähernd konstant bleibt. In diesem Potentialbereich wurden deshalb zusätzlich potentiostatische EQCM-Messungen durchgeführt. Bei einem Potential von -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ zeigt sich unter Verwendung von NbF₅ an den mit Gold beschichteten Quarzen kaum eine Masseänderung, während mit NbCl₅ eine scheinbare molare Masse von etwa 13 g mol⁻¹ nach Gleichung 32 erhalten wird (s. Abbildung 43). Bei einer Übertragung von fünf Elektronen sollte der Wert für eine reine Niob-Abscheidung jedoch etwa 19 g mol⁻¹ betragen. Daher ist von einer Einlagerung leichter Spezies in die Schicht auszugehen, die zu einer Erhöhung der geflossenen Ladung beitragen, z. B. durch teilweise elektrochemische Zersetzung der IL und Einlagerung ihrer Fragmente.

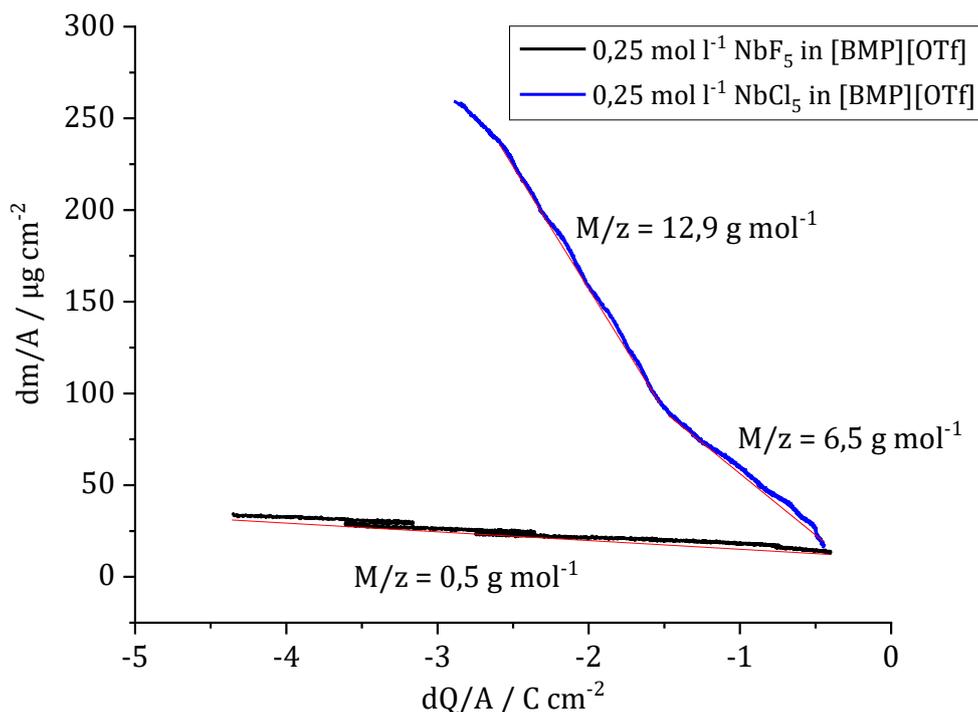


Abbildung 43: M/z Werte aus potentiostatischen Experimenten gekoppelt mit EQCM in zwei verschiedenen Niob-Elektrolyten bei $-2,5$ V vs. Fc/Fc^+ und 100°C an mit Gold beschichteten Quarzen

4.7 Möglichkeiten zur Verbesserung der Eigenschaften Niob-basierter Schichten

Mit Hilfe IR- und Raman-Spektroskopie, CV, DPV, EQCM und RRDE Messungen wurden verschiedene Niob-Elektrolyte untersucht (s. Kapitel 4.3, 4.4 und 4.6). Dabei stellte sich heraus, dass $[S222][TFSI]$ und $[BDiMIm][BF_4]$ für die elektrochemische Abscheidung von Niob nicht geeignet sind, weil sie eine unzureichende elektrochemische Stabilität besitzen. NbF_5 und $Nb(CH_3cp)_2Cl_2$ sind als Niob-Halogenid aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in den untersuchten ILs ungeeignet. Aus $NbBr_5$ könnten zwar auch Niob-basierte Schichten abgeschieden werden, allerdings ist im Vergleich mit $NbCl_5$ bereits bei kleineren anodischen Potentialen an der Gegenelektrode die Bildung von giftigem Br_2 zu erwarten, was eine spätere industrielle Anwendbarkeit erschwert. Zudem zeigen die Schichten aus $NbCl_5$ eine feinere Morphologie mit weniger Rissen. Beim Vergleich von $[BMP][TFSI]$ und $[BMP][OTf]$ ist kein signifikanter Unterschied festzustellen, aber die Schichten aus $[BMP][OTf]$ sind aufgrund des geringeren Kupfersignals im EDX als dicker einzuschätzen. Demnach ist das vielversprechendste System für die Abscheidung Niob-basierter Schichten $0,25 \text{ mol l}^{-1} NbCl_5$ in $[BMP][OTf]$.

Um die Eigenschaften der Niob-basierten Schichten zu verbessern (Haftung, Reinheit und Morphologie) wurden verschiedene Maßnahmen, u. a. Substratvorbehandlung, Verwendung von Additiven, gepulste Potentialführung und Temperaturnachbehandlung untersucht.

4.7.1 Substratvorbehandlung

Die Haftung kann durch ein elektrochemisches Ätzen in Form einer anodischen Polarisation des Kupfersubstrates im Elektrolyten, welcher auch für das anschließende Abscheideexperiment verwendet wird, weiter verbessert werden [194,195]. Durch das *in-situ* anodische Ätzen bei +0,5 V vs. OCP für 5 min entstehen gelöste Kupferionen an der Grenzfläche Substrat/Elektrolyt. Während der anschließenden Abscheidung des Niobs wird zunächst das Kupfer reduziert und es bilden sich Kupferkeime (s. *Abbildung 44, Bereich I*). EDX Messungen bestätigen den erhöhten Kupfergehalt in der Nähe des Substrates (s. *Tabelle 11, Bereich I*). Demnach tragen die gebildeten Kupferkeime zu einer verbesserten Haftung der Niob-basierten Schicht bei.

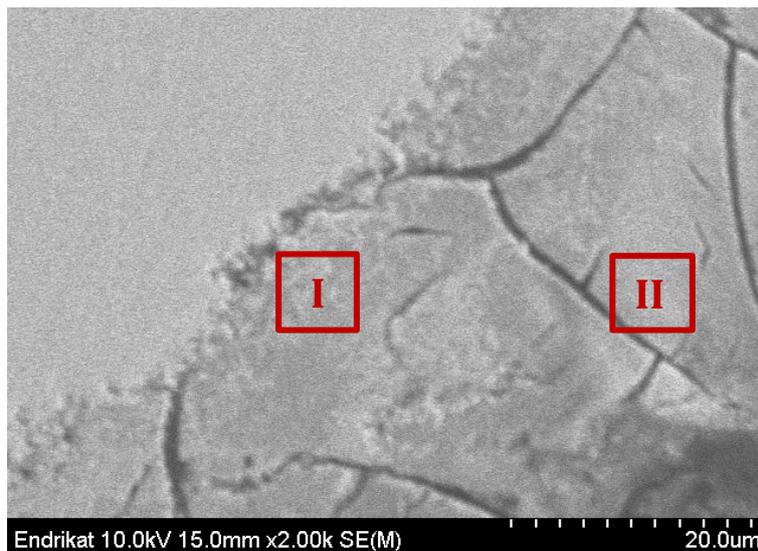


Abbildung 44: Querschliff einer Niob-basierten Schicht, die für 5 min bei +0,5 V vs. OCP und 100°C im 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] Elektrolyten anodisch geätzt wurde, Bereich I: Übergang Substrat/Schicht, Bereich II: Schicht

*Tabelle 11: Zusammensetzung der verschiedenen Schichtbereiche aus *Abbildung 44**

EDX bei 10 kV in At.-%								
Element	C	N	O	F	S	Cl	Cu	Nb
Bereich I	16	2	22	5	1	1	46	8
Bereich II	14	3	50	4	1	-	9	20

4.7.2 Verwendung von Additiven

Um die Grenzfläche zu beeinflussen und weniger Fremdelemente in die Niob-basierten Schichten einzubauen, können Additive gezielt verwendet werden (s. Kapitel 2.3.2). Als Additive zur Beeinflussung der Grenzflächenstruktur wurden [BMP]Cl und LiCl eingesetzt. PEG400 und HO-[EMIm]Cl wurden als Additive verwendet um die stark elektronegativen Elemente (F, O, N & Cl), welche auch Bindungspartner der Niob-Spezies sind, durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu stabilisieren und somit deren Einlagerung in die Schichten zu erschweren (hergestellte Elektrolyte s. *Abbildung 45*).

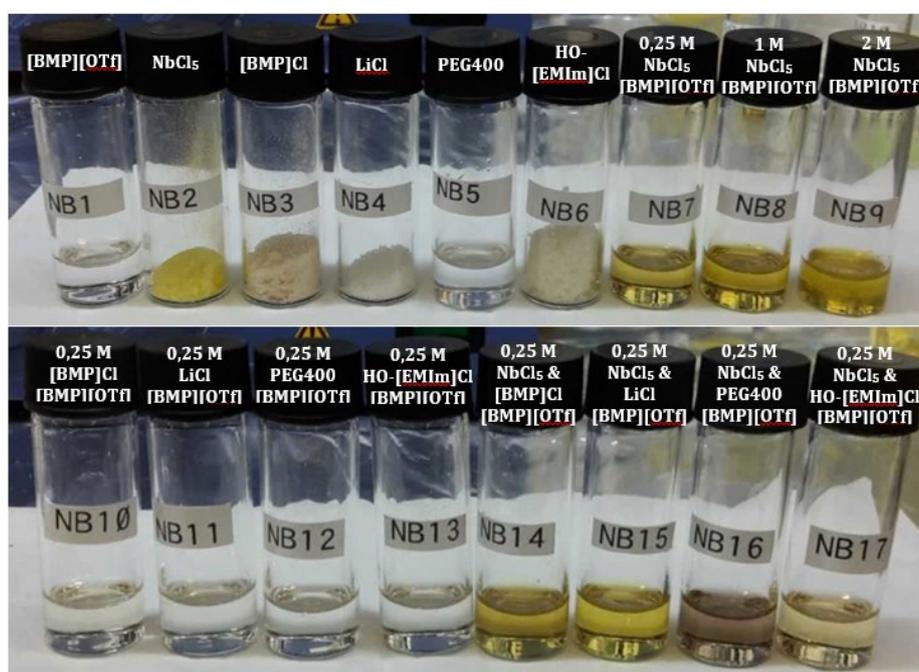


Abbildung 45: Ausgangsmaterialien sowie NbCl₅ [BMP][OTf] Elektrolyte mit Additiven

Bis auf [BMP]Cl zeigten die untersuchten Additive einen negativen Effekt auf das elektrochemische Verhalten (s. *Abbildung 46*) des NbCl₅ [BMP][OTf] Elektrolyten. Nur die Verwendung von [BMP]Cl führte zu einer Erhöhung der Stromdichte bei kathodischeren Potentialen als -1,5 V vs. Fc/Fc⁺. Durch PEG400 sinkt die Stromdichte deutlich ab, sodass ähnlich geringe Stromdichten wie in reinem [BMP][OTf] vorliegen. Auch nach Zugabe von LiCl wurde ein starkes Absinken der Stromdichte beobachtet. Als Ursache kann hier eine, trotz erhöhter Temperatur, erhöhte Viskosität im Vergleich zum additivfreien Elektrolyten vermutet werden. Beim HO-[EMIm]Cl wurde ab etwa -2 V vs. Fc/Fc⁺ eine Gasentwicklung am Kupfersubstrat beobachtet, was auf eine Reduktion der Hydroxylgruppe hindeutet.

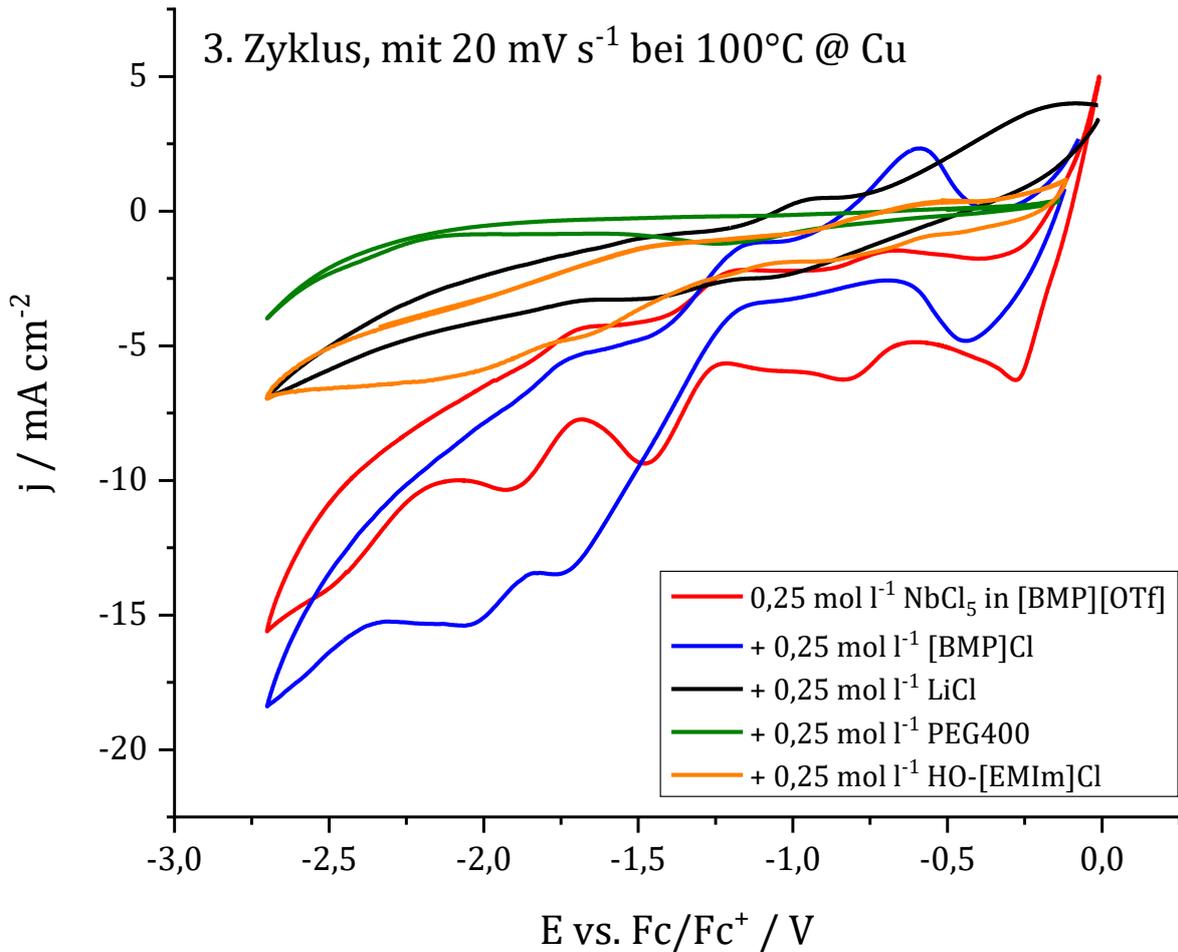


Abbildung 46: CV (20 mV s^{-1}) in [BMP][OTf] mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ und verschiedener Additive ($0,25 \text{ mol l}^{-1}$) an Kupfer bei 100°C

Aus allen Elektrolyten mit Additivzusatz konnten bei 100°C und $-2,5 \text{ V}$ Schichten erhalten werden. Mit [BMP]Cl und LiCl wurden die kompaktesten und dicksten Schichten abgeschieden. REM und EDX zeigen jedoch keine wesentliche Veränderung der Morphologie und Zusammensetzung der Schichten im Vergleich zum additivfreien Niob-Elektrolyten (s. Abbildung 47).

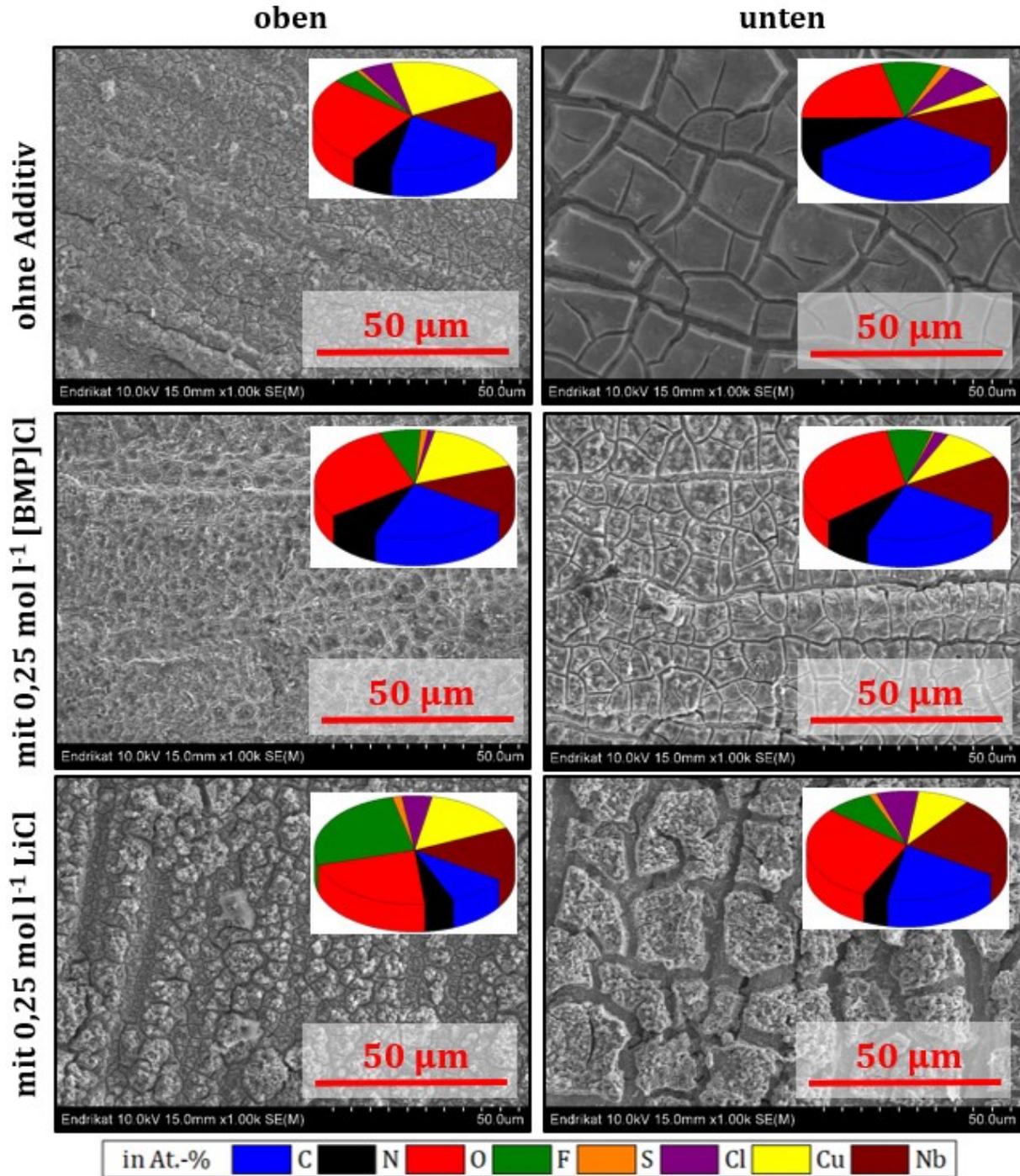


Abbildung 47: REM und EDX der oberen und unteren Bereiche der Niob-basierten Schichten abgeschieden aus 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] bei -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ und 100°C für 30 min, ohne Additiv (oben), mit 0,25 mol l⁻¹ [BMP]Cl (mittig) und mit 0,25 mol l⁻¹ LiCl (unten)

4.7.3 Gepulste Potentialführung

Bei der Reduktion von Niob-Spezies bleiben entsprechend der Modellvorstellung (s. Abbildung 48) an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt pro abgeschiedenem Niob-Atom mehrere Halogenid- sowie IL-Ionen zurück. Diese können dann in die Schicht eingebaut werden, zu einem erhöhten Fremdstoffgehalt führen und in inneren Spannungen und Rissen resultieren.

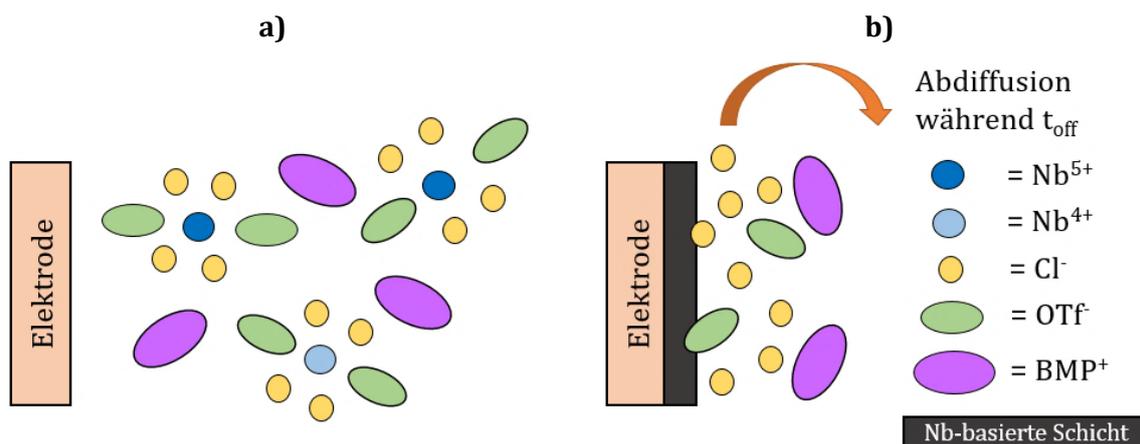


Abbildung 48: Modellvorstellung Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$, a) vor der Abscheidung und b) während bzw. nach der Abscheidung

Durch eine gepulste Potentialführung soll dem System während der Pulspausen Zeit gegeben werden (t_{off}), dass die Halogenid- und IL-Anionen von der Grenzfläche in das Elektrolyttinnere diffundieren können. Durch eine geeignete Wahl der Pulsparameter Frequenz, Potential bei der Pulspause und dem Tastgrad (engl. duty cycle, DC), welcher als Verhältnis von t_{on} zu $t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ definiert ist (s. Abbildung 49), sollen der Fremdstoffeinbau minimiert und die Schichtmorphologie verbessert werden.

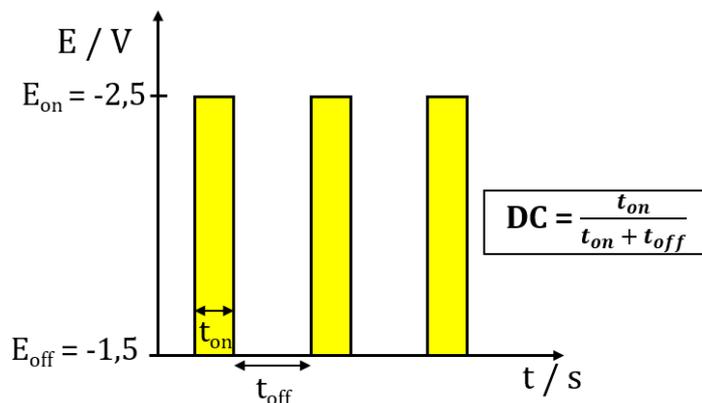


Abbildung 49: Gepulste Potentialführung mit Definition des Tastgrads (DC)

Wie die erhaltenen Schichten zeigen (s. *Tabelle 12*), sind für die Reduktion von Niob kathodische Potentiale während der Pulspause ($E_{\text{off}} = -1,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$), sowie geringe Frequenzen von einem Hz oder kleiner vorteilhaft. Einerseits sollte der Potentialunterschied zwischen Puls ($E_{\text{on}} = -2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) und Pulspause nicht zu groß sein, da ansonsten eine zu starke Umstrukturierung der Grenzfläche sowie ggf. Oxidation der abgeschiedenen Schicht stattfindet. Andererseits ist der Massetransport im Elektrolyten wahrscheinlich träge und ein zu schneller Wechsel zwischen Puls und Pulspause wäre nicht effizient. Im Hinblick auf den Tastgrad kann anhand der Schichtergebnisse in *Tabelle 12* keine eindeutige Tendenz beobachtet werden. Ein Oberflächenvergleich mittels REM zeigt, dass sich mit kürzeren Pulspausen oberhalb von 50% DC (s. *Abbildung 50, b – d*) ein starkes Rissnetzwerk ausbildet während bei einem DC von 33% (s. *Abbildung 50, a*) kugelförmige Keime auf der Oberfläche, weniger Fremdstoffe und Risse beobachtet werden. Dementsprechend sollte für eine verbesserte Oberflächenmorphologie die Pulspause gegenüber dem Puls länger sein ($\text{DC} < 50\%$), da die Umstrukturierung der Grenzfläche durch Abdiffusion der Anionen relativ langsam stattfindet.

Tabelle 12: Schichten abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ mit einer effektiven Abscheidezeit von 30 min bei 100°C nach gepulster Potentialführung mit verschiedenen Potentialen während der Pulspausen, Frequenzen und DCs

DC \ f	$E_{\text{off}} = -1,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$			$E_{\text{off}} = \text{OCP}$
	0,1 Hz	1 Hz	10 Hz	0,1 Hz
33%				
50%				
67%				

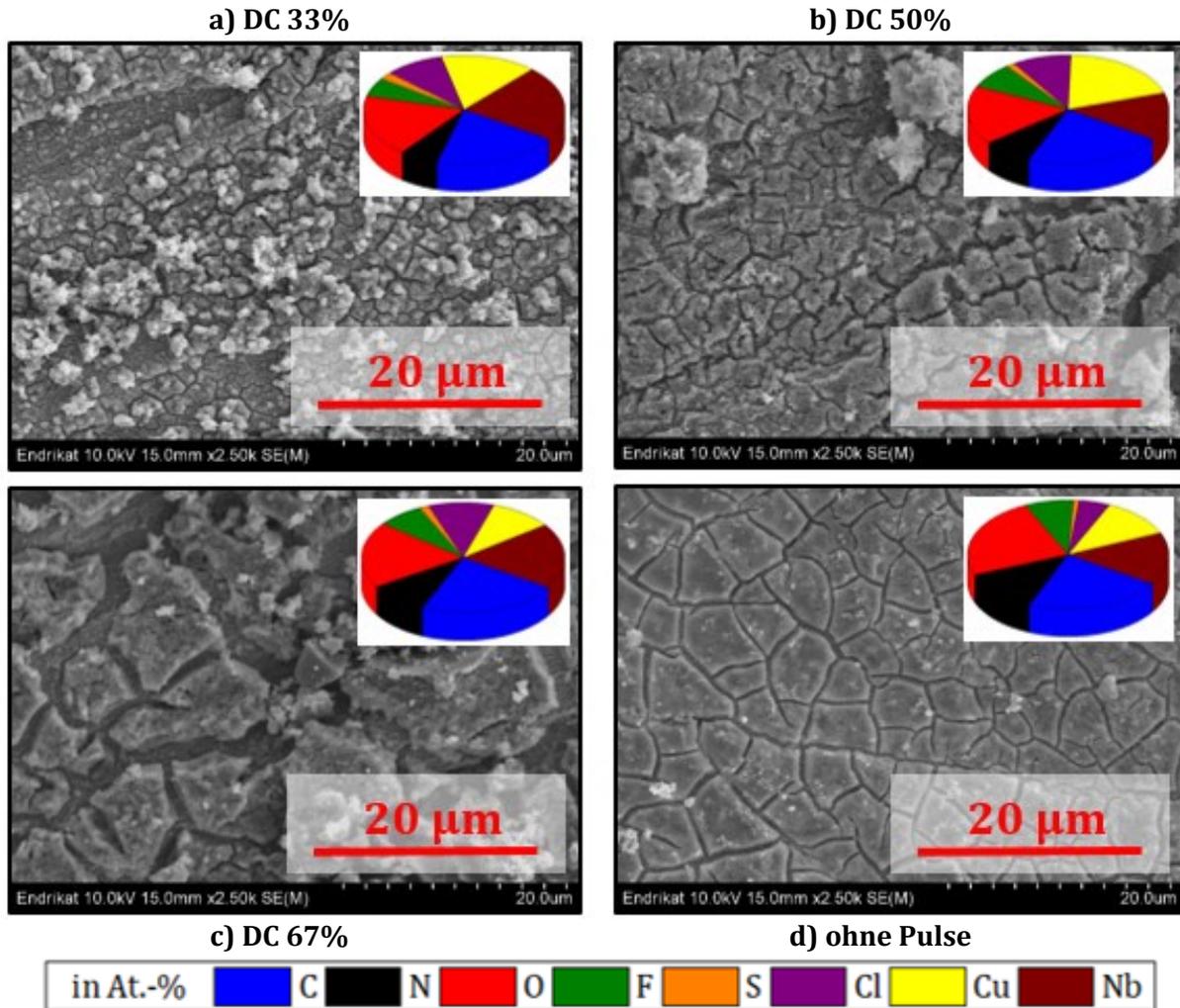


Abbildung 50: REM und EDX der Niob-basierten Schichten abgeschieden aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C mit gepulsten Potentialen von $0,1 \text{ Hz}$ und einer effektiven Abscheidezeit von 30 min ; $E_{\text{on}} = -2,5 \text{ V}$ und $E_{\text{off}} = -1,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, a) DC 33%, b) DC 50%, c) DC 67%, d) ohne Pulse

4.7.4 Thermische Nachbehandlung

Durch einen nachgelagerten Temperprozess sollen die Morphologie und Zusammensetzung der Niob-basierten Schichten verbessert werden. Vorstellbar wäre u. a. eine gezielte Oxidation der röntgenographisch amorphen Niob-basierten Schichten während der Wärmebehandlung durch den Luftsauerstoff. Dadurch könnte sich eine Niob-Oxid Phase bilden, die neue Anwendungsfelder, z. B. im Bereich von Energiespeichern, eröffnet ^[196-198].

Die abgeschiedenen, zweifach mit Isopropanol gespülten und schwarzen Schichten weisen nach einem zweistündigen Tempern bei 200°C an Luft ein irisierendes Aussehen auf (s. Tabelle 13).

Tabelle 13: Niob-basierte Schichten vor und nach dem Tempern an Luft für 2 h bei 200°C, abgeschieden aus 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] bei -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ und 100°C für 30/60 min

	vor dem Tempern	nach dem Tempern an Luft für 2 h bei 200°C
Abscheidung für 30 min		
Abscheidung für 60 min		

Nach dem Temperprozess ergibt sich keine wesentliche Änderung der Morphologie (s. Abbildung 51). Die EDX Daten zeigen, dass sich die Zusammensetzung durch den Temperprozess ändert, da der Sauerstoff- und Kupfergehalt signifikant erhöht und der Anteil an den Fremdelementen C, N, F, S und Cl gesenkt wird (s. Abbildung 51, rechts).

Der erhöhte Sauerstoffgehalt der getemperten Schicht ist nicht auf die Bildung einer Niob-Oxid-Phase zurückzuführen. Mittels XRD konnten lediglich Kupfer und Kupferoxid, aber keine Reflexe von Niob-Oxiden identifiziert werden, sodass es sich wahrscheinlich um adsorbierten Luftsauerstoff handelt. Der gesteigerte Kupfergehalt lässt sich einerseits mit einer Aufweitung der Risse und andererseits mit einer möglichen Diffusion der Kupferatome in die Schicht erklären. Die Schicht wirkt nach dem Tempern glatter. Ein Erklärungsansatz ist, dass die Fremdelemente C, N, F, S und Cl aus der Schicht sublimiert sind.

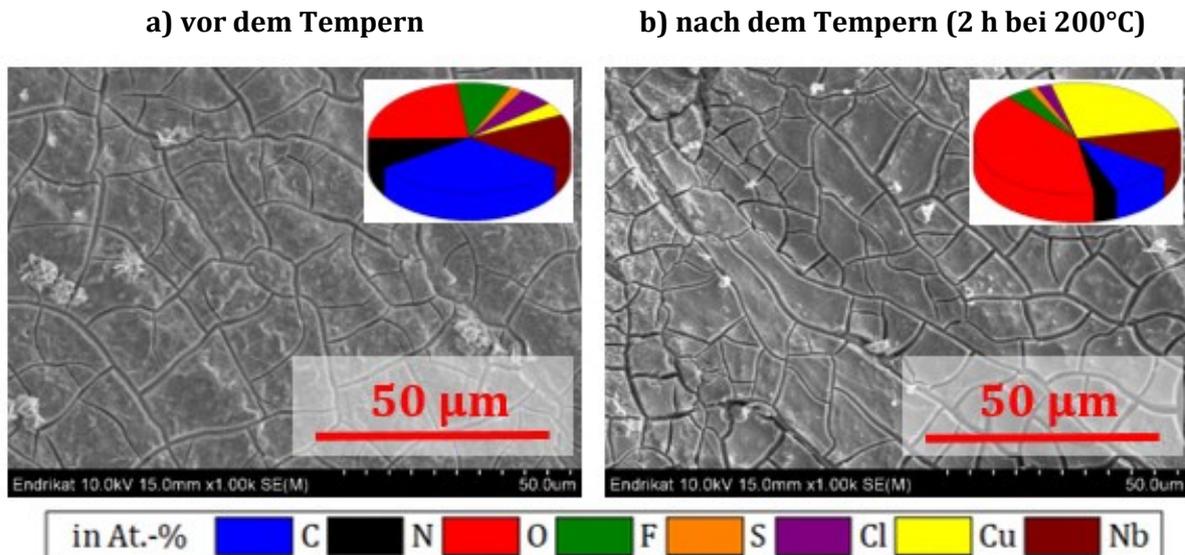


Abbildung 51: REM und EDX der Niob-basierten Schichten abgeschieden für 30 min aus 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] bei -2,5 V vs. Fc/Fc⁺ und 100°C; a) vor dem Tempern und b) nach dem Tempern an Luft für 2 h bei 200°C

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektrochemische Reduktion von Niob-Halogeniden in verschiedenen ILs untersucht. Ziel war es, geeignete IL-basierte Elektrolyte und Prozessparameter für die elektrochemische Abscheidung von metallischem Niob zu identifizieren. Dabei kamen verschiedene elektrochemische (CV, DPV, EQCM und RRDE) sowie spektroskopische (EDX, RFA, XPS, XRD, IR- und Raman-Spektroskopie) Untersuchungsmethoden zur Anwendung.

Um vergleichbare und reproduzierbare Strom-Spannungskurven für die verschiedenen IL-basierten Elektrolyte zu erhalten, sind geeignete Referenzelektroden notwendig. Herkömmliche Referenzelektroden, wie z. B. Kalomel oder Ag/AgCl, sind aufgrund eines möglichen Wassereintrags in die wasserempfindlichen Elektrolyte ungeeignet. Deshalb wurde eine Referenzelektrode basierend auf dem Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) entwickelt und hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität untersucht (*s. Kapitel 4.1*). Diese laborgefertigte RE ist, unter der Voraussetzung regelmäßiger Erneuerung der 5 mmol l^{-1} Fc/Fc^+ -Lösung im Inneren der Glaskapillare, langzeitstabil und ermöglicht somit einen Vergleich verschiedener Elektrolytsysteme.

Damit Niob elektrochemisch abgeschieden werden kann, sind kathodische Potentiale außerhalb des elektrochemischen Fensters von wässrigen Elektrolyten notwendig. ILs besitzen aufgrund ihrer strukturellen Besonderheiten (*s. Kapitel 2.2.1*) eine hohe elektrochemische Stabilität. Mit Hilfe der CV wurden die ILs [BMP][TFSI], [BMP][OTf], [S222][TFSI] und [BDiMIm][BF₄] auf ihre elektrochemischen Stabilität untersucht (*s. Kapitel 4.2*). Dabei stellte sich heraus, dass [S222][TFSI] und [BDiMIm][BF₄] eine unzureichende elektrochemische Stabilität, vor allem bei erhöhten Temperaturen von 100°C besitzen und somit für die elektrochemische Abscheidung von Niob nicht zweckmäßig sind.

Des Weiteren wurde das Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Niob-Halogenide NbF₅, NbCl₅, NbBr₅ und Nb(CH₃cp)₂Cl₂ in den ILs bewertet (*s. Kapitel 4.3*). Es stellte sich heraus, dass NbF₅ und Nb(CH₃cp)₂Cl₂ eine zu geringe Löslichkeit in den untersuchten ILs aufweisen und deshalb als Quelle für die Niob-Spezies im Elektrolyten ungeeignet sind. NbCl₅ und NbBr₅ weisen eine vergleichbar gute Löslichkeit auf und mit beiden Niob-Halogeniden können Niob-basierte Schichten abgeschieden werden. Allerdings ist im Gegensatz zu NbCl₅ mit NbBr₅ bereits bei kleineren anodischen Potentialen an der Gegenelektrode mit der Bildung unerwünschter Nebenprodukte (z. B. Br₂) zu rechnen, was eine spätere industrielle Anwendbarkeit erschwert.

Die Systeme NbF_5 und NbCl_5 in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ wurden zusätzlich mittels IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert, um Informationen zur Komplexierung der Niob-Spezies im Elektrolyten zu erhalten (*s. Kapitel 4.3*). In beiden Systemen findet eine Interaktion des $[\text{OTf}]^-$ -Anions der IL mit dem Niob-Halogenid statt. Im Fall des NbF_5 erfolgt die Komplexierung durch Anlagerung eines $[\text{OTf}]^-$ als zusätzlicher Ligand, sodass sich die anionischen Komplexe $[\text{NbF}_5(\text{OTf})]^-$ und $[\text{NbF}_6(\text{OTf})]^{2-}$ bilden. Hingegen findet mit NbCl_5 ein Anionenaustausch eines Cl^- durch zwei $[\text{OTf}]^-$ statt, wodurch die anionischen Komplexe $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^-$ und $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^{2-}$ entstehen.

Niob-basierte Schichten können mit den Halogeniden NbF_5 , NbCl_5 und NbBr_5 in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ sowie mit NbCl_5 und NbBr_5 in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ bei einem Abscheidopotential von $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ erhalten werden. Für den Erfolg einer Schichtabscheidung sind demnach eine gute Löslichkeit des Niob-Halogenids, ein geringer Wassergehalt in den Ausgangsmaterialien sowie eine erhöhte Elektrolyttemperatur essentiell.

Wie REM, EDX und XPS Untersuchungen zeigten (*s. Kapitel 4.5.2*), weisen alle abgeschiedenen Niob-basierten Schichten grundsätzlich eine vergleichbare Morphologie und Zusammensetzung auf, wobei der Einfluss des verwendeten Niob-Halogenids gegenüber der IL signifikanter ist. Der maximale Anteil an Niob in den Schichten beträgt etwa 25 At.-% bzw. 60 Gew.-%. Die restlichen 75 At.-% bzw. 40 Gew.-% setzen sich aus den Fremdelementen C, N, O, F, S, Cl bzw. Br und Cu zusammen. Dabei führt der hohe Fremdstoffgehalt in den Schichten zur Ausbildung innerer Spannungen und Rissen. Das Cu-Signal im EDX-Spektrum ist auf das Substrat zurückzuführen, wobei ein hoher Cu-Anteil auf eine dünne Schicht hindeutet. Die anderen Fremdelemente werden während des Abscheideprozesses durch die Einlagerung der IL oder ihrer Zersetzungsprodukte eingebaut oder bilden während der Reduktion thermodynamisch stabile Niob-Phasen, wie z. B. Niobcarbid oder Nioboxid. XRD Messungen ließen keine kristallinen Niob-Phasen erkennen. Mit XPS konnte festgestellt werden, dass eine vollständige Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^0 aus dem System $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ bei den in dieser Arbeit verwendeten Prozessparametern nicht möglich ist, da bei der Bindungsenergie für metallisches Niob (ca. 202 eV) kein Signal detektiert wurde. Eine eindeutige Zuordnung der Niob-Verbindungen ist aufgrund der Vielzahl möglicher Verbindungen mit den in der Schicht enthaltenen Begleitelementen nur schwer möglich. Sowohl das Signal für NbC als auch das für NbO liegen im XPS-Spektrum bei gleichen Bindungsenergien. Die XPS Ergebnisse lassen aber vermuten, dass die schwarze, rissige und spröde Schicht zu etwa 50 At.-% aus verschiedenen Niob-Verbindungen bestehen, u. a. können NbC, NbO bzw. eine gemischte $\text{NbC}_{1-x}\text{O}_x$ (mit $x \leq 0,2$) Verbindung vorliegen, auch NbO_2 und Nb_2O_5 sind mögliche Bestandteile. Die restlichen 50 At.-% werden auf Rückstände der eingelagerten IL oder ihrer Zersetzungsprodukte zurückgeführt.

Die Komplexität des Reduktionsmechanismus der Niob-Halogenide wird durch die CV und DPV-Kurven (s. Kapitel 4.4 und 4.6) deutlich. Während für NbF_5 in beiden Pyrrolidinium-basierten ILs nur zwei Reduktionspeaks zu sehen sind, können beim NbCl_5 fünf Reduktionspeaks im CV und zehn Reduktionspeaks im DPV beobachtet werden. Die Anzahl der Peaks bzw. übertragenen Elektronen und damit der Reduktionsmechanismus hängen somit signifikant vom verwendeten Niob-Halogenid ab. Die in $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ NbCl_5 in [BMP][OTf] aufgenommenen CVs zeigen eine Verschiebung der Peakpotentiale mit der Vorschubgeschwindigkeit, sodass keine reine Diffusionskontrolle vorliegt (s. Kapitel 4.6). Das ermittelte Produkt $D z^2$ aus den Potential-Sprung-Experimenten bei den Potentialen der DPV-Peaks zeigt $D z^2$ Werte bei RT von $1,6 \times 10^{-13}$ bis $5,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, diese steigen bei 100°C um etwa zwei Größenordnungen auf $2,4 \times 10^{-12}$ bis $2,7 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ an. Außerdem ergeben sich unter steigender kathodischer Polarisation und unter Verwendung von NbCl_5 anstelle von NbF_5 überwiegend höhere $D z^2$ Werte (s. Kapitel 4.6.1).

Die Auswertung der Anzahl übertragener Elektronen aus den DPV-Kurven ergab sowohl für die Halbwertsbreite als auch für das erstellte *Mathematica Script* für reversible Reaktionen, dass pro Reduktionspeak ein Elektron übertragen wird. Bei den NbCl_5 basierten Elektrolyten werden mehr als fünf Peaks beobachtet, sodass von zusätzlichen Reaktionen in Form von chemischen Neben- bzw. Zwischenreaktionen, z. B. durch Kom- bzw. Disproportionierungsreaktionen auszugehen ist, oder aufgrund der Niob-Cluster-Bildung mehr als fünf Elektronen übertragen werden (s. Kapitel 4.6.2). Das Übertragungsverhältnis aus den RRDE-Messungen bestätigt das Vorhandensein chemischer Neben- bzw. Zwischenreaktionen (s. Kapitel 4.6.3). Für NbF_5 in [BMP][OTf] ist von sehr schnellen chemischen Neben- bzw. Zwischenreaktionen auszugehen, da keine Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Für NbCl_5 in [BMP][OTf] kann für hohe Rotationsgeschwindigkeiten ein größeres Übertragungsverhältnis festgestellt werden, sodass von langsamen chemischen Neben- bzw. Zwischenreaktionen auszugehen ist. Ab einem Potential von etwa $-1,3 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ sinkt das Übertragungsverhältnis kontinuierlich und unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit, was auf irreversible Reaktionen z. B. durch teilweise Zersetzung der IL, oder elektrochemisch inaktive Reaktionsprodukte zurückgeführt wird.

In-situ Mikrogravimetrie zeigt, dass die meisten Peaks nicht mit einer Abscheidung verbunden sind, sondern häufig nur mit einer Änderung der viskoelastischen Eigenschaften des Elektrolyten zusammenhängen (s. Kapitel 4.6.4). Die potentiostatischen EQCM-Versuche in [BMP][OTf] ergeben unter Verwendung von NbF_5 kaum eine Massenabscheidung ($< 1 \text{ g mol}^{-1}$), während mit NbCl_5 unter der Annahme $z = 5$ eine scheinbare molare Masse von etwa 13 g mol^{-1} erhalten wird. Dies entspricht nicht dem theoretischen Wert für eine reine Niob-Schicht von 19 g mol^{-1} (wenn $z = 5$). Daher ist von einer Einlagerung leichterer Spezies in die Schicht oder von einer reduzierten

Stromausbeute durch Nebenreaktionen (z. B. teilweise elektrochemische Zersetzung der IL) ohne Masseänderung auszugehen.

Da aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] die homogensten und dicksten Schichten erhalten wurden, ist es das vielversprechendste System um die Eigenschaften der Niob-basierten Schichten zu verbessern. Es wurden verschiedenen Maßnahmen, u. a. Substratvorbehandlung, Verwendung von Additiven, gepulste Potentialführung und Temperaturnachbehandlung zur Verbesserung der Haftung, Reinheit und Morphologie untersucht.

Eine anodische Polarisation des Kupfersubstrats bei $+0,5 \text{ V vs. OCP}$ führt zur Oxidation des Kupfers, wodurch an der Phasengrenze vermehrt Kupfer-Ionen entstehen. Bei anschließender Schichtabscheidung bei $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ werden zuerst die Kupfer-Ionen reduziert, die wiederum neue Kupferkeime bilden. Somit entsteht eine aktivierte und aufgeraute Oberfläche, die letztlich zur verbesserten Haftung der Niob-basierten Schichten geführt hat (*s. Kapitel 4.7.1*).

Um den Fremdstoffeinbau und die Rissbildung in den Niob-basierten Schichten zu reduzieren, wurden Additive und eine gepulste Potentialführung angewendet, die gezielt die Grenzflächenstruktur verändern sollen. Als Additive kamen [BMP]Cl, LiCl, PEG400 und HO-[EMIm]Cl zum Einsatz. Mit allen vier Additiven konnten Schichten bei $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ erhalten werden, deren Reinheit und Morphologie aber nicht wesentlich verbessert wurde (*s. Kapitel 4.7.2*). Hingegen konnte durch eine gepulste Potentialführung während der Niob-Reduktion eine Verbesserung der Schichteigenschaften erzielt werden (*s. Kapitel 4.7.3*). Vor allem für geringe Frequenzen ($f \leq 1 \text{ Hz}$), geringe kathodische Potentiale während der Pulspause ($E_{\text{off}} = -1,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) sowie ein Tastgrad ($\text{DC} < 50\%$) zeigten die erhaltenen Schichten weniger Fremdstoffgehalt und Risse. Demnach darf weder ein zu schneller Wechsel noch ein zu großer Potentialunterschied zwischen Puls und Pulspause erfolgen, da von starken Wechselwirkungen der IL-Ionen an der Grenzfläche auszugehen ist und dadurch eine Abdiffusion der Anionen nur relativ langsam stattfindet.

Mit der thermischen Nachbehandlung bei 200°C an Luft für zwei Stunden wurde das Ziel einer gezielten Oxidation der röntgenamorphen Niob-basierten Schichten zu Niob-Oxid-Phasen verfolgt um somit die Schichteigenschaften zu verändern. Die Ausbildung einer kristallinen Niob-Oxid-Phase konnte mit XRD jedoch nicht bestätigt werden. Allerdings kam es durch den Temperprozess zur Veränderung der Schichtzusammensetzung (*s. Kapitel 4.7.4*). Der Anteil an O und Cu stieg, wohingegen die Anteile der anderen Fremdelemente (C, N, S, F und Cl) sanken. Da die Schicht nach dem Tempern glatter wirkt, wäre die Sublimation der eingelagerten Fremdelemente aus der Schicht eine mögliche Erklärung.

6 AUSBLICK

Aus den in dieser Arbeit untersuchten IL- basierten Niob-Elektrolyten konnten elektrochemisch bislang noch keine reinen metallischen Niob-Schichten abgeschieden werden. Auch die Maßnahmen zur Reduzierung des Fremdstoffgehaltes und der Rissbildung, wie z. B. die Verwendung von Additiven und die gepulste Potentialführung konnte nur geringfügig zur Verbesserung der Morphologie beitragen.

Eine der größten Herausforderungen besteht demnach darin, den genauen Reduktionsmechanismus der Niob-Halogenide in den ILs zu verstehen, um den hohen Fremdstoffeinbau in die Niob-basierten Schichten zu verhindern. Die hohe Anzahl an Reduktionsschritten, deren unbekannte Reaktionsprodukte sowie die der chemischen Nebenreaktion erschweren die Interpretation des Mechanismus. RRDE- und EQCM-Ergebnissen bestätigen, dass die Fremdstoffe und folglich auch die Risse aus der teilweisen Zersetzung der IL und der Einlagerung ihrer Fragmente resultiert. Es bleibt jedoch fraglich, ob die Abscheidung einer Niob-basierten Schicht erst aufgrund der IL-Zersetzung stattfindet. Lediglich durch spektroskopische *in-situ* Methoden (z. B. SEIRAS) während der elektrochemischen Polarisation sind diesbezüglich weiterführende Erkenntnisse möglich.

Dennoch könnten parallel weitere Ansätze verfolgt werden um weniger Fremdstoffe einzulagern oder die fremdstoffbedingten Niob-Verbindungen NbC oder Nb₂O₅ durch carbothermische oder aluminothermische Nachbehandlung in metallisches Niob umzuwandeln (*s. Kapitel 2.1*).

Unter anderem könnte der Reduktionsmechanismus einfacher gestaltet werden, indem die im Elektrolyten befindlichen Niob-Ionen in einem niedrigeren Oxidationszustand vorliegen. Dies kann entweder durch ein speziell synthetisiertes Niob-Halogenid oder durch anodische Polarisation einer Niob-Gegenelektrode unter Bildung von Niob-Ionen niedrigerer Oxidationsstufe erzielt werden.

Weiterhin können bei langsamen chemischen Neben- bzw. Zwischenreaktionen durch eine starke Konvektion des Elektrolyten die gebildeten und für die weitere Reduktion eventuell hinderlichen Reaktionsprodukte von der Grenzfläche abtransportiert werden.

Andere ILs oder Additive könnten für eine andere Komplexierung der elektroaktiven Niob-Spezies sorgen, sodass der Reduktionsprozess eventuell vereinfacht wird.

Ein anderer Ansatz ist die Legierungsabscheidung mit einem elektrochemisch abscheidbaren Element. In ILs konnten mit Aluminium ^[122], Zinn ^[137,138] und Kupfer ^[94] bereits Niob-Legierungen erhalten werden. Diese können für neue Anwendungsfelder im Bereich von Supraleitern genutzt

oder durch geeignete Nachbehandlung weiter modifiziert werden, indem z. B. bei einem Kristallgemisch die sekundäre Phase herausgelöst wird, sodass Niob an der Oberfläche zurückbleibt. Denkbar wäre auch eine induzierte Co-Abscheidung wie bei Ni-W ^[199], sodass mit dem richtigen Legierungspartner sogar aus wässrigen Elektrolyten Niob-Legierungen erhalten werden könnten.

ANHANG

A) Zusätzliche Abbildungen

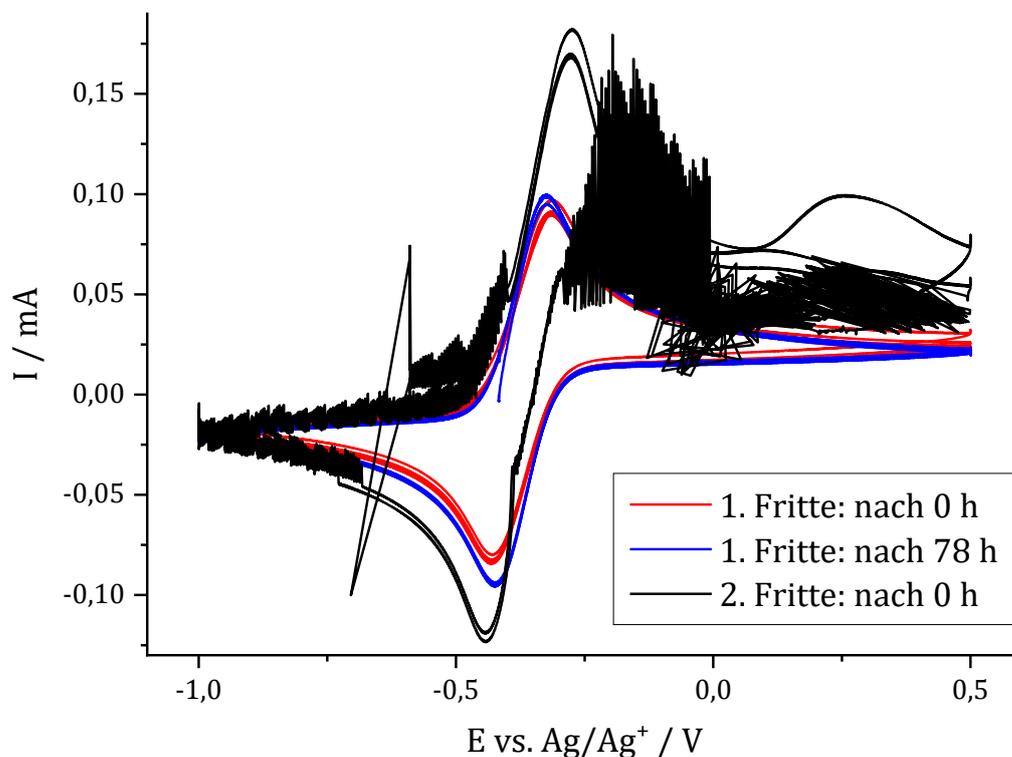


Abbildung 52: CV einer 5 mmol l^{-1} Lösung aus aus Ferrocen in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$, gemessen mit der Ag/Ag^+ -RE an einem Pt-Draht bei Raumtemperatur

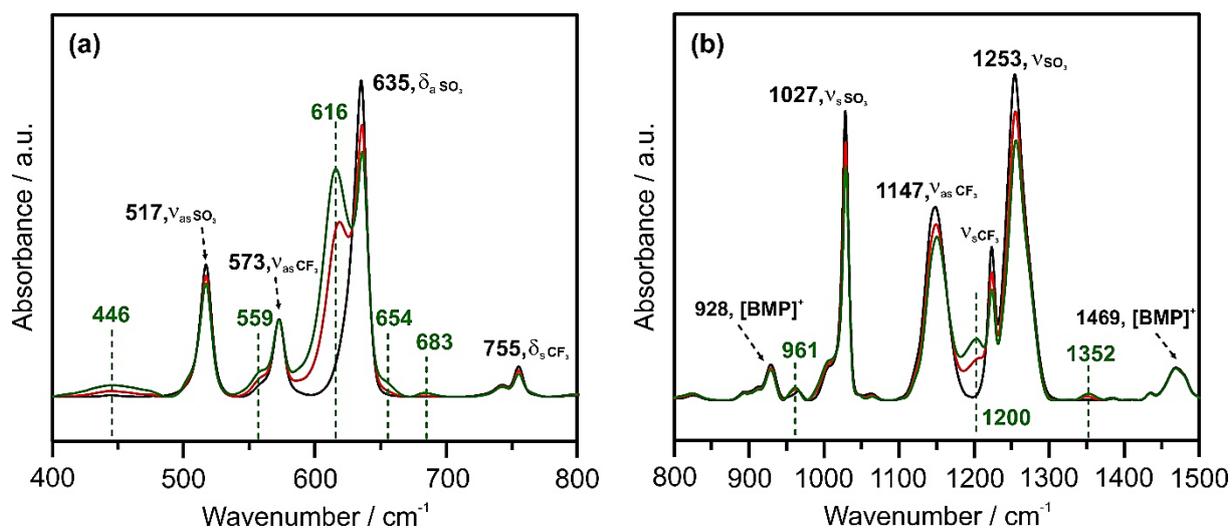


Abbildung 53: IR-Spektren von $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ mit unterschiedlichen NbF_5 Konzentrationen: — ohne, — mit $0,25 \text{ mol l}^{-1}$ und — mit $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ NbF_5

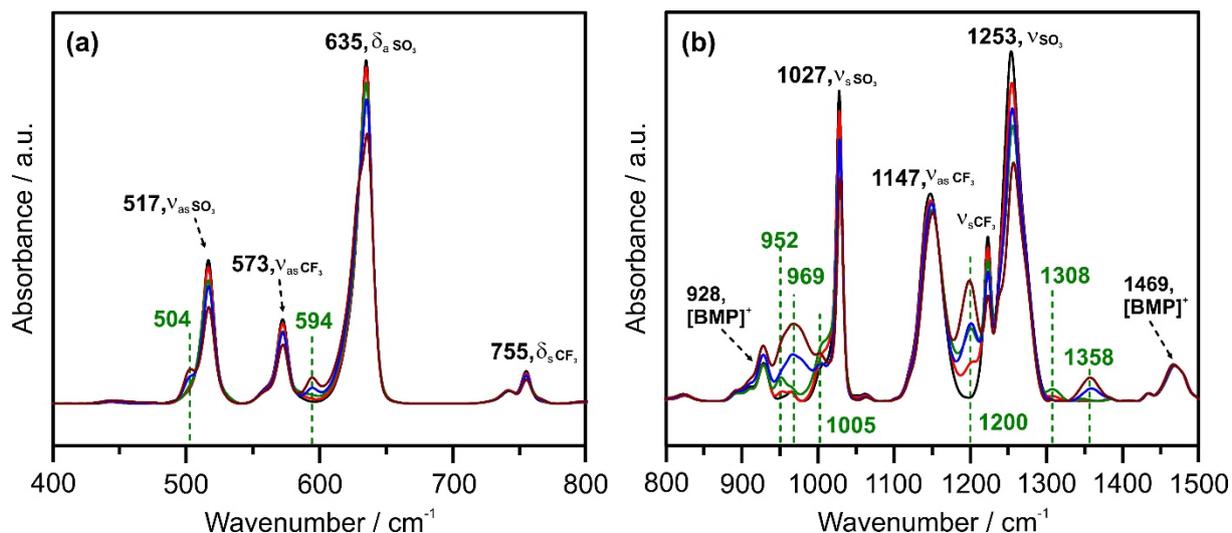


Abbildung 54: IR-Spektren von [BMP][OTf] mit unterschiedlichen NbCl_5 Konzentrationen: — ohne, — mit $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, — mit $0,25 \text{ mol l}^{-1}$, — mit $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ und — mit $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$

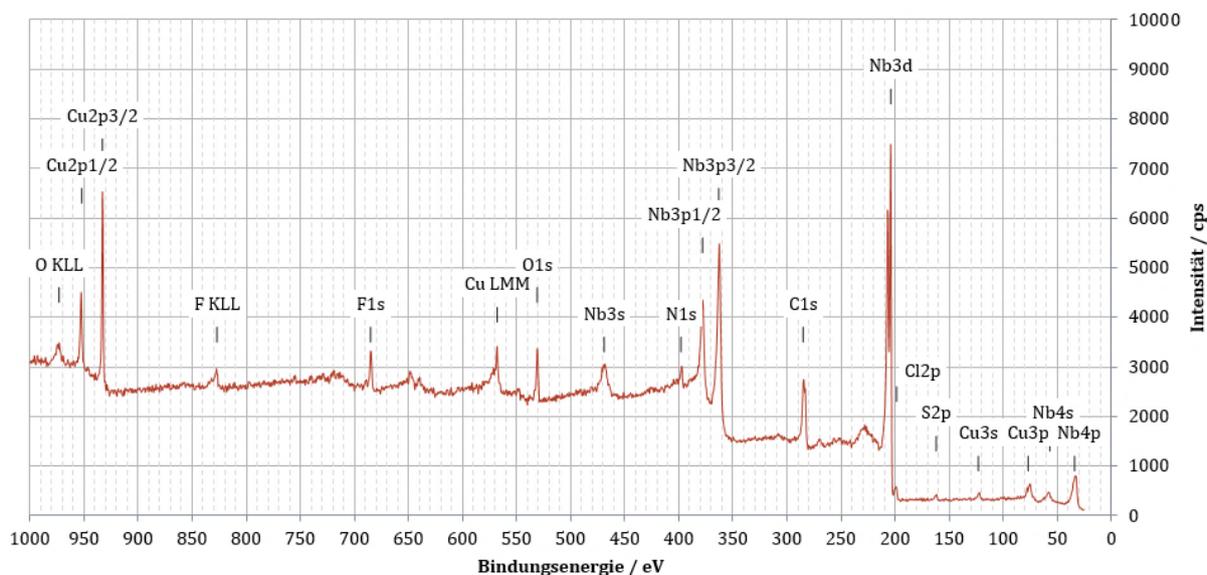


Abbildung 55: XPS-Übersichtsspektrum nach 30 min Sputtern mit 2 keV und 10^{-6} mbar einer Niob-basierten Schicht aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ [BMP][OTf] bei 100°C für 2 h und $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$

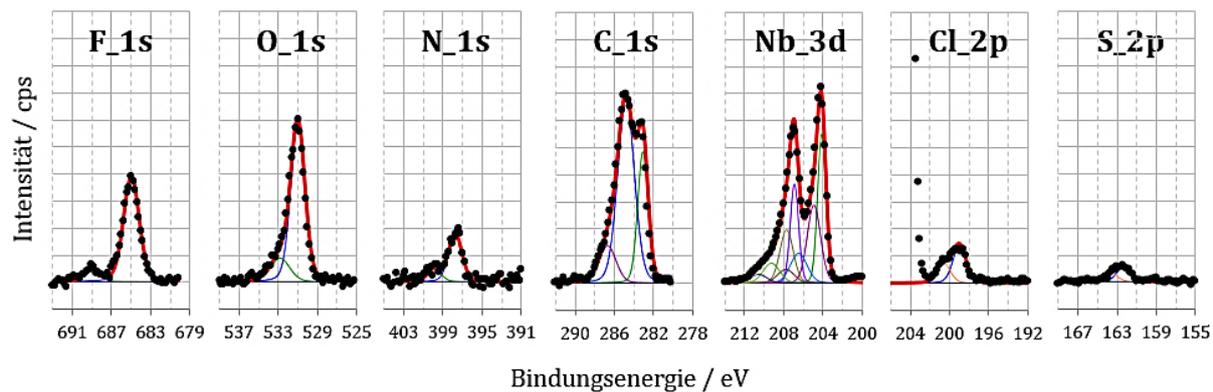


Abbildung 56: XPS-Detailspektren nach 30 min Sputtern mit 2 keV und 10^{-6} mbar einer Niob-basierten Schicht aus $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ [BMP][OTf] bei 100°C für 2 h und $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$

B) Zusätzliche Tabellen

Tabelle 14: Überblick ausgewählter Eigenschaften von Niob und Tantal [5-7,28,32,43]

		Eigenschaften	Niob	Tantal
physikalisch	atomar	Ordnungszahl	41 [5-7,28,43]	73 [5-7,28,43]
		Atomgewicht / g mol ⁻¹	92,91 [5-7,28,43]	180,95 [5-7,28,43]
		Atomradius / pm	142,9 (mit KZ=8) [6] 147 (mit KZ=12) [6,7,28,43]	143 (mit KZ=8) [6] 147 (mit KZ=12) [6,7,28,43]
		Ionenradius / pm	78 (Nb ⁵⁺ /Ta ⁵⁺ , KZ=6); 88 (Nb ⁵⁺ /Ta ⁵⁺ , KZ=8) [6]	
		mögliche Oxidationsstufen	+5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -3 [6]	
		Elektronegativität (nach Pauling)	1,6 [6,7]	1,5 [6,7]
		Gitterparameter / pm	330,04 [5,43]	330,3 [5,43]
		Kristallstruktur	kubisch-raumzentriert (krz) [43]	
		Raumgruppe	O _h ⁹ – Im3m [43]	
		Dichte / g cm ⁻³	8,57 [5-7,28,43]	16,6 [5-7,28,43]
	Neutronenabsorption / m ²	1,1 x 10 ⁻²⁸ [5]	21,3 x 10 ⁻²⁸ [5]	
	thermisch	Schmelzpunkt $\theta_{\text{Smp.}}$ / °C	2468 [6]	3000 [6]
		Siedepunkt $\theta_{\text{Sdp.}}$ / °C	4758 [6]	5534 [6]
		Wärmeleitfähigkeit / W (m K) ⁻¹	54,1 (0 – 100°C) [43]	57,55 (0 – 100°C) [43]
		Spezifische Wärmekapazität / J (kg K) ⁻¹	268 (0 – 100°C) [43]	142 (0 – 100°C) [43]
		Thermischer Ausdehnungskoeffizient α / x 10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,2 (0 – 100°C) [43]	6,5 (0 – 100°C) [43]
	elektrisch	Spezifischer elek. Widerstand / $\mu\Omega$ cm ⁻¹	16,0 (bei 20°C) [7,43]	13,5 (bei 20°C) [43]
		Temperaturkoeffizient des elek. Widerstandes / x 10 ⁻³ K ⁻¹	2,6 (0 – 100°C) [43]	3,5 (0 – 100°C) [43]
		Sprungtemperatur Supraleitfähigkeit / K	9,17 [7]	4,39 [7]
		Elektrochemisches Potential / V	Nb ⁵⁺ /Nb = -0,96 [5,32] Nb ³⁺ /Nb = -1,1 [5,32]	Ta ⁵⁺ /Ta = -1,12 [5]
chemisch	Sehr korrosionsbeständig mit Ausnahme von	Säuren	konz. HCl, H ₂ SO ₄ & H ₃ PO ₄ (ab 100°C), Oxalsäure & HF (ab 20°C) [5,28]	konz. H ₂ SO ₄ (ab 200°C), HF (ab 21°C) [5,28]
		Laugen	KOH, NaOH (ab 20°C) [5,28]	KOH (ab 100°C) [5,28]
		Metallschmelzen	Na, K, Bi, Zn (wobei Ta beständiger als Nb) [5,28]	
		Gase/Nichtmetalle	H ₂ (ab 300°C), N ₂ (ab 400°C), F ₂ (ab 150°C), Cl ₂ & Br ₂ (ab 250°C), C (ab 800°C) [5,28]	
mechanisch	Brinell Härte (HB) / MPa		736 (bei 20°C) [7]	441-1230 (bei 20°C) [7]
	Zugfestigkeit / MPa		268 (bei 20°C) [7]	343 (bei 25°C) [7]
	E-Modul / GPa		100 (bei 0°C) [7]	177 (bei 0°C) [7]
	G-Modul / GPa		58,9 [7]	68,7 [7]

Tabelle 15: Reduktionsmechanismen von Niob aus eutektischen Alkali-Halogenid-Schmelzen

	Autor	Elektrolyt	Reduktionsmechanismus
Fluorid-System	<i>Senderoff</i> [12,108]	LiF-NaF-KF + K ₂ NbF ₇ bei 650 – 800°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R) + 3e ⁻ → Nb ⁺ (R) + e ⁻ → Nb ⁰ (I)
	<i>Christensen</i> [24]	LiF-NaF-KF + K ₂ NbF ₇ bei 700°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ + 4e ⁻ → Nb ⁰
	<i>Qiao</i> [18] und <i>Taxil</i> [107]	LiF-NaF (1:1 mol-%) + K ₂ NbF ₇ bei 750 – 800°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R) + 4e ⁻ → Nb ⁰ (Q, D)
	<i>Van</i> [16]	LiF-NaF + K ₂ NbF ₇ bei 750°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R, D) + 4e ⁻ → Nb ⁰ (R, D)
	<i>Danek</i> [102]	LiF-KF + K ₂ NbF ₇ bei 700°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R, D) + 4e ⁻ → Nb ⁰ (R, D)
	<i>Los</i> [20]	LiF-KF + K ₂ NbF ₇	Nb ⁵⁺ + 2e ⁻ → Nb ³⁺ + 3e ⁻ → Nb ⁰
Chlorid-System	<i>Lantelme</i> [23,96]	LiCl-KCl + Nb-Ionen durch anod. Auflösung bei 380 – 650°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R) + e ⁻ → Nb ³⁺ (R) → < 620°C: Bildung von Clustern (Nb ₃ Cl ₈) > 620°C: 4Nb ³⁺ → 3Nb ⁴⁺ + Nb ⁰
	<i>Mohamedi</i> [98]	LiCl-KCl + Nb ₃ Cl ₈ bei 400 – 500°C	Nb ₃ Cl ₈ + 6Cl ⁻ → NbCl ₄ ²⁻ + 2NbCl ₅ ²⁻ Nb ³⁺ + e ⁻ → Nb ²⁺ + 2e ⁻ → Cluster + Nb ⁰ (I)
Fluorid-Chlorid-System	<i>Chemla</i> [112] <i>Barhoun</i> [21,22], <i>Khalidi</i> [109], <i>Lantelme</i> [25]	NaCl-KCl (1:1 mol-%) + K ₂ NbF ₇ bei 750 – 850°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ + 4e ⁻ → Nb ⁰
	<i>Konstantinov</i> [113]	KCl-KF + K ₂ NbF ₇ bei 700°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ + 4e ⁻ → Nb ⁰
	<i>Sakawa</i> [200]	NaCl-KCl (1:1 mol-%) + K ₂ NbF ₇	Nb ⁵⁺ + 2e ⁻ → Nb ³⁺ (R) + 3e ⁻ → Nb ⁰ (I)
	<i>Gillesberg</i> [14]	LiCl-KCl-KF + K ₂ NbF ₇ bei 370 – 725°C	Nb ⁵⁺ + e ⁻ → Nb ⁴⁺ (R) + e ⁻ → Nb ³⁺ → < 660°C: Bildung von Clustern (Nb ₃ Cl ₈) > 660°C: 4Nb ³⁺ → 3Nb ⁴⁺ + Nb ⁰

R – reversibel; I – irreversibel; Q – quasi-reversibel; D – diffusionskontrolliert

C) Bestimmung der Doppelschichtkapazität aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie

Das elektrochemische Setup für die Aufnahme des Impedanzspektrums ist in *Kapitel 3.4.1* beschrieben. Die EIS-Messung erfolgte in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C mit einer Arbeitselektrode aus Kupfer (*s. Tabelle 3 b*), einer Platin-Gegenelektrode (*s. Tabelle 3 g*) und der laborgefertigten Fc/Fc⁺-Referenzelektrode (*s. Abbildung 9 b*). Nach einer Messung des OCPs für 60 min wurde drei Scans des Impedanzspektrums in einem Frequenzbereich von 5 MHz bis 1 Hz mit einer sinusförmigen Amplitude von 10 mV aufgezeichnet. Die Auswertung des Spektrums erfolgte mit der Software *EC-Lab* der Firma *BioLogic*. Die Nyquist-Darstellung der Impedanz zeigt einen Halbkreis an den sich ein zweiter Halbkreis andeutet (*s. Abbildung 57 a*).

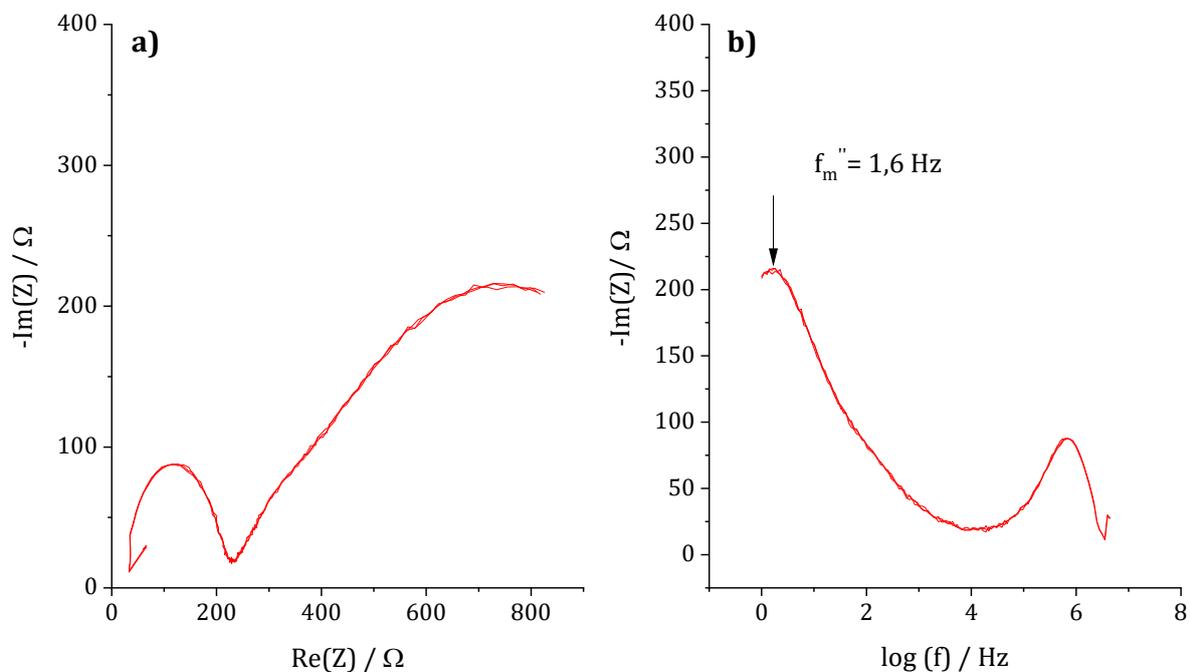


Abbildung 57: EIS in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in [BMP][OTf] bei 100°C an Kupfer a) Nyquist-Darstellung der Impedanz, b) Frequenzabhängigkeit des negativen Imaginärteils der Impedanz mit hervorgehobenen Maximum bei der Frequenz f_m''

Für den Fit zur Auswertung des Impedanzspektrums wurde entsprechendes Ersatzschaltbild (*s. Abbildung 58*) genutzt. Die Komponenten R repräsentieren Widerstände und Q sind sogenannte Konstantphasenelemente (engl. constant phase element, CPE), die aber nach *Gleichung 38* mit der Kapazität verknüpft sind.

$$C = Y_0 (\omega_m'')^{n-1}$$

$$\text{mit } Z(CPE) = Y_0^{-1}(i\omega)^{-n}$$

Gleichung 38

C – Kapazität, Y_0 – Admittanz (als Fitparameter Q ausgegeben), ω – Kreisfrequenz ($2\pi f$), ω_m'' – Kreisfrequenz, bei der im negativen Imaginärteil der Impedanz ein Maximum vorliegt, n – Exponent (als Fitparameter a ausgegeben), Z – Impedanz, i – komplexe Einheit

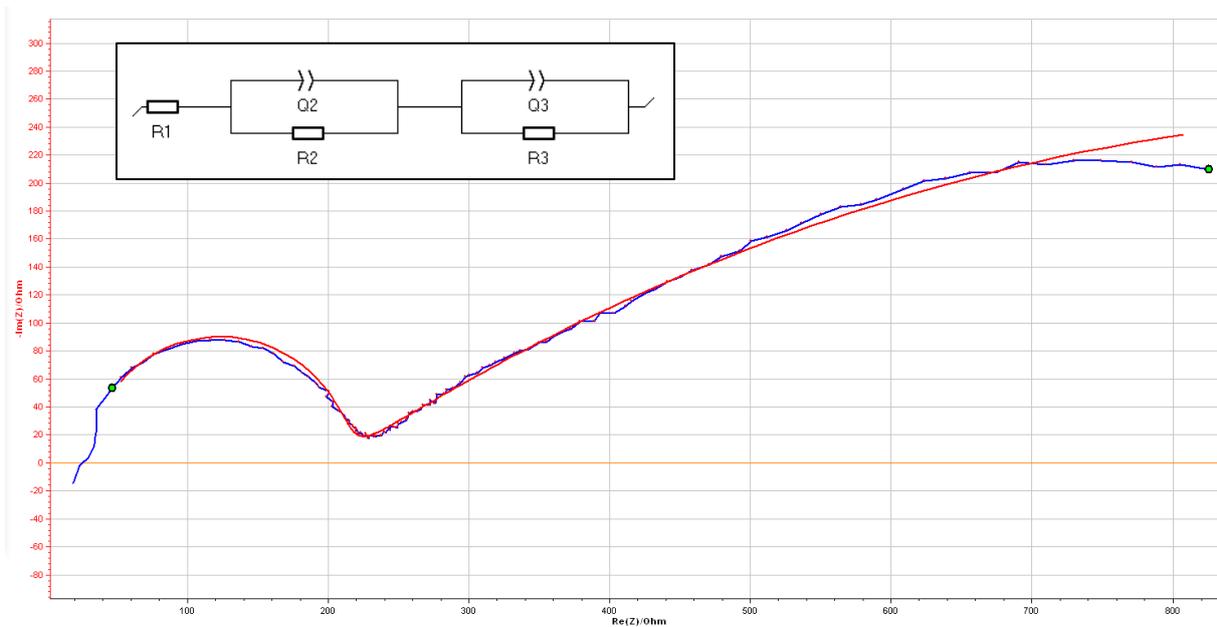


Abbildung 58: Fit zur Auswertung des Impedanzspektrums von Abbildung 57 a und genutztes Ersatzschaltbild

Bezogen auf den Elektrolyten stellt R1 den Elektrolytwiderstand dar. Eine Parallelschaltung aus C und R repräsentiert i. d. R. die elektrochemische Doppelschicht und zeigt in der Nyquist-Darstellung einen Halbkreis. Ist dieser gestaucht kann die Kapazität C durch das Konstantphasenelement Q ersetzt werden. Die aus dem Fit erhaltenen Werte zeigen (s. Tabelle 16), dass im Fall des ersten Halbkreises (R2 und Q2) durch $a_2 \approx 1$ der Exponent 0 wird, was einer idealen Kapazität entspricht. Demnach handelt es sich mit Q2 bzw. C2 um die Doppelschichtkapazität mit einem Wert von etwa 1,7 nF bzw. 54,1 nF cm⁻² und mit R2 um den Durchtrittswiderstand mit einem Wert von ca. 177 Ω. Durch die Besonderheiten der Grenzflächenstruktur Elektrode/IL deutet sich ein zweiter, aber gestauchter Halbkreis an, der sich durch Q3 und R3 beschreiben lässt. Die Umrechnung von Q3 in eine Kapazität gemäß Gleichung 38 ergibt mit einem f_m'' von 1,6 Hz ein C3 = 0,1204 mF bzw. 3,834 mF cm⁻².

Tabelle 16: Erhaltene Parameter aus dem Fit des Impedanzspektrums mit entsprechendem Ersatzschaltbild aus Abbildung 58

Komponente	Wert
R1	$28,0 \pm 2,3 \Omega$
Q2	$1,727 \pm 0,242 \times 10^{-9} \text{ (F s)}^{(a-1)}$
a2	$0,99 \pm 0,58$
R2	$176,6 \pm 2,3 \Omega$
Q3	$0,504 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-6} \text{ (F s)}^{(a-1)}$
a3	$0,377 \pm 0,502$
R3	$1652,0 \pm 21,2 \Omega$

D) Mathematica Script zur Auswertung der DPV-Kurven für reversible und quasireversible Niob-Reduktion

Durch den Befehl `raw = Import [...]` wird die DPV-Messung in das *Mathematica Script* importiert (s. Abbildung 59). Mit `data = Table [...]` werden die gesamten Messdaten in einer Tabelle im Hintergrund verarbeitet und die DPV-Messkurve durch `ListPlot = data [...]` graphisch dargestellt. Um nun einzelne Peaks auszuwerten, werden mit `pdata = Table [...]` nur Messdaten eines Peaks betrachtet und mit `ListPlot = pdata [...]` angezeigt.

```

SetDirectory["C:\\Users\\anen8500\\Desktop\\Ionic Liquids\\DPV für Mathematica"];
|lege Verzeichnis fest
raw = Import["DPV_Cu(r=1mm)_in new 0,25M NbCl5 [BMP] [OTf]_100°C.dat"];
|importiere
area =  $\pi (1 \times 10^{-3})^2$ ;
(* Read EC-Lab *.mpt original data files, rows 14 (E) and 13 ( $\Delta I$ ) *)
data = Table[Flatten[{(i - 53) / 2, raw[[i, 14]],  $10^{-6}$  raw[[i, 13]] / area}],
|Tabelle |ebene ein
    {i, 53, Length[raw], 2}];
|Länge
TableForm[data, TableHeadings -> {None, {"No.", "E/V", " $\Delta j / (A m^{-2})$ "}}];
|Tabellendarstellung |Tabellenüberschriften |keine
ListPlot[data[[All, {2, 3}]], AxesLabel -> {"E/V", " $\Delta j / (A m^{-2})$ "}]
|listenbezogene Gr... |alle |Achsenbeschriftung
pdata = Table[data[[i, {2, 3}]], {i, 10, 50}];
|Tabelle
TableForm[pdata, TableHeadings -> {None, {"E/V", " $\Delta j / (A m^{-2})$ "}}];
|Tabellendarstellung |Tabellenüberschriften |keine
ListPlot[pdata, AxesLabel -> {"E/V", " $\Delta j / (A m^{-2})$ "}]
|listenbezogene Gr... |Achsenbeschriftung

```

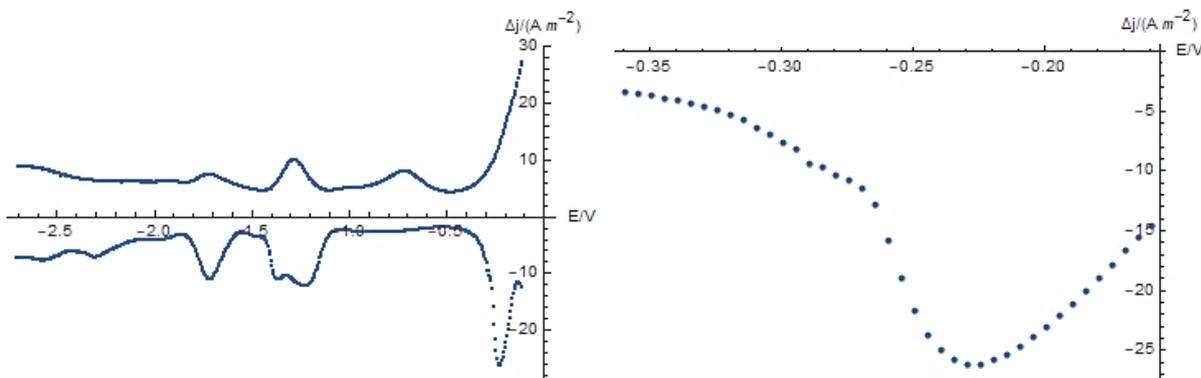


Abbildung 59: Implementierung der DPV-Messdatei und graphische Darstellung der DPV-Messkurve im Mathematica Script

Anschließend werden die Gleichungen für den Fit der reversiblen Reduktion definiert (s. Abbildung 60).

```

ClearAll[deltaj, pa, sigma]
|lösche alle
(* This is eq. 7.3.19 as current density instead of current *)
(* dtau is shorthand for [tau - tau'] *)
fn =  $\frac{r \text{ temp}}{fc}$ ;
xi =  $\left(\frac{dox}{dr}\right)^{1/2}$ ;
deltaj[e_] = offset -  $\frac{z \text{ fc } dox^{1/2} \text{ coxb}}{(\pi \text{ dtau})^{1/2}} \left( \frac{pa[e] (1 - \text{sigma}^2)}{(\text{sigma} + pa[e]) (1 + pa[e] \text{sigma})} \right)$ ;

pa[e_] = xi Exp[(z / fn) (e + (deltae / 2) - e0)];
|Exponentialfunktion
sigma = Exp[(z / fn) (deltae / 2)];
|Exponentialfunktion

```

Abbildung 60: Definition der DPV-Gleichungen im Mathematica Script¹⁸ für den Fit einer reversiblen Reduktion

Durch den Befehl $param = \{...\}$ werden den Parametern der Gleichungen Werte zugewiesen (s. Abbildung 61). Die graphische Darstellung der Funktion $\Delta j(E)$ erfolgt durch den Befehl $g1 = Plot[...]$ und wird mit $Show[g1, g2, ...]$ anhand der zuvor zugewiesenen Parameterwerte angezeigt (s. Abbildung 61, dicke blaue Kurve). Die Parameter fc , r und $temp$, sind Naturkonstanten und $deltae$ und $dtau$ sind durch die Messmethode vorgegebene Werte. Dadurch ist eine Anpassung von $\Delta j(E)$ an die Messwerte nur über Variation der anderen Parameter $coxb$, $offset$, z , $e0$, dox und dr möglich. Diese Variablen werden zunächst solange manuell angepasst, bis die blaue Kurve $\Delta j(E)$ annäherungsweise den Messwerten entspricht.

¹⁸ f_n = NERNST-Faktor (f_n), r = universelle Gaskonstante (R), $temp$ = absolute Temperatur (T), fc = FARADAY-Konstante (F), dox = Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies (D_{ox}), dr = Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies (D_R), $deltaj$ = Stromdichtedifferenz im DPV (Δj), $offset$ = Basislinie des Peaks, z = Anzahl übertragener Elektronen (z), $coxb$ = Elektrolytkonzentration der oxidierten Spezies (c_{ox}^*), $dtau$ = Pulsbreite ($P_W = \tau - \tau'$), $pa = P_A$, $sigma = \sigma$, $xi = \xi$, e = Elektrodenpotential(E), $deltae$ = Pulshöhe (P_H oder ΔE), $e0$ = formelles Standardpotential (E^0)

```

ClearAll[param]
|lösche alle
param = {fc → 96485, r → 8.314, temp → 373, deltae → -0.015, dtau → 100 × 10-3,
         offset → -2, z → 1, e0 → -0.235, coxb → 250, dox → 2.5 × 10-11, dr → 2.5 × 10-11};
g2 = ListPlot[pdata];
|listenbezogene Graphik
g1 = Plot[deltaj[e] /. param, {e, -0.4, -0.1}, PlotStyle → {Thick, Blue},
|stelle Funktion graphisch dar |Darstellungsstil |dick |blau
      AxesLabel → {"E/V", "Δj / (A m-2)"}];
|Achsenbeschriftung
Show[g1, g2, PlotRange → All, AxesLabel → {"E/V", "Δj / (A m-2)"}]
|zeige an |Koordinatenb... |alle |Achsenbeschriftung

```

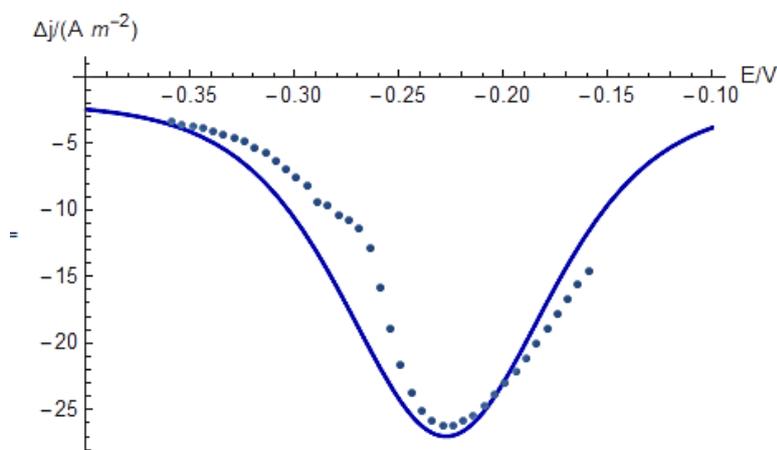


Abbildung 61: Parameterdefinition im Mathematica Script für die reversible Fit-Funktion der Niob-Reduktion in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ am Peak R1 (gemessen an Kupfer bei 100°C) und deren graphische Darstellung

Die damit erhaltenen Parameterwerte dienen dann im Befehl `fpar = FindFit [...]` als Anfangswerte für den Fit der reversiblen Reduktion (s. Abbildung 62). Zusätzlich zu den anderen fünf konstanten Parametern, die als `constpar` definiert sind, wird auch der Parameter `offset` als Konstante festgelegt, da er ablesbar ist und andernfalls zu viele Parameter variabel sind. Unter Berücksichtigung der zu Beginn der Reduktion vorliegenden Komplexe $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^-$ und $[\text{NbCl}_4(\text{OTf})_2]^{2-}$ gemäß IR- und Raman-Messungen liegen im Elektrolyten zwei unterschiedliche Niob-Komplexe im Gleichgewicht vor (s. Kapitel 4.3). Die Ausgangskonzentration von $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ entspricht demnach nicht exakt der tatsächlichen Konzentration der oxidierten Spezies c_{ox}^* , da das Verhältnis beider Komplexe aufgrund der Temperaturabhängigkeit nicht bekannt ist. Deshalb wird der Parameter `coxb` nicht als konstant vorausgesetzt, sondern im Rahmen des Fits der reversiblen Reduktion ausgegeben.

```

ClearAll[constpar, fpar]
|lösche alle
constpar = {fc → 96485, r → 8.314, temp → 373, deltae → -0.015, dtau → 100 × 10-3, offset → -2};
fpar = FindFit[pdata, deltaj[e] /. constpar, {{z, 1}, {coxb, 250}, {e0, -0.235},
|ermittle Anpassung
  {dox, 2.5 × 10-11}, {dr, 2.5 × 10-11}}, e]
ClearAll[g1, g2]
|lösche alle
g2 = ListPlot[pdata];
|listenbezogene Graphik
g1 = Plot[deltaj[e] /. constpar /. fpar, {e, -0.4, -0.1}, PlotStyle → {Thick, Blue}];
|stelle Funktion graphisch dar |Darstellungsstil |dick |blau
Show[g1, g2, PlotRange → All, AxesLabel → {"E/V", "Δj/(A m-2)"}]
|zeige an |Koordinatenb... |alle |Achsenbeschriftung
{z → 1.07558, coxb → 210.826, e0 → -0.245033, dox → 2.44429 × 10-11, dr → 1.02887 × 10-10}

```

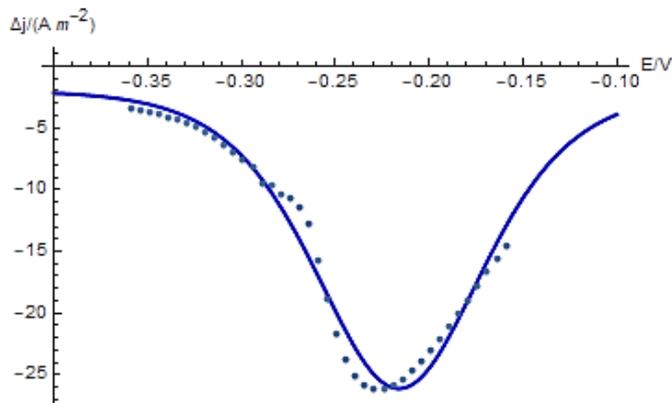


Abbildung 62: Ausgabe des Fits für die reversible Niob-Reduktion in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ am Peak R1 (gemessen an Kupfer bei 100°C) und deren graphische Darstellung

Die nach dem Fit der reversiblen Reduktion ausgegebenen Werte des ersten Reduktionspeaks R1 sind: $z = 1,08$, $c_{\text{Ox}}^* = 210,8 \text{ mol m}^{-3}$, $E^{0'} = -0,245 \text{ V}$, $D_{\text{Ox}} = 2,44 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{\text{R}} = 1,03 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die zu Grunde liegende Gleichung für den Fit der quasireversiblen Reduktion im *Mathematica Script* wird mit *djqrev* deutlich komplexer. Zum einen werden zusätzlich scheinbare Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies *coxapp* und *crapp* an der Elektrodenoberfläche zur Zeit t ($c_{\text{Ox}}^*(0,t)$ bzw. $c_{\text{R}}^*(0,t)$) definiert. Zum anderen sind für die Bestimmung der Standard-Geschwindigkeitskonstante k_0 (k^0) die heterogenen Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} (k_{Ox}) und k_{r} (k_{R}) für die oxidierte und reduzierte Spezies sowie der Durchtrittsfaktor α (α) als zusätzliche Eingangsparameter notwendig (s. Abbildung 63).

```

(* quasi-reversibel *)
ClearAll[param, paramqrev, theta, thetap, coxapp, crapp, jqrev, djrev, jqrev, djqrev]
|lösche alle
param = {fc → 96485, r → 8.314, temp → 373, deltae → -0.015, dtau → 100 × 10-3, offset → -2,
  e0 → -0.245, z → 1, coxb → 211, dox → 2.444 × 10-11, dr → 1.029 × 10-10};
(* First some general definitions *)
theta[e_] = Exp[(z / fn) (e - e0)];
|Exponentialfunktion
thetap[e_] = Exp[(z / fn) (e - e0 + deltae)];
|Exponentialfunktion
(* Apparent concentrations that are established by the long potential plateau at the potential E *)
coxapp[e_] = coxb  $\frac{\text{xi theta}[e]}{1 + \text{xi theta}[e]}$ ;
crapp[e_] = coxb  $\frac{\text{xi}}{1 + \text{xi theta}[e]}$ ;
(*Current density for quasi-reversible kinetics after pulse for DPV*)
kox[e_] = k0 Exp[-alpha  $\frac{(e + deltae - e0)}{\text{fn}}$ ];
|Exponentialfunktion
kr[e_] = k0 Exp[(1 - alpha)  $\frac{(e + deltae - e0)}{\text{fn}}$ ];
|Exponentialfunktion
h[e_] =  $\frac{\text{kr}[e]}{\text{dr}^{1/2}} + \frac{\text{kox}[e]}{\text{dox}^{1/2}}$ ;
(* jqrev[e_,t_]=fc (coxb[e] kox -crb[e] kr) Exp[h^2t]Erfc[h t^1/2] *)
paramqrev = {k0 → 6 × 10-5, alpha → 0.5};
dqrev[e_] = offset - (fc (coxapp[e] kox[e] - crapp[e] kr[e]) Exp[(h[e])2 dtau] Erfc[h[e] dtau1/2]);
|Exponentialfunktion |komplementäre Fehlerfunktion

```

Abbildung 63: Definition der DPV-Gleichungen im Mathematica Script für den Fit einer quasireversiblen Reduktion

Durch die Definition von $g3 = \text{Plot}[\dots]$ wird die Funktion $djqrev[e_]$ basierend auf den Parametern, die aus dem Fit der reversiblen Reduktion erhalten worden, sowie den neuen Parametern, die für den Fit der quasireversiblen Reduktion ($paramqrev$) notwendig sind, erstellt. Durch den Befehl $Show[g3, g2, \dots]$ wird die Funktion (s. Abbildung 64, roter Graph) sowie die Messwerte (s. Abbildung 64, blaue Punkte) graphisch dargestellt. Dabei werden ähnlich zu dem Fit der reversiblen Reduktion die $paramqrev$ solange manuell angepasst, bis beide Kurven weitestgehend übereinstimmen.

```

g3 = Plot[djqrev[e] /. param /. paramqrev, {e, -0.4, -0.1},
  |stelle Funktion graphisch dar

PlotRange → All, PlotStyle → Red, PlotLegends → {"quasirev"},
  |Koordinatenb... |alle |Darstellungsstil |rot |Legenden der Graphik

AxesLabel → {"E/V", "Δj/(A m-2)"}];
  |Achsenbeschriftung

Show[g3, g2, PlotRange → All, AxesLabel → {"E/V", "Δj/(A m-2)"}]
  |zeige an |Koordinatenb... |alle |Achsenbeschriftung

data = Table[{e, dqjrev[e] /. param /. paramqrev} /. e → e,
  |Tabelle

  {e, -0.4, -0.1, 0.01}];

TableForm[data, TableHeadings → {None, {"E/V", "j/(A m-2)"}}];
  |Tabellenüberschriften |keine

SetDirectory[NotebookDirectory[]];
  |Notebook-Verzeichnis

Export["dpv_qrev.dat", data];
  |exportiere

```

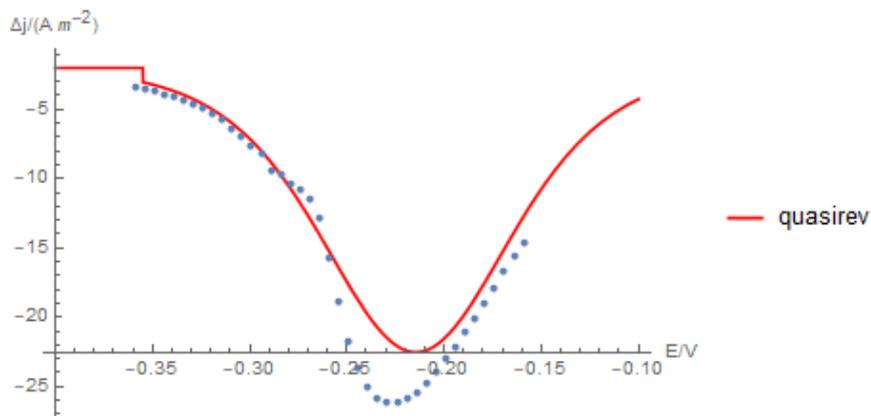


Abbildung 64: Parameterdefinition im Mathematica Script für die quasireversible Fit-Funktion der Niob-Reduktion in $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ am Peak R1 (gemessen an Kupfer bei 100°C) und deren graphische Darstellung

Die Ausgabewerte des Fits der reversiblen Reduktion sind Anfangswerte für den Fit der quasireversiblen Reduktion. Zudem wurden zur Vereinfachung E^0 , c_{Ox}^* , z und α auch als *constpar* definiert (s. Abbildung 65).

```
ClearAll[constpar, fpar]
```

```
[lösche alle
```

```
constpar = {fc → 96485, r → 8.314, temp → 373, deltae → -0.015, dtau → 100 × 10-3,
```

```
offset → -2, z → 1, e0 → -0.245, coxb → 211, alpha → 0.5};
```

```
fpar = FindFit[pdata, djqrev[e] /. constpar, {{dox, 2.444 × 10-11}, {dr, 1.029 × 10-10}, {k0, 6 × 10-5}}, e]
```

```
[ermittle Anpassung
```

```
ClearAll[g1, g2, g3]
```

```
[lösche alle
```

```
g2 = ListPlot[pdata];
```

```
[listenbezogene Graphik
```

```
g4 = Plot[djqrev[e] /. constpar /. fpar, {e, -0.4, -0.1}, PlotStyle → {Thick, Blue}];
```

```
[stelle Funktion graphisch dar
```

```
[Darstellungsstil [dick
```

```
[blau
```

```
Show[g2, g4, PlotRange → All, AxesLabel → {"E/V", "Δj/(A m-2

```

```
[zeige an [Koordinatenb... [alle [Achsenbeschriftung
```

```
{dox → 3.11176 × 10-11, dr → 1.2675 × 10-10, k0 → 0.0000997238}
```

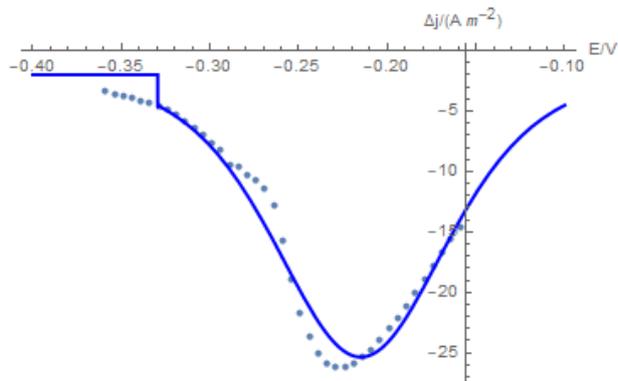


Abbildung 65: Ausgabe des Fits für die quasireversible Niob-Reduktion in 0,25 mol l⁻¹ NbCl₅ in [BMP][OTf] am Peak R1 (gemessen an Kupfer bei 100°C) und deren graphische Darstellung

Tabelle 17: DPV-Analyse der Niob-Reduktion mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbCl}_5$ in $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ aus den
 a) Halbwertsbreiten (FWHM), b) Mathematica Skript für reversible Reduktion und
 c) Mathematica Skript für quasireversible Reduktion

		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
a	E^0 in V	0,19	0,01	-0,14	-0,28	-0,86	-1,35	-1,71	-2,13	-2,37	-2,62
	z	0,91	0,78	1,42	0,68	0,38	0,63	0,84	0,86	0,49	0,43
b	E^0 in V	0,17	-0,02	-0,16	-0,28	-0,87	-1,35	-1,74	-2,02	-2,27	-2,63
	c_{ox} in mol m^{-3}	118	145	177	199	70	252	183	18	216	135
	z	1,15	0,85	1,15	0,84	0,51	0,71	0,97	0,59	0,37	0,62
	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-11}$	$9,1 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^{-12}$	$9,9 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-11}$	$5,0 \times 10^{-11}$	$3,8 \times 10^{-12}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$3,9 \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-13}$	$4,2 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-11}$
c	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$4,3 \times 10^{-12}$	$9,1 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-8}$	$9,5 \times 10^{-11}$	$5,6 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-9}$	$7,8 \times 10^{-9}$	$8,6 \times 10^{-9}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$5,9 \times 10^{-12}$	$8,9 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$4,7 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-11}$	$6,3 \times 10^{-8}$
	k^0 in m s^{-1}	$5,8 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$
	α	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5

Tabelle 18: DPV-Analyse der Niob-Reduktion mit $0,25 \text{ mol l}^{-1} \text{ NbF}_5$ in $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ und $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$
 aus den a) Halbwertsbreiten (FWHM), b) Mathematica Skript für reversible Reduktion und
 c) Mathematica Skript für quasireversible Reduktion

		[BMP][OTf]		[BMP][TFSI]	
		R1	R2	R1	R2
a	E^0 in V	-0,85	-1,61	-1,09	-1,57
	z	0,19	0,58	0,33	0,67
b	E^0 in V	-0,85	-1,62	-0,98	-1,61
	c_{ox} in mol m^{-3}	205	240	224	153
	z	0,34	0,71	0,38	0,66
	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$8,6 \times 10^{-12}$	$7,3 \times 10^{-13}$	$2,1 \times 10^{-10}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-12}$	$5,3 \times 10^{-14}$	$9,3 \times 10^{-10}$
c	D_{ox} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$9,6 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$
	D_{R} in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$3,3 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-7}$
	k^0 in m s^{-1}	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-5}$
	α	0,1	0,5	0,1	0,5

EIGENE PUBLIKATIONEN UND KONFERENZBEITRÄGE

Publikationen:

1. A. Endrikat; R. Böttcher, T. Engemann, A. Ispas, R. Peipmann und A. Bund: *Abscheidung unedler Metalle aus ionischen Flüssigkeiten für den Korrosionsschutz*, Galvanotechnik 108 (11) (2017), 2179-2188.
2. A. Endrikat, N. Borisenko, A. Ispas, R. Peipmann, F. Endres, A. Bund: *Electrochemical reduction mechanism of NbF₅ and NbCl₅ in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate*, Electrochimica Acta. 321 (2019) 134600. doi:10.1016/j.electacta.2019.134600.

Publikationen als Co-Autor:

1. T. Engemann, A. Endrikat, A. Ispas und A. Bund: *Elektrochemische Abscheidung von Refraktärmetalllegierungen aus ionischen Flüssigkeiten*, WOMAG 9 (2019).
2. L. Seidl, T. Carstens, A. Endrikat, T. Engemann, C. Egger, M. Manolova, E. Moustafa, I. Scharf, G. Yesilbas, E. Eke, S. Martens, L. Asen, P. Fischer, A. Ispas, R. Peipmann, S. Ivanov, Q. Wu, N. Behrens, N. Borisenko, D. Höhlich, A. Dietz, R. Böck, A. Bund, F. Kühn, T. Lampke, F. Endres und O. Schneider: *Neue galvanotechnische Beschichtungsprozesse aus ionischen Flüssigkeiten*, WOMAG 9 (2019).
3. R. Böttcher, A. Endrikat, T. Engemann, M. Fritz, V. Gruia, S. Hesamedini, A. Ispas, M. Leimbach, U. Schmidt, R. Sottor und A. Bund: *Elektrochemische Oberflächentechnik*, DGM - dIALOG 3 (2019).
4. N. Borisenko, A. Ispas, Q. Wu, T. Carstens, N. Behrens, J. Karg, T. Engemann, A. Endrikat, A. Bund and F. Endres: *Electrocodeposition of Titanium and Gallium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Trifluoromethanesulfonate*, Journal of the Electrochemical Society 167 (2020) 122512. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abb27f>.

Konferenzbeiträge:

1. **Faraday Discussion – Ionic Liquids: From Fundamental Properties to Practical Applications** (11. – 13.09.2017), Cambridge, UK, Posterbeitrag: *Electrochemical Deposition Process of Refractory Metals from Ionic Liquids*, A. Endrikat, T. Engemann, A. Ispas, R. Peipmann, A. Bund
2. **655. WE-Heraeus-Seminar: Surfaces and Interfaces of Ionic Liquids** (03. – 06.12.2017), Bad Honnef, Deutschland, Posterbeitrag: *Electrodeposition Process of Niobium from Ionic Liquids for Surface Finishing Applications under Harsh Conditions*, A. Endrikat, A. Ispas, R. Peipmann, A. Bund
3. **69th Meeting of the International Society of Electrochemistry** (02. – 07.09.2018) Bologna, Italien, Vortrag: *Ionic liquid based electrolytes for electrochemical niobium deposition*, A. Endrikat, N. Borisenko, A. Ispas, R. Peipmann, V. Hofmann, F. Endres und A. Bund
4. **ZVO Oberflächentage 2018** (19. – 21.09.2018), Leipzig, Deutschland, Vortrag: *Ionische Flüssigkeiten: Perspektive der Galvanotechnik zur Abscheidung Niob-basierter Schichten*, A. Endrikat, A. Ispas, R. Peipmann und A. Bund
5. **2. InnoEMat Statusseminar** (29. – 30.10.2018), Frankfurt am Main, Deutschland, Posterbeitrag: *GALACTIF – Neue elektrochemische Prozesse für Tantal- und Niob-Schichten*, A. Endrikat, T. Engemann, A. Ispas, R. Peipmann und A. Bund
6. **ZVO Oberflächentage 2019** (11. – 13.09.2019), Berlin, Deutschland, Vortrag: *Optimierung der elektrochemischen Abscheidung von Niob aus ionischen Flüssigkeiten*, A. Endrikat, A. Ispas und A. Bund
7. **3. InnoEMat Statusseminar** (18. – 19.09.2019), Dresden, Deutschland, Posterbeitrag: *GALACTIF – Neue elektrochemische Prozesse für Tantal- und Niob-Schichten*, A. Endrikat, T. Engemann, A. Ispas und A. Bund
8. **236th Meeting of the Electrochemical Society** (13. – 17.10.2019) Atlanta, USA, Vortrag: *Investigation on Parameters Influencing the Electrodeposition on Niobium-based Layers*, A. Endrikat, A. Ispas und A. Bund

Konferenzbeiträge als Co-Autor:

1. **68th Meeting of the International Society of Electrochemistry** (27.08. – 1.09.2017), Providence, USA, *Ultrasound Supported Electrodeposition of Tantalum*, A. Bund, L. Asen, A. Ispas, S. Martens, L. Seidl, R. Peipmann, T. Engemann, A. Endrikat, O. Schneider

2. **68th Meeting of the International Society of Electrochemistry** (27.08. – 1.09.2017), Providence, USA, *Electrochemical Deposition of reactive metals and their alloys from ionic liquids*, T. Engemann, A. Endrikat, R. Böttcher, A. Ispas, R. Peipmann, A. Bund
3. **232nd Meeting of the Electrochemical Society** (1. – 5.10. 2017), National Harbor, MD, USA, *Pulse Electrodeposition of Refractory Metals in Ionic Liquids (Invited talk)*, A. Ispas, A. Endrikat, T. Engemann, R. Peipmann, A. Bund
4. **32nd International Conference on Surface Modification Technologies** (27.06. – 29.06.2018), San Sebastian, Spanien, Vortrag: *Niobium electrodeposition in ionic liquids*, A. Ispas, A. Endrikat, T. Engemann, R. Peipmann und A. Bund
5. **2019 Ionic Liquids Research Theme "Progress in Electrochemistry of Ionic Liquids"** (05.07.2019) Yokohama, Japan, Vortrag: *Electrodeposition Processes in Ionic Liquids Studied by in-situ Microgravimetry*, A. Bund, A. Ispas, A. Endrikat, T. Engemann, R. Böttcher
6. **9th European Pulse Plating Seminar / EAST Forum 2020** (05. – 06.03.2020), Wien, Österreich, Vortrag: *Electrodeposition of tantalum and niobium in ionic liquids by pulse plating*, A. Ispas, T. Engemann, A. Endrikat, A. Bund
7. **9th Scientific Conference of the Doctoral Schools of "Dunarea de Jos" University of Galati, Romania** (10. – 11.06.2021), Vortrag (Online Meeting): *Electrodeposition from Ionic Liquids*, A. Ispas, A. Endrikat, R. Böttcher, T. Engemann, A. Bund

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1:	KRAFT-ABSTANDSKURVE EINER SICH AN EINE GOLD-ELEKTRODE (111) ANNÄHERNDEN AFM-SPITZE BEIM OCP (LINKS) UND -1 V (RECHTS) IN [BMP][FAP] ^[69]	12
ABBILDUNG 2:	MODELL ZUR GRENZFLÄCHENSTRUKTUR ELEKTRODE/IL ^[79]	12
ABBILDUNG 3:	UMSTRUKTURIERUNGSPROZESSE AN DER GRENZFLÄCHE ELEKTRODE/IL WÄHREND POLARISATION MIT ZEITLICHER EINORDNUNG ^[84]	14
ABBILDUNG 4:	CV VON 0,25 MOL L ⁻¹ (NbF ₅ + LiF) IN [BMP][TFSI] BEI RT UND 170°C MIT 10 MV S ⁻¹ AN A) GOLD UND B) KUPFER ^[92]	22
ABBILDUNG 5:	DPV-METHODE: A) POTENTIAL-ZEIT-VERLAUF UND B) STROM-ANTWORT ^[145]	28
ABBILDUNG 6:	A) ELEKTRISCHES UND B) MECHANISCHES ERSATZSCHALTBILD EINES SCHWINGQUARZES AN LUFT UND OHNE BELADUNG ^[157]	33
ABBILDUNG 7:	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RESONANZKURVE FÜR VERSCHIEDENE SZENARIEN, A) QUARZ OHNE BELADUNG, B) BELADUNG MIT STARRER SCHICHT, C) BELADUNG MIT VISKOELASTISCHER SCHICHT ^[173]	35
ABBILDUNG 8:	METHODISCHES VORGEHEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN UNTERSUCHUNG DER NIOB-ELEKTROLYTE UND DER RESULTIERENDEN SCHICHTEN	36
ABBILDUNG 9:	A) ELEKTROCHEMISCHER VERSUCHSAUFBAU MIT EINER DREI-ELEKTRODEN-ANORDNUNG, WE: Cu, CE: Pt UND RE: Fc/Fc ⁺ BASIERTE Pt-RE; B) LABORGEFERTIGTE Pt-Fc/Fc ⁺ RE	41
ABBILDUNG 10:	HANDSCHUHBOX DER FIRMA GS (MODELL ε-LINE)	41
ABBILDUNG 11:	CV DER Fc/Fc ⁺ -RE IN EINER 5 MMOL L ⁻¹ LÖSUNG AUS FERROCEN IN [BMP][TFSI], GEMESSEN MIT 20 MV S ⁻¹ AN EINEM Pt-DRAHT BEI RT	48
ABBILDUNG 12:	CV DER REINEN ILS GEMESSEN MIT 20 MV S ⁻¹ AN PLATIN BEI RT	50
ABBILDUNG 13:	CV DER REINEN ILS GEMESSEN MIT 20 MV S ⁻¹ AN PLATIN BEI 100°C	50
ABBILDUNG 14:	DPV-QCM IN REINEM [BMP][OTf] BEI 100°C AN EINEM AU-BESCHICHTETEN QUARZ MIT P _H = 15 mV, S _H = -5 mV, P _W = 100 ms, S _T = 600 ms (ENTSPRICHT 8,33 MV S ⁻¹)	51
ABBILDUNG 15:	ELEKTROLYTE MIT VERSCHIEDENEN NIOB-HALOGENIDEN IN [BMP][TFSI]	52
ABBILDUNG 16:	ELEKTROLYTE MIT NbCl ₅ IN VERSCHIEDENEN ILS	52
ABBILDUNG 17:	A) RAMAN UND B) FIR-SPEKTREN VON [BMP][OTf] MIT UNTERSCHIEDLICHEN NbF ₅ KONZENTRATIONEN: — OHNE, — MIT 0,25 MOL L ⁻¹ UND — MIT 0,5 MOL L ⁻¹ NbF ₅	53
ABBILDUNG 18:	A) RAMAN UND B) FIR-SPEKTREN VON [BMP][OTf] MIT UNTERSCHIEDLICHEN NbCl ₅ KONZENTRATIONEN: — OHNE, — MIT 0,1 MOL L ⁻¹ , — MIT 0,25 MOL L ⁻¹ , — MIT 0,5 MOL L ⁻¹ UND — MIT 1 MOL L ⁻¹ NbCl ₅	53

<hr/>	
ABBILDUNG 19:	ELEKTROAKTIVE NIOB-SPEZIES BASIEREND AUF RAMAN- UND IR-SPEKTREN
	A) IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbF}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ UND B) IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ 54
ABBILDUNG 20:	SCREENING VERSCHIEDENER NIOB-ELEKTROLYTE BEI 100°C AN KUPFER VON OCP IN KATHODISCHE RICHTUNG, A) CV MIT 20 mV s^{-1} , B) DPV MIT $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (ENTSPRICHT $8,33 \text{ mV s}^{-1}$) 55
ABBILDUNG 21:	DPV FÜR VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN VON $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ AN KUPFER MIT $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ 58
ABBILDUNG 22:	DPV MIT $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN VERSCHIEDENEN ILS BEI RT AN NIOB MIT $P_H = 55 \text{ mV}$, $S_H = -25 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ 59
ABBILDUNG 23:	DPV MIT VERSCHIEDENEN NB-HALOGENIDEN IN $[\text{BMP}][\text{TFSI}]$ BEI 100°C AN KUPFER MIT $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (1. ZYKLUS) 60
ABBILDUNG 24:	DPV AN VERSCHIEDENEN SUBSTRATEN MIT $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI 100°C MIT $P_H = 15 \text{ mV}$, $S_H = -5 \text{ mV}$, $P_W = 100 \text{ ms}$, $S_T = 600 \text{ ms}$ (1. ZYKLUS) 62
ABBILDUNG 25:	REM UND EDX NIOB-BASIRTER SCHICHTEN AUS VERSCHIEDENEN ELEKTROLYTEN ABGESCHIEDEN BEI $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ BEI 100°C FÜR 30 MIN AUF KUPFER 65
ABBILDUNG 26:	NIOB-BASIERTE SCHICHTEN MIT ZUGEHÖRIGEM RFA-SCHICHTDICKENPROFIL ABGESCHIEDEN AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ UND 100°C FÜR A) 10 MIN, B) 30 MIN UND C) 1 H 66
ABBILDUNG 27:	MORPHOLOGIE DER NIOB-BASIRTE SCHICHT ABGESCHIEDEN AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ UND 100°C NACH 30 MIN VOM OBEREN (I) ZUM UNTEREN (IV) TEIL DER SCHICHT 67
ABBILDUNG 28:	ZUSAMMENSETZUNG DER NIOB-BASIRTE SCHICHT ABGESCHIEDEN AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ UND 100°C NACH 30 MIN VOM OBEREN (I) ZUM UNTEREN (IV) TEIL DER SCHICHT, GEW.-% (LINKS) UND AT.-% (RECHTS) 67
ABBILDUNG 29:	XPS-DETAILSPEKTRUM FÜR DAS NB-3D-ORBITAL NACH 30 MIN SPUTTERN (2 keV , 10^{-6} mbar) DER NIOB-BASIRTE SCHICHT (ABGESCHIEDEN AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI 100°C FÜR 2 H UND $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) 69
ABBILDUNG 30:	ZUSAMMENSETZUNG (AT.-%) DER NIOB-BASIRTE SCHICHTEN GEMESSEN MIT A) EDX UND B) XPS, ABGESCHIEDEN AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ BEI 100°C UND $-2,5 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 71
ABBILDUNG 31:	CV DES $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN $[\text{BMP}][\text{OTf}]$ FÜR VERSCHIEDENE VORSCHUBGESCHWINDIGKEITEN AN KUPFER VON OCP IN KATHODISCHE RICHTUNG BEI 100°C (1. ZYKLUS) 72

ABBILDUNG 32: PRODUKT AUS D UND Z^2 FÜR VERSCHIEDENE NIOB-ELEKTROLYTE BEI A) RT UND B) 100°C AUS POTENTIOSTATISCHEN MESSUNGEN AN NIOB BEI DEN PEAKPOTENTIALEN DES DPV	73
ABBILDUNG 33: DPV MIT NbF_5 UND $NbCl_5$ IN $[BMP][TFSI]$ UND $[BMP][OTf]$ AN KUPFER BEI 100°C MIT $P_H = 15$ mV, $S_H = -5$ mV, $P_W = 100$ ms, $S_T = 600$ ms	74
ABBILDUNG 34: AUS HALBWERTSBREITEN DER DPV-PEAKS ERMITTELTE ANZAHL ÜBERTRAGENER ELEKTRONEN AN KUPFER	75
ABBILDUNG 35: AN DIE MESSKURVE OPTIMAL ANGENÄHERTE PARAMETER FÜR $\Delta TAJ[E]$; $FC = 96485$, $R = 8,314$, $TEMP = 373$, $\Delta TAE = -0,015$, $DTAU = 0,1$, $OFFSET = -2$, $Z = 1$, $E_0 = -0,235$, $COXB = 250$, $DOX = 2,5 \times 10^{-11}$ UND $DR = 2,5 \times 10^{-11}$ (FÜR FIT DER REVERSIBLEN REDUKTION)	77
ABBILDUNG 36: EINFLUSS DES PARAMETERS $COXB$ AUF $\Delta TAJ[E]$, WENN $FC = 96485$, $R = 8,314$, $TEMP = 373$, $\Delta TAE = -0,015$, $DTAU = 0,1$, $OFFSET = -2$, $Z = 1$, $E_0 = -0,235$, $DOX = 2,5 \times 10^{-11}$ UND $DR = 2,5 \times 10^{-11}$ (FÜR FIT DER REVERSIBLEN REDUKTION)	77
ABBILDUNG 37: EINFLUSS DES PARAMETERS DR AUF $\Delta TAJ[E]$, WENN $FC = 96485$, $R = 8,314$, $TEMP = 373$, $\Delta TAE = -0,015$, $DTAU = 0,1$, $OFFSET = -2$, $Z = 1$, $E_0 = -0,235$, $COXB = 250$ UND $DOX = 2,5 \times 10^{-11}$ (FÜR FIT DER REVERSIBLEN REDUKTION)	77
ABBILDUNG 38: EINFLUSS DES PARAMETERS E_0 AUF $\Delta TAJ[E]$, WENN $FC = 96485$, $R = 8,314$, $TEMP = 373$, $\Delta TAE = -0,015$, $DTAU = 0,1$, $OFFSET = -2$, $Z = 1$, $COXB = 250$, $DOX = 2,5 \times 10^{-11}$ UND $DR = 2,5 \times 10^{-11}$ (FÜR FIT DER REVERSIBLEN REDUKTION)	78
ABBILDUNG 39: EINFLUSS DES PARAMETERS DOX AUF $\Delta TAJ[E]$, WENN $FC = 96485$, $R = 8,314$, $TEMP = 373$, $\Delta TAE = -0,015$, $DTAU = 0,1$, $OFFSET = -2$, $Z = 1$, $E_0 = -0,235$, $COXB = 250$ UND $DR = 2,5 \times 10^{-11}$ (FÜR FIT DER REVERSIBLEN REDUKTION)	78
ABBILDUNG 40: A) RRDE VERSUCH VON $0,25$ mol L^{-1} NbF_5 IN $[BMP][OTf]$ BEI 100°C FÜR VERSCHIEDENE ROTATIONSGESCHWINDIGKEITEN MIT 10 mV s^{-1} UND B) ERMITTELTES ÜBERTRAGUNGSVERHÄLTNIS N_k	81
ABBILDUNG 41: A) RRDE VERSUCH VON $0,25$ mol L^{-1} $NbCl_5$ IN $[BMP][OTf]$ BEI 100°C FÜR VERSCHIEDENE ROTATIONSGESCHWINDIGKEITEN MIT 10 mV s^{-1} UND B) ERMITTELTES ÜBERTRAGUNGSVERHÄLTNIS N_k	81
ABBILDUNG 42: STROM-SPANNUNGSVERLAUF, ZUGEHÖRIGE FREQUENZ- UND DÄMPFUNGSÄNDERUNG DER DPV-EXPERIMENTE GEKOPPELT MIT DER EQCM BEI 100°C AN MIT GOLD BESCHICHTETEN QUARZEN IN A) $0,25$ mol L^{-1} $NbCl_5$ IN $[BMP][OTf]$ UND B) $0,25$ mol L^{-1} NbF_5 IN $[BMP][OTf]$	83

ABBILDUNG 43: <i>M/z</i> WERTE AUS POTENTIOSTATISCHEN EXPERIMENTEN GEKOPPELT MIT EQCM IN ZWEI VERSCHIEDENEN NIOB-ELEKTROLYTEN BEI -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺ UND 100°C AN MIT GOLD BESCHICHTETEN QUARZEN	84
ABBILDUNG 44: QUERSCHLIFF EINER NIOB-BASIERTEN SCHICHT, DIE FÜR 5 MIN BEI +0,5 V vs. OCP UND 100°C IM 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] ELEKTROLYTEN ANODISCH GEÄTZT WURDE, BEREICH I: ÜBERGANG SUBSTRAT/SCHICHT, BEREICH II: SCHICHT.....	85
ABBILDUNG 45: AUSGANGSMATERIALIEN SOWIE NbCl ₅ [BMP][OTf] ELEKTROLYTE MIT ADDITIVEN	86
ABBILDUNG 46: CV (20 mV s ⁻¹) IN [BMP][OTf] MIT 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ UND VERSCHIEDENER ADDITIVE (0,25 MOL L ⁻¹) AN KUPFER BEI 100°C.....	87
ABBILDUNG 47: REM UND EDX DER OBEREN UND UNTEREN BEREICHE DER NIOB-BASIERTEN SCHICHTEN ABGESCHIEDEN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺ UND 100°C FÜR 30 MIN, OHNE ADDITIV (OBEN), MIT 0,25 MOL L ⁻¹ [BMP]Cl (MITTIG) UND MIT 0,25 MOL L ⁻¹ LiCl (UNTEN)	88
ABBILDUNG 48: MODELLVORSTELLUNG GRENZFLÄCHE ELEKTRODE/ELEKTROLYT IN 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf], A) VOR DER ABSCHIEDUNG UND B) WÄHREND BZW. NACH DER ABSCHIEDUNG	89
ABBILDUNG 49: GEPULSTE POTENTIALFÜHRUNG MIT DEFINITION DES TASTGRADS (DC).....	89
ABBILDUNG 50: REM UND EDX DER NIOB-BASIERTEN SCHICHTEN ABGESCHIEDEN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI 100°C MIT GEPULSTEN POTENTIALEN VON 0,1 Hz UND EINER EFFEKTIVEN ABSCHIEDENZEIT VON 30 MIN; E _{ON} =-2,5 V UND E _{OFF} =-1,5 V vs. Fc/Fc ⁺ , A) DC 33%, B) DC 50%, C) DC 67%, D) OHNE PULSE	91
ABBILDUNG 51: REM UND EDX DER NIOB-BASIERTEN SCHICHTEN ABGESCHIEDEN FÜR 30 MIN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺ UND 100°C; A) VOR DEM TEMPERN UND B) NACH DEM TEMPERN AN LUFT FÜR 2 H BEI 200°C.....	92
ABBILDUNG 52: CV EINER 5 mmol L ⁻¹ LÖSUNG AUS FERROCEN IN [BMP][TFSI], GEMESSEN MIT DER Ag/Ag ⁺ -RE AN EINEM PT-DRAHT BEI RAUMTEMPERATUR.....	IX
ABBILDUNG 53: IR-SPEKTREN VON [BMP][OTf] MIT UNTERSCHIEDLICHEN NbF ₅ KONZENTRATIONEN: — OHNE, — MIT 0,25 MOL L ⁻¹ UND — MIT 0,5 MOL L ⁻¹ NbF ₅	IX
ABBILDUNG 54: IR-SPEKTREN VON [BMP][OTf] MIT UNTERSCHIEDLICHEN NbCl ₅ KONZENTRATIONEN: — OHNE, — MIT 0,1 MOL L ⁻¹ , — MIT 0,25 MOL L ⁻¹ , — MIT 0,5 MOL L ⁻¹ UND — MIT 1 MOL L ⁻¹ NbCl ₅	X
ABBILDUNG 55: XPS-ÜBERSICHTSSPEKTRUM NACH 30 MIN SPUTTERN MIT 2 keV UND 10 ⁻⁶ mBar EINER NIOB-BASIERTEN SCHICHT AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ [BMP][OTf] BEI 100°C FÜR 2 H UND -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺	X

<p>ABBILDUNG 56: XPS-DETAILSPEKTREN NACH 30 MIN SPUTTERN MIT 2 KEV UND 10^{-6} MBAR EINER NIOB-BASIERTEN SCHICHT AUS $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ [BMP][OTf] BEI 100°C FÜR 2 H UND $-2,5 \text{ V}$ vs. FC/FC⁺</p>	XI
<p>ABBILDUNG 57: EIS IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN [BMP][OTf] BEI 100°C AN KUPFER A) NYQUIST-DARSTELLUNG DER IMPEDANZ, B) FREQUENZABHÄNGIGKEIT DES NEGATIVEN IMAGINÄRTEILS DER IMPEDANZ MIT HERVORGEHOBENEN MAXIMUM BEI DER FREQUENZ F_M“</p>	XIV
<p>ABBILDUNG 58: FIT ZUR AUSWERTUNG DES IMPEDANZSPEKTRUMS VON ABBILDUNG 57 A UND GENUTZTES ERSATZSCHALTBILD</p>	XV
<p>ABBILDUNG 59: IMPLEMENTIERUNG DER DPV-MESSDATEI UND GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER DPV-MESSKURVE IM MATHEMATICA SCRIPT</p>	XVII
<p>ABBILDUNG 60: DEFINITION DER DPV-GLEICHUNGEN IM MATHEMATICA SCRIPT FÜR DEN FIT EINER REVERSIBLEN REDUKTION</p>	XVIII
<p>ABBILDUNG 61: PARAMETERDEFINITION IM MATHEMATICA SCRIPT FÜR DIE REVERSIBLE FIT-FUNKTION DER NIOB-REDUKTION IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN [BMP][OTf] AM PEAK R1 (GEMESSEN AN KUPFER BEI 100°C) UND DEREN GRAPHISCHE DARSTELLUNG.....</p>	XIX
<p>ABBILDUNG 62: AUSGABE DES FITS FÜR DIE REVERSIBLE NIOB-REDUKTION IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN [BMP][OTf] AM PEAK R1 (GEMESSEN AN KUPFER BEI 100°C) UND DEREN GRAPHISCHE DARSTELLUNG.....</p>	XX
<p>ABBILDUNG 63: DEFINITION DER DPV-GLEICHUNGEN IM MATHEMATICA SCRIPT FÜR DEN FIT EINER QUASIREVERSIBLEN REDUKTION</p>	XXI
<p>ABBILDUNG 64: PARAMETERDEFINITION IM MATHEMATICA SCRIPT FÜR DIE QUASIREVERSIBLE FIT-FUNKTION DER NIOB-REDUKTION IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN [BMP][OTf] AM PEAK R1 (GEMESSEN AN KUPFER BEI 100°C) UND DEREN GRAPHISCHE DARSTELLUNG.....</p>	XXII
<p>ABBILDUNG 65: AUSGABE DES FITS FÜR DIE QUASIREVERSIBLE NIOB-REDUKTION IN $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbCl}_5$ IN [BMP][OTf] AM PEAK R1 (GEMESSEN AN KUPFER BEI 100°C) UND DEREN GRAPHISCHE DARSTELLUNG.....</p>	XXIII

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1:	AUSGANGSMATERIALIEN FÜR DIE HERSTELLUNG DER NIOB-ELEKTROLYTE	37
TABELLE 2:	PROZESSPARAMETER FÜR DIE ELEKTROLYT- UND SCHICHTUNTERSUCHUNGEN	39
TABELLE 3:	VERWENDETE ARBEITS- UND GEGENELEKTRODEN: A) CU-BLECH, B) CU-STAB, C) CU-DRAHT, D) NB-STAB, E) PT-RRDE, F) MIT AU BESCHICHTETEN 10 MHZ QUARZ, G) PT-STAB UND H) PT-SPIRALE.....	42
TABELLE 4:	VARIIERTE PARAMETER FÜR DIE GEPULSTEN ABSCHIEDUNGEN VON 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI 100°C AUF KUPFER	45
TABELLE 5:	ECW DER VERWENDETEN REINEN ILS BEI RT UND 100°C; PT-WE, PT-CE UND Fc/Fc ⁺ -RE	49
TABELLE 6:	VISKOSITÄT VON [BMP][OTf] IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR BEI 101,325 kPa ^[55]	57
TABELLE 7:	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN ILS ^[179-182]	58
TABELLE 8:	60-MINÜTIGE ABSCHIEDUNG AUS VERSCHIEDENEN ELEKTROLYTSYSTEMEN BEI 100°C AN KUPFER	63
TABELLE 9:	ZUSAMMENSETZUNG (AT.-%), BINDUNGSENERGIE (eV) UND OXIDATIONSZUSTÄNDE AUS DEM XPS-SPEKTRUM DER NIOB-BASIERTEN SCHICHT NACH 30 MIN SPUTTERN BEI 2 keV UND 10 ⁻⁶ mBar (ABGESCHIEDEN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI 100°C FÜR 2 H UND -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺)	70
TABELLE 10:	DPV-ANALYSE DER NIOB-REDUKTION MIT 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] AUS DEN A) HALBWERTSBREITEN (FWHM), B) MATHEMATICA SKRIPT FÜR REVERSIBLE REDUKTION UND C) MATHEMATICA SKRIPT FÜR QUASIREVERSIBLE REDUKTION	79
TABELLE 11:	ZUSAMMENSETZUNG DER VERSCHIEDENEN SCHICHTBEREICHE AUS ABBILDUNG 44.....	85
TABELLE 12:	SCHICHTEN ABGESCHIEDEN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] MIT EINER EFFEKTIVEN ABSCHIEDENZEIT VON 30 MIN BEI 100°C NACH GEPULSTER POTENTIALFÜHRUNG MIT VERSCHIEDENEN POTENTIALEN WÄHREND DER PULSPAUSEN, FREQUENZEN UND DCs.....	90
TABELLE 13:	NIOB-BASIERTE SCHICHTEN VOR UND NACH DEM TEMPERN AN LUFT FÜR 2 H BEI 200°C, ABGESCHIEDEN AUS 0,25 MOL L ⁻¹ NbCl ₅ IN [BMP][OTf] BEI -2,5 V vs. Fc/Fc ⁺ UND 100°C FÜR 30/60 MIN	92
TABELLE 14:	ÜBERBLICK AUSGEWÄHLTER EIGENSCHAFTEN VON NIOB UND TANTAL ^[5-7,28,32,43]	XII
TABELLE 15:	REDUKTIONSMCHANISMEN VON NIOB AUS EUTEKTISCHEN ALKALI-HALOGENID- SCHMELZEN	XIII

TABELLE 16: ERHALTENE PARAMETER AUS DEM FIT DES IMPEDANZSPEKTRUMS MIT
ENTSPRECHENDEM ERSATZSCHALTBILD AUS ABBILDUNG 58 XVI

TABELLE 17: DPV-ANALYSE DER NIOB-REDUKTION MIT 0,25 MOL L⁻¹ NbCl₅ IN [BMP][TFSI] AUS
DEN A) HALBWERTSBREITEN (FWHM), B) MATHEMATICA SKRIPT FÜR REVERSIBLE
REDUKTION UND C) MATHEMATICA SKRIPT FÜR QUASIREVERSIBLE REDUKTIONXXIV

TABELLE 18: DPV-ANALYSE DER NIOB-REDUKTION MIT 0,25 MOL L⁻¹ NbF₅ IN [BMP][OTf] UND
[BMP][TFSI] AUS DEN A) HALBWERTSBREITEN (FWHM), B) MATHEMATICA SKRIPT
FÜR REVERSIBLE REDUKTION UND C) MATHEMATICA SKRIPT FÜR QUASIREVERSIBLE
REDUKTIONXXIV

SYMBOLVERZEICHNIS

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Durchtrittsfaktor: $0 < \alpha < 1$	
δ	Diffusionsschichtdicke	m
ε	Dielektrizitätskonstante	$\frac{A s}{V m}$
η	Überspannung: $\eta = E - E^{0'}$; dynamische Viskosität	V ; $\frac{kg}{m s}$
η_0	materialspezifische Viskositätskonstante	$\frac{kg}{m s}$
λ	Wellenlänge	m
μ_Q	Schermodul des Schwingquarzes	$\frac{kg}{m s^2}$
ν	kinematische Viskosität	$\frac{m^2}{s}$
τ, τ'	Zeit bei DPV-Messung	s
ξ	$\xi = (D_{Ox}/D_R)^{1/2}$	
ρ_Q	Dichte des Schwingquarzes	$\frac{kg}{m^3}$
ω	Kreisfrequenz; Winkelgeschwindigkeit: $\omega = 2\pi f$, (f =Rotationsgeschwindigkeit pro min * 1/60 s)	s^{-1}
ω_m''	Kreisfrequenz, bei der im negativen Imaginärteil der Impedanz ein Maximum vorliegt	s^{-1}
a	Fitparameter des Konstantphasenelements in der <i>EC-Lab</i> Software	
A	Elektrodenfläche	m^2
A_{OTR}	integrale Raman-Intensität	
b	Breite	m
B	Materialkonstante der <i>VOGEL-FULCHER-TAMMANN</i> -Gleichung	
c_{mol}	molare Konzentration	$\frac{mol}{l}$
c_{Ox}^*	Elektrolytkonzentration der oxidierten Spezies	$\frac{mol}{l}$
$c_{Ox}^*(0,t)$	Konzentration der oxidierten Spezies an der Elektrodenoberfläche zur Zeit t	$\frac{mol}{l}$

c_Q	Schallgeschwindigkeit im Schwingquarz	s
c_R^*	Elektrolytkonzentration der reduzierten Spezies	$\frac{mol}{l}$
$c_R^*(0,t)$	Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche zur Zeit t	$\frac{mol}{l}$
C	Kapazität	$\frac{C}{V}$
C_D	Doppelschichtkapazität	$\frac{C}{V}$
d_Q	Dicke des Schwingquarzes	m
Δd	Dickenänderung des Schwingquarzes	m
D_{Ox}	Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies (Reduktion)	$\frac{m^2}{s}$
D_R	Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies (Oxidation)	$\frac{m^2}{s}$
ΔE	Pulshöhe (auch P_H) im DPV	V
E	Elektrodenpotential; Pulspotential, Röntgenquantenergie	V, eV
E^0	Standardpotential	V
$E^{0'}$	Formelles Standardpotential (mit Aktivitätskoeffizienten)	V
E_η	Aktivierungsenergie für viskoses Fließen	
f_0	Resonanzfrequenz des Schwingquarzes	$s^{-1} (Hz)$
f_m''	Frequenz, bei der im negativen Imaginärteil der Impedanz ein Maximum vorliegt	$s^{-1} (Hz)$
f_{orr}	Anteil der koordinierten [OTf]-Anionen	
Δf	Resonanzfrequenzänderung des Schwingquarzes	$s^{-1} (Hz)$
Δf^*	Komplexe Resonanzfrequenzänderung des Schwingquarzes	$s^{-1} (Hz)$
F	FARADAY-Konstante (96485,34)	$\frac{As}{mol}$
f_N	NERNST-Faktor: $f_N = RT/F$	V
h	Höhe	m
i	komplexe Einheit	
I_C	Kapazitiver Strom	A
I_F	FARADAY'scher Strom	A
I_f	Strom am Ende des Pulses zur Zeit τ im DPV	A
I_r	Strom vor dem Puls zur Zeit τ' im DPV	A
ΔI	Stromdifferenz im DPV: $\Delta I = I_f - I_r$	A

Δj	Stromdichtedifferenz im DPV: $\Delta j = j_f - j_r$	$\frac{A}{m^2}$
j_{lim}	Grenzstromdichte	$\frac{A}{m^2}$
$j_{lim,D}$	Stromdichtelimitierung aufgrund Stofftransport (Diffusionsgrenzstromdichte)	$\frac{A}{m^2}$
$j_{lim,K}$	Stromdichtelimitierung aufgrund Kinetik	$\frac{A}{m^2}$
j_a	anodische Stromdichte	$\frac{A}{m^2}$
j_c	kathodische Stromdichte	$\frac{A}{m^2}$
j_o	Austauschstromdichte	$\frac{A}{m^2}$
k	homogene Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion	abhängig von der Reaktionsordnung
k^0	Standard-Geschwindigkeitskonstante	$\frac{m}{s}$
k_{Ox}	heterogene Geschwindigkeitskonstante der oxidierten Spezies (Reduktion)	$\frac{m}{s}$
k_R	heterogene Geschwindigkeitskonstante der reduzierten Spezies (Oxidation)	$\frac{m}{s}$
m	Masse	kg
Δm	Masseänderung des Schwingquarzes	kg
M	molare Masse	$\frac{kg}{mol}$
n	Exponent der Admittanz Y_0	
N	Übertragungsverhältnis: $N = -\frac{I_{Ring}}{I_{Scheibe}}$, Koordinationszahl	%
N_k	gemessenes Übertragungsverhältnis	%
p	Druck	Pa
P_H	Pulshöhe (auch ΔE) im DPV	V
P_W	Pulsbreite: $P_W = \tau - \tau'$	s
Q	elektrische Ladung; Symbol und Fitparameter für Konstantphasenelement in <i>EC-Lab</i> Software	$A s; F s^{(a-1)}$
r	Radius	m
R	universelle Gaskonstante (8,31446); OHM'scher Widerstand	$\frac{J}{mol K}; \frac{V}{A}$

SYMBOLVERZEICHNIS

S_H	Stufenhöhe im DPV	V
S_T	Stufenzeit im DPV	s
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
T_{VF}	VOGEL-FULCHER-Temperatur	K
v	Vorschubgeschwindigkeit	$\frac{V}{s}$
$W_{1/2}$	Halbwertsbreite des Peaks im DPV	V
Δw	Dämpfungsänderung des Schwingquarzes (Halbwertsbreite des Resonanzpeaks)	$s^{-1} (Hz)$
x_{mol}	Molenbruch	
Y_0	Admittanz	$\frac{A}{V}$
z	Anzahl übertragener Elektronen; Wertigkeit der Ladungsträger	
Z	Impedanz	$\frac{V}{A}$

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscope)
BDD	<u>B</u> or- <u>d</u> otierter <u>D</u> iamant
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
BMP	1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium
BMPip	1-Butyl-1-methylpiperidinium
BDiMIm	1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium
BF₄	Tetrafluoroborat
CA	<u>C</u> hrono <u>a</u> mperometrie
CE	Gegenelektrode (engl. <u>c</u> ounter <u>e</u> lectrode)
CPE	Konstantphasenelement (engl. <u>c</u> onstant <u>p</u> hase <u>e</u> lement)
CV	Zyklische Voltammetrie (engl. <u>c</u> yclic <u>v</u> oltammetry)
DC	Tastgrad (engl. <u>d</u> uty <u>c</u> ycle)
DCA	Dicyanamid
DPV	<u>D</u> ifferentielle <u>P</u> uls <u>v</u> oltammetrie
ECW	Elektrochemischer Stabilitätsbereich (engl. electro <u>c</u> hemical <u>w</u> indow)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EIS	<u>E</u> lektrochemische <u>I</u> mpedanz <u>s</u> pektroskopie
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage (engl. <u>e</u> lectrochemical <u>q</u> uartz <u>c</u> rystal <u>m</u> icrobalance)
FAP	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
FIR	fernes Infrarot
HSLA	Niedriglegierter hochfester Stahl (engl. <u>h</u> igh <u>s</u> trength <u>l</u> ow <u>a</u> lloy)
HTMS	Hochtemperatur-Salzschnmelzen (engl. <u>h</u> igh <u>t</u> emperature <u>m</u> olten <u>s</u> alts)
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. <u>i</u> onic <u>l</u> iquid)
IR	<u>I</u> nfrarot
KFT	<u>K</u> ARL- <u>F</u> ISCHER- <u>T</u> ITRATION
LSV	Lineare Polarisierung (engl. <u>l</u> inear <u>s</u> weep <u>v</u> oltammetry)
MMPIIm	1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium

MPIm	1-Methyl-3-propylimidazolium
MPPip	1-Methyl-1-propylpiperidinium
OCP	Ruhepotential (engl. <u>o</u> pen <u>c</u> ircuit <u>p</u> otential)
OTf	Trifluoromethansulfonat
PDF	<u>P</u> owder <u>d</u> iffraction <u>f</u> ile
PEEK	<u>P</u> oly <u>e</u> ther <u>e</u> ther <u>k</u> eton
PEG	Polyethylenglycol
PF₆	Hexafluorophosphat
QRE	Quasireversible <u>R</u> eferenze <u>l</u> ektrode
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (engl. <u>r</u> otating <u>d</u> isc <u>e</u> lectrode)
RE	Referenzelektrode (engl. <u>r</u> eference <u>e</u> lectrode)
REM	<u>R</u> astere <u>l</u> ektronen <u>m</u> ikroskop
RFA	<u>R</u> öntgen <u>f</u> luoreszenz <u>a</u> nalyse
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl. <u>r</u> otating <u>r</u> ing- <u>d</u> isk <u>e</u> lectrode)
RT	Raumtemperatur (~ 298 K)
SEIRAS	Oberflächenverstärkte Infrarotspektroskopie (engl. <u>s</u> urface <u>e</u> nhanced <u>i</u> nfrared <u>a</u> bsorption <u>s</u> pectroscopy)
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. <u>s</u> canning <u>t</u> unneling <u>m</u> icroscope)
S222	Triethylsulfonium
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
WE	Arbeitselektrode (engl. <u>w</u> orking <u>e</u> lectrode)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction)
XRR	Röntgenreflektometrie (engl. <u>X</u> -ray <u>r</u> eflectivity)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Rowe, "Refractory Metals," *Heat Treat. Prog.*, no. November/December, pp. 56–59, 2003.
- [2] C. L. Briant and M. K. Banerjee, "Refractory Metals and Alloys," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, no. July 2015, pp. 1–11, 2016.
- [3] F. Habashi, "Historical Introduction to Refractory Metals," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev. An Int. J.*, vol. 22, no. 1, pp. 25–53, 2001.
- [4] D. R. Sadoway, "The Electrochemical Processing of Refractory Metals," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 43, no. 7, pp. 15–19, 1991.
- [5] R. Kieffer and H. Braun, "Vanadin, Niob, Tantal - Die Metallurgie der reinen Metalle und ihrer Legierungen," in *Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung*, W. Köster, Ed. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1963.
- [6] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [7] G. V. Samsonov, *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*, 1. New York, Washington: IFI/Plenum, 1968.
- [8] R. Shaw, K. Goodenough, G. Gunn, T. Brown, and D. Rayner, "Niobium–tantalum," Nottingham, 2011.
- [9] Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, and Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, "Study on the review of the list of critical raw materials - Critical raw materials factsheet," Brüssel, 2017.
- [10] Multi-Stakeholder Platform for a Secure Supply of Refractory Metals in Europe (MSP-REFRAM), "Niobium and tantalum - Factsheet," 2016.
- [11] G. W. Mellors and S. Senderoff, "Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 3, pp. 266–272, 1965.
- [12] S. Senderoff, "Electrodeposition of Refractory Metals," *Metall. Rev.*, vol. 11, no. 1, pp. 97–112, 1966.
- [13] L. Arurault, J. Bouteillon, and J. C. Poignet, "Electrochemical Study of the Reduction of Solutions Obtained Several Hours after Dissolving K_2NbF_7 in Molten NaCl-KCl at 750°C," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 10, p. 3351, 1995.
- [14] B. Gillesberg, N. J. Bjerrum, J. H. von Barner, and F. Lantelme, "Electrochemical Investigation on the Redox Chemistry of Niobium in LiCl-KCl-KF-Na₂O Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 10, pp. 3435–3441, 1997.

-
- [15] B. Gillesberg, J. H. Von Barner, N. J. Bjerrum, and F. Lantelme, "Niobium plating processes in alkali chloride melts," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, no. 8, pp. 939–949, 1999.
- [16] V. Van, A. Silny, and V. Danek, "Mechanism and kinetics of niobium ion reduction in LiF-NaF-K₂NbF₇ melts," *Electrochem. commun.*, vol. 1, no. 8, pp. 354–359, 1999.
- [17] P. Chamelot, P. Taxil, D. Oquab, J. Serp, and B. Lafage, "Niobium electrodeposition in molten fluorides using pulsed electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 11, pp. 4131–4137, 2000.
- [18] Z. Qiao and P. Taxil, "Electrochemical reduction of niobium ions in molten lithium fluoride-sodium fluoride," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 15, no. 2, pp. 259–265, 1985.
- [19] G. P. Capsimalis, E. S. Chen, R. E. Peterson, and I. Ahmad, "On the electrodeposition and characterization of niobium from fused fluoride electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 253–260, 1987.
- [20] P. Los and J. Josiak, "Electrodeposition of niobium from fluoride melts," *Bull. Electrochem.*, vol. 5, no. 11, pp. 829–833, 1989.
- [21] A. Barhoun, F. Lantelme, M. E. de Roy, and J. P. Besse, "Electroreduction of Fluoniobate K₂NbF₇ in fused NaCl-KCl," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, no. Molten Salt Chem. Technol., pp. 313–320, 1991.
- [22] A. Barhoun, Y. Berghoute, and F. Lantelme, "Electrodeposition of niobium from fluoroniobate K₂NbF₇ solutions in fused NaCl-KCl," *J. Alloys Compd.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 241–252, 1992.
- [23] F. Lantelme and Y. Berghoute, "Transient Electrochemical Techniques for Studying Electrodeposition of Niobium in Fused NaCl-KCl," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 12, pp. 3306–3311, 1994.
- [24] E. Christensen, X. D. Wang, J. H. von Barner, T. Ostfold, and N. J. Bjerrum, "The Influence of Oxide on the Electrodeposition of Niobium from Alkali Fluoride Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 5, pp. 1212–1220, 1994.
- [25] F. Lantelme, Y. Berghoute, J. H. von Barner, and G. S. Picard, "The Influence of Oxide on the Electrochemical Processes in K₂NbF₇-NaCl-KCl Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 12, pp. 4097–4102, 1995.
- [26] F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, 2. Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
- [27] S. Beutelsbacher and K. Geiger, "Warum die ganze Welt dieses Wunder-Metall jagt," *Welt, Wirtschaft*. [Online]. Available: <https://www.welt.de/wirtschaft/article155505579/Warum-die-ganze-Welt-dieses-Wunder-Metall-jagt.html>. [Accessed: 30-Jan-2020].
-

-
- [28] R. W. Moshier, "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum," in *International Series of Monographs on Analytical Chemistry*, vol. 1, R. Belcher and L. Gordon, Eds. New York: The Macmillan Company, Pergamon Press Inc., p. 284, 1964.
- [29] J. Yang, F. Bourgeois, K. Bru, A. Hakkinen, E. Andreiadis, D. Meyer, Q. Bellier, H.-J. Bart, S. Virolainen, J.-M. Lambert, K. Leszczynska-Sejda, W. Kurylak, L. Sundqvist, G. Ye, and Y. Yang, "State of the art on the recovery of refractory metals from primary resources," 2016.
- [30] L. Herbst, "A solution and solid state study of niobium complexes," PhD Thesis, University of the Free State, 2012.
- [31] G. L. Miller, *Tantalum and Niobium Serie: Metallurgy of the rarer Metals*, 1. Edition. London: Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [32] H. Lehl, "Niob - Teil A: Geschichtliches, Vorkommen, Das Element," in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8., R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, A. Kotowski, M. Becke-Goehring, and K.-C. Buschbeck, Eds. Weinheim/Bergstr.: Gmelin-Institut, Verlag Chemie GmbH, 1969.
- [33] J. Kouptsidis, F. Peters, D. Proch, and W. Singer, "Niob für TESLA - Eine globale Marktanalyse," Hamburg, 2001.
- [34] W. Rockenbauer, "Herstellung von Niob und Tantal durch Schmelzflusselektrolyse," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 41, no. 4, pp. 159–162, 1969.
- [35] W. von Bolton, "Das Niob, seine Darstellung und seine Eigenschaften," *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 13, no. 15, pp. 145–149, 1907.
- [36] M. E. Sibert, A. J. Kolk, and M. A. Steinberg, "A Review of the Extractive Metallurgy of Niobium (Report No. TID-6100)," University of North Texas - United States, 1950.
- [37] R. Kieffer and P. Schwarzkopf, *Hartstoffe und Hartmetalle*. Wien: Springer-Verlag Wien GmbH, 1953.
- [38] C. W. Balke, "Pure Columbium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 85, no. 1, pp. 89–95, 1944.
- [39] W. D. Jamrack, *Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques*. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1963.
- [40] M. Dietrich, "Influence of the deposition parameters of the superconducting properties of chemical vapor deposited niobium carbonitride," in *Proceedings of the 8. International Conference on Chemical Vapor Deposition*, 1981.
- [41] A. J. Kolk, M. E. Sibert, and M. A. Steinberg, "Investigation of Electrolytic Processes for Preparation of High-Purity Niobium Metal," in *Technology of columbium (niobium): Papers presented at the Symposium on Columbium (Niobium)*, B. W. Gonser and E. M. Sherwood, Eds. New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 44–53, 1958.
- [42] C. A. Hampel, *Rare Metals Handbook*. New York: Reinhold Pub. Corp., 1954.
-

-
- [43] E. A. Brandes and G. B. Brook, Eds., *Smithells Metals Reference Book*, 7. Oxford, Auckland, Boston, Johannesburg, Melbourne, New Delhi: Butterworth/Heinemann, 1992.
- [44] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2. Edition. Houston, Texas: NACE (National Association of Corrosion Engineers), 1974.
- [45] H. Schäfer and H. G. Schnering, "Metall-Metall-Bindungen bei niederen Halogeniden, Oxyden und Oxydhalogeniden schwerer Übergangsmetalle," *Angew. Chemie*, vol. 76, no. 20, pp. 833–868, 1964.
- [46] A. Simon, H. G. Schnering, H. Wöhrle, and H. Schäfer, "Nb₆Cl₁₄ Synthese, Eigenschaften, Struktur," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 339, no. 3–4, pp. 155–170, 1965.
- [47] F. A. Cotton, "Strong Homonuclear Metal-Metal Bonds," *Acc. Chem. Res.*, vol. 2, no. 8, pp. 240–247, 1969.
- [48] European Commission, "Report on Critical Raw Materials for the EU," 2014.
- [49] R. Burt, "Tantalum-Niobium International Study Center (TIC)," *T.I.C. Bull.*, vol. 145, no. March, p. 8, 2011.
- [50] D. Persico, "Tantalum-Niobium International Study Center (TIC)," *T.I.C. Bull.*, vol. 180, p. 24, 2020.
- [51] C. Chiappe and D. Pieraccini, "Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 275–297, 2005.
- [52] Sigma-Aldrich, "Ionic Liquids," *ChemFiles*, vol. 5, no. 6, p. 24, 2005.
- [53] F. Endres and S. Zein El Abedin, "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 18, pp. 2101–2116, 2006.
- [54] IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH, "Ionische Flüssigkeiten," 2020. [Online]. Available: https://iolitec.de/products/ionic_liquids. [Accessed: 12-May-2020].
- [55] F. M. Gaciño, T. Regueira, L. Lugo, M. J. P. Comuñas, and J. Fernández, "Influence of molecular structure on densities and viscosities of several ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 12, pp. 4984–4999, 2011.
- [56] M. Vranes, S. Dozic, V. Djerić, and S. Gadzuric, "Physicochemical characterization of 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 4, pp. 1072–1077, 2012.
- [57] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, and G. B. Deacon, "Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion," *Green Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 444–448, 2002.
- [58] O. Kuzmina, E. Bordes, J. Schmauck, P. A. Hunt, J. P. Hallett, and T. Welton, "Solubility of alkali metal halides in the ionic liquid [C₄C₁im][OTf]," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 24, pp. 16161–16168, 2016.
-

- [59] R. A. Kumar, N. Papaiconomou, J.-M. Lee, J. Salminen, D. S. Clark, and J. M. Prausnitz, "In Vitro Cytotoxicities of Ionic Liquids: Effect of Cation Rings, Functional Groups, and Anions," *Environ. Toxicol.*, vol. 24, no. 4, pp. 388–395, 2009.
- [60] R. F. M. Frade, A. A. Rosatella, C. S. Marques, L. C. Branco, P. S. Kulkarni, N. M. M. Mateus, C. A. M. Afonso, and C. M. M. Duarte, "Toxicological evaluation on human colon carcinoma cell line (CaCo-2) of ionic liquids based on imidazolium, guanidinium, ammonium, phosphonium, pyridinium and pyrrolidinium cations," *Green Chem.*, vol. 11, pp. 1660–1665, 2009.
- [61] T. P. T. Pham, C. W. Cho, and Y. S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 352–372, 2010.
- [62] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, and C. S. Pereira, "Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 1383–1403, 2011.
- [63] K. S. Egorova and V. P. Ananikov, "Toxicity of ionic liquids: Eco(cyto)activity as complicated, but unavoidable parameter for task-specific optimization," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 2, pp. 336–360, 2014.
- [64] Z. Li, Z. Du, Y. Gu, L. Zhu, X. Zhang, and Y. Deng, "Environmentally friendly and effective removal of Br⁻ and Cl⁻ impurities in hydrophilic ionic liquids by electrolysis and reaction," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1270–1274, 2006.
- [65] G. Barbato, "Electrodeposition of Tantalum and Niobium Using Ionic Liquid," Master Thesis, Graduate Department of Materials Science and Engineering, University of Toronto, 2009.
- [66] C. D. Vasiliovyh, "Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids," Master Thesis, University of Padua, 2010.
- [67] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2005.
- [68] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2. Edition. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [69] N. Borisenko, R. Atkin, and F. Endres, "Influence of molecular organization of ionic liquids on electrochemical properties," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 23, no. 1, pp. 59–63, 2014.
- [70] R. Atkin, S. Zein El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, and F. Endres, "AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA Ionic Liquids with Au (111)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 13266–13272, 2009.
- [71] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, and S. Zein El Abedin, "Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 8, pp. 1724–1732, 2010.

-
- [72] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S. Zein El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, and B. Roling, "An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: Potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 15, pp. 6849–6857, 2011.
- [73] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, and R. Atkin, "Double layer structure of ionic liquids at the Au(111) electrode interface: An atomic force microscopy investigation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 14, pp. 6855–6863, 2011.
- [74] F. Endres, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, R. Hayes, and R. Atkin, "The interface ionic liquid(s)/electrode(s): In situ STM and AFM measurements," *Faraday Discuss.*, vol. 154, pp. 221–233, 2012.
- [75] T. Carstens, R. Hayes, S. Zein El Abedin, B. Corr, G. B. Webber, N. Borisenko, R. Atkin, and F. Endres, "In situ STM, AFM and DTS study of the interface 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111)," *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 48–59, 2012.
- [76] T. Carstens, R. Gustus, O. Höfft, N. Borisenko, F. Endres, H. Li, R. J. Wood, A. J. Page, and R. Atkin, "Combined STM, AFM, and DFT study of the highly ordered pyrolytic graphite/1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide interface," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10833–10843, 2014.
- [77] T. Cui, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, G. Pulletikurthi, C. Kuhl, and F. Endres, "Influence of water on the electrified ionic liquid/solid interface: A direct observation of the transition from a multilayered structure to a double-layer structure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 17, pp. 9341–9349, 2016.
- [78] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, and F. Endres, "The Au(111)/IL interfacial nanostructure in the presence of precursors and its influence on the electrodeposition process," *Faraday Discuss.*, vol. 206, pp. 459–473, 2018.
- [79] M. Radiom, "Ionic liquid–solid interface and applications in lubrication and energy storage," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 39, pp. 148–161, 2019.
- [80] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, "Structure and Nanostructure in Ionic Liquids," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 13, pp. 6357–6426, 2015.
- [81] T. Jansch, J. Wallauer, and B. Roling, "Influence of electrode roughness on double layer formation in ionic liquids," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 4620–4626, 2015.

-
- [82] M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, and H. Dosch, "Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface," *Science*, vol. 322, no. 5900, pp. 424–428, 2008.
- [83] M. Mezger, S. Schramm, H. Schröder, H. Reichert, M. Deutsch, E. J. De Souza, J. S. Okasinski, B. M. Ocko, V. Honkimäki, and H. Dosch, "Layering of [BMIM]⁺-based ionic liquids at a charged sapphire interface," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 9, pp. 094701 (1–9), 2009.
- [84] P. Reichert, K. S. Kjær, T. B. van Driel, J. Mars, J. W. Ochsman, D. Pontoni, M. Deutsch, M. M. Nielsen, and M. Mezger, "Molecular Scale Structure and Dynamics at an Ionic Liquid/Electrode Interface," *Faraday Discuss.*, vol. 206, pp. 141–157, 2018.
- [85] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, and B. Roling, "New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: Slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 15, pp. 5090–5099, 2012.
- [86] K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, and M. Osawa, "Hysteresis of potential-dependent changes in ion density and structure of an ionic liquid on a gold electrode: In situ observation by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 18, pp. 3110–3114, 2013.
- [87] K. Motobayashi, Y. Shibamura, and K. Ikeda, "Potential-induced interfacial restructuring of a pyrrolidinium-based ionic liquid on an Au electrode: Effect of polarization of constituent ions," *Electrochem. commun.*, vol. 100, pp. 117–120, 2019.
- [88] R. Hayes, N. Borisenko, B. Corr, G. B. Webber, F. Endres, and R. Atkin, "Effect of dissolved LiCl on the ionic liquid–Au(111) electrical double layer structure," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 82, pp. 10246–10248, 2012.
- [89] N. Borisenko, R. Atkin, A. Lahiri, S. Zein El Abedin, and F. Endres, "Effect of dissolved LiCl on the ionic liquid–Au(111) interface: An in situ STM study," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 28, 2014.
- [90] T. Carstens, A. Ispas, N. Borisenko, R. Atkin, A. Bund, and F. Endres, "In situ scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM) and quartz crystal microbalance (EQCM) studies of the electrochemical deposition of tantalum in two different ionic liquids with the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation," *Electrochim. Acta*, vol. 197, pp. 374–387, 2016.

- [91] N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S. Zein El Abedin, A. Bund, and F. Endres, "In situ STM and EQCM studies of tantalum electrodeposition from TaF₅ in the air- and water-stable ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid," *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 1519–1528, 2009.
- [92] P. Giridhar, S. Zein El Abedin, A. Bund, A. Ispas, and F. Endres, "Electrodeposition of Niobium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquid," *Electrochim. Acta*, vol. 129, pp. 312–317, 2014.
- [93] A. Vacca, M. Mascia, L. Mais, S. Rizzardini, F. Delogu, and S. Palmas, "On the Electrodeposition of Niobium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide at Conductive Diamond Substrates," *Electrocatalysis*, vol. 5, no. 1, pp. 16–22, 2014.
- [94] M. Mascia, A. Vacca, L. Mais, S. Palmas, E. Musu, and F. Delogu, "Electrochemical deposition of Cu and Nb from pyrrolidinium based ionic liquid," *Thin Solid Films*, vol. 571, pp. 325–331, 2014.
- [95] G. Picard and P. Bocage, "The Niobium Chemistry in Molten LiCl+KCl Eutectic," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, pp. 505–512, 1991.
- [96] F. Lantelme, A. Barhoun, and J. Chevalet, "Electrochemical Behavior of Solutions of Niobium Chlorides in Fused Alkali Chlorides," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 2, pp. 324–331, 1993.
- [97] C. Rosenkilde, G. Voyiatzis, V. R. Jensen, M. Ystenes, and T. Østvold, "Raman Spectroscopic and ab initio Quantum Chemical Investigations of Molecules and Complex Ions in the Molten System CsCl-NbCl₅-NbOCl₃," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 17, pp. 4360–4369, 1995.
- [98] M. Mohamedi, Y. Sato, and T. Yamamura, "Examination of niobium electrochemistry from the reduction of Nb₃Cl₈ in molten LiCl-KCl eutectic," *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 10, pp. 1559–1565, 1999.
- [99] L. Arurault, J. Bouteillon, J. de Lepinay, A. Khalidi, and J. C. Poignet, "Electrochemical Properties of NbCl₅ or K₂NbF₇ Dissolved in NaCl-KCl Equimolar Mixture," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, pp. 305–312, 1991.
- [100] I. Elizarova, E. G. Polyakov, and L. P. Polyakova, "Electrochemical Behaviour of Niobium in CsCl-KCl-NaCl-NbCl₅ Melt," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, pp. 393–400, 1991.
- [101] G. Lorthioir, A. Saile, and F. Basile, "Continuous Refining of Niobium in Molten Salts," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, pp. 449–456, 1991.
- [102] V. Danek, M. Chrenkova, D. K. Nguyen, V. Viet, A. Silny, E. Polyakov, and V. Kremenetsky, "Structural and thermodynamic aspects of niobium deposition in the system LiF-KF-K₂NbF₇," *J. Mol. Liq.*, vol. 88, no. 2, pp. 277–298, 2000.

-
- [103] J. S. Fordyce and R. L. Baum, "Infrared-reflection spectra of molten fluoride solutions: Nb(V) in KF:LiF," *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 3, pp. 1166–1167, 1966.
- [104] J. H. von Barner, E. Christensen, N. J. Bjerrum, and B. Gilbert, "Vibrational Spectra of Niobium(V) Fluoro and Oxo Fluoro Complexes Formed in Alkali-Metal Fluoride Melts," *Inorg. Chem.*, vol. 30, no. 3, pp. 561–566, 1991.
- [105] G. A. Voyiatzis, E. A. Pavlatou, G. N. Papatheodorou, M. Bachtler, and W. Freyland, "Reduction products of pentavalent niobium and tantalum in fused chloride solvents," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1993–9, no. Molten Salt Chemistry and Technology 1993, pp. 252–264, 1993.
- [106] L. Arurault, J. Bouteillon, and J. C. Poignet, "Chemical Stability of Solutions of Niobium V in Molten NaCl-KCl at 750°C," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 1, p. 16, 1995.
- [107] P. Taxil and J. Mahenc, "Formation of corrosion-resistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electrowinning in molten fluorides," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 261–269, 1987.
- [108] S. Senderoff and G. W. Mellors, "The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 1, pp. 66–71, 1966.
- [109] A. Khalidi, P. Taxil, B. Lafage, and A. P. Lamaze, "Electrochemical Reduction of Niobium Ions in Molten NaCl-KCl," *Mater. Sci. Forum*, vol. 73–75, pp. 421–428, 1991.
- [110] F. Lantelme, Y. Berghoute, and A. Salmi, "Cyclic voltammetry at a metallic electrode: application to the reduction of nickel, tantalum and niobium salts in fused electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, pp. 361–367, 1994.
- [111] S. A. Kuznetsov, A. G. Morachevskii, and P. T. Stangrit, "Electrochemical behavior of niobium(V) in chloride melts," *Elektrokhimiya*, vol. 18, no. 11, pp. 1522–1526, 1982.
- [112] M. Chemla and V. V. Grinevich, "Electrochemical properties of fluoroniobates in molten alkali metal chlorides," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, no. 3 (Pt. 1), pp. 853–859, 1973.
- [113] V. I. Konstantinov, E. G. Polyakov, and P. T. Stangrit, "Cathodic Processes at Electrolysis of Chloride-Fluoride and Oxyfluoride Melts of Niobium," *Electrochim. Acta*, vol. 26, pp. 445–448, 1981.
- [114] C. Rosenkilde and T. Østvold, "Chemistry of Niobium Chlorides in the CsCl-NaCl Eutectic Melt. 3. Solubility of Nb₂O₅ and SrO in the CsCl-NaCl Eutectic Melt with Additions of NbCl_x (x=4,5)," *Acta Chem. Scand.*, vol. 49, pp. 265–270, 1995.
- [115] S. A. Kuznetsov, "Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials," *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, no. 8, pp. 1423–1439, 2009.
-

-
- [116] Y. Sato, K. Iwabuchi, N. Kawaguchi, H. Zhu, M. Endo, T. Yamamura, and S. Saito, "Cathodic Behavior of the Deposition of Nb and Al in NaCl-AlCl₃ Melt," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1996-7, pp. 179-188, 1996.
- [117] G. M. Haarberg and G. R. Stafford, "Electrochemical Behaviour of Dissolved Niobium, Molybdenum and Tantalum Species in Molten Chloroaluminates," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1999-41, pp. 559-567, 1999.
- [118] N. Kawaguchi, N. Maeda, Y. Sato, and T. Yamamura, "Electrodeposition and Dissolution of Nb and Al in Molten Chloride Baths," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1999-41, pp. 549-558, 1999.
- [119] G. R. Stafford and G. M. Haarberg, "The electrodeposition of Al-Nb alloys from chloroaluminate electrolytes," *Plasmas Ions*, vol. 2, no. 1, pp. 35-44, 1999.
- [120] I.-W. Sun and C. L. Hussey, "Electrochemistry of Niobium Chloride and Oxide Chloride Complexes in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room-Temperature Ionic Liquid," *Inorg. Chem.*, vol. 28, no. 14, pp. 2731-2737, 1989.
- [121] G. T. Cheek, P. C. Trulove, and H. C. De Long, "Electrochemical Studies of Tantalum and Niobium in Chloroaluminate Solvent Systems," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1998-11, pp. 205-216, 1998.
- [122] G. T. Cheek, H. C. De Long, and P. C. Trulove, "Electrodeposition of Niobium and Tantalum from a Room-Temperature Molten Salt System," *Proc. Electrochem. Soc.*, vol. 1999-41, pp. 527-534, 1999.
- [123] S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, "Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 11, pp. 2333-2339, 2005.
- [124] S. Zein El Abedin, U. Welz-Biermann, and F. Endres, "A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy," *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 9, pp. 941-946, 2005.
- [125] A. Ispas and A. Bund, "Pulse plating of tantalum from 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 90, no. 6, pp. 298-304, 2012.
- [126] A. Ispas and A. Bund, "Electrodeposition in Ionic Liquids," *Electrochem. Soc. Interface*, pp. 47-51, 2014.
- [127] M. Nahra, L. Svecova, and E. Chaînet, "Pentavalent tantalum reduction mechanism from 1-butyl-3-methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid," *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 891-899, 2015.
-

-
- [128] L. Mais, M. Mascia, A. Vacca, S. Palmas, and F. Delogu, "Electrochemical deposition of Cu and Ta from pyrrolidinium based ionic liquid," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 45, no. 7, pp. 735–744, 2015.
- [129] S. Martens, A. Ispas, L. Asen, L. Seidl, U. Stimming, O. Schneider, and A. Bund, "Influence of Fluid Dynamics on the Electrochemical Deposition of Tantalum," *ECS Trans.*, vol. 75, no. 15, pp. 287–295, 2016.
- [130] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, and F. Endres, "The Au(111)/IL interfacial nanostructure in the presence of precursors and its influence on the electrodeposition process," *Faraday Discuss.*, vol. 00, pp. 1–15, 2017.
- [131] S. Zein El Abedin and F. Endres, "Ionic liquids: The link to high-temperature molten salts?," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 1106–1113, 2007.
- [132] S. Zein El Abedin, "Electrodeposition of tantalum and aluminium in ionic liquid [Py_{1,4}]TFSA," *Trans. IMF*, vol. 86, no. 4, pp. 220–226, 2008.
- [133] O. B. Babushkina, S. Ekres, and G. E. Nauer, "Raman spectroscopy of the mixtures (x)1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride- (1-x) TaCl₅ in solid and molten states," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 36, pp. 8288–8294, 2008.
- [134] A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund, and F. Endres, "On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide anion," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 1793–1803, 2010.
- [135] O. B. Babushkina and S. Ekres, "Spectroscopic study of the electrochemical behaviour of tantalum(V) chloride and oxochloride species in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 867–877, 2010.
- [136] L. Mais, "Electrodeposition of Nb, Ta, Zr and Cu from Ionic Liquid for Nanocomposites Preparation," PhD Thesis, Università degli Studi di Cagliari, 2015.
- [137] S. Franz, E. Barzi, T. Turrioni, L. Glionna, and M. Bestetti, "Electrochemical synthesis of Nb₃Sn coatings on Cu substrates," *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 613–615, 2015.
- [138] K. Ui, H. Sakai, K. Takeuchi, G. Ling, and N. Koura, "Electrodeposition of Nb₃Sn Alloy Film from Lewis Basic NbCl₅-SnCl₂-EMIC Melt," *Electrochemistry*, vol. 77, no. 9, pp. 798–800, 2009.
- [139] S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, and F. Endres, "Ta and Nb Electrodeposition from Ionic Liquids," *ECS Trans.*, vol. 50, no. 11, pp. 229–237, 2012.
- [140] I. Lomako, "Electrochemistry and Spectroscopy of Niobium," PhD Thesis, Universität Wien, 2012.

-
- [141] O. B. Babushkina, E. O. Lomako, and W. Freyland, "Electrochemistry and Raman spectroscopy of niobium reduction in basic and acidic pyrrolidinium based ionic liquids . Part I: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chloride with NbCl₅," *Electrochim. Acta*, vol. 62, pp. 234–241, 2012.
- [142] J. Fischer, M. Mann, B. Prout, K. Leadbetter, M. Kadink, and D. Siks, "Galvanostatic tests concerning electrodeposition of niobium (Nb) in a technical set up with different ionic liquid based electrolytes," 2013.
- [143] Á. Molina and J. González, *Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis - Theory and Applications*. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016.
- [144] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3. Edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [145] BioLogic Science Instruments, "EC-Lab Software: Techniques and Applications," 2014.
- [146] Á. Molina, E. Laborda, E. I. Rogers, F. Martínez-Ortiz, C. Serna, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, and R. G. Compton, "Theoretical and experimental study of Differential Pulse Voltammetry at spherical electrodes: Measuring diffusion coefficients and formal potentials," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 634, no. 2, pp. 73–81, 2009.
- [147] Á. Molina, F. Martínez-Ortiz, E. Laborda, and R. G. Compton, "Characterization of slow charge transfer processes in differential pulse voltammetry at spherical electrodes and microelectrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5163–5172, 2010.
- [148] E. P. Parry and R. A. Osteryoung, "Evaluation of Analytical Pulse Polarography," *Anal. Chem.*, vol. 37, no. 13, pp. 1634–1637, 1965.
- [149] A. Peroff, "Rotating Ring Disk Electrode Fundamentals," 2019. [Online]. Available: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/hydrodynamic-electrochemistry/rotating-electrode-theory/>. [Accessed: 01-Jul-2020].
- [150] S. Treimer, A. Tang, and D. C. Johnson, "A consideration of the application of Koutecký-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes," *Electroanalysis*, vol. 14, no. 3, pp. 165–171, 2002.
- [151] W. J. Albery and S. Bruckenstein, "Ring-Disc Electrodes Part 2: Theoretical and Experimental Collection Efficiencies," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 1920–1931, 1966.
- [152] W. J. Albery and M. L. Hitchman, *Ring-disc Electrodes [by] W.J. Albery and M.L. Hitchman*. Clarendon Press, 1971.
- [153] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.

-
- [154] C. S. Lu and O. Lewis, "Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 4385–4390, 1972.
- [155] J. J. Kelly, C. J. Durning, and A. C. West, "Effect of current distribution on quartz crystal microbalance measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 2, pp. 492–497, 1998.
- [156] A. Bund, H. Chmiel, and G. Schwitzgebel, "Determination of the complex shear modulus of polymer solutions with piezoelectric resonators," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 17, pp. 3933–3938, 1999.
- [157] R. Schumacher, "Die Schwingquarzmethode," *Chemie unserer Zeit*, vol. 33, no. 5, pp. 268–278, 1999.
- [158] A. Bund and G. Schwitzgebel, "Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 22, pp. 3703–3710, 2000.
- [159] A. R. Hillman, "The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," in *Encyclopedia of Electrochemistry*, A. J. Bard, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 230–289, 2007.
- [160] A. R. Hillman, "The EQCM: Electrogravimetry with a light touch," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 1647–1660, 2011.
- [161] A. Ispas and A. Bund, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K. Ota, and R. F. Savinell, Eds. New York: Springer, pp. 554–568, 2014.
- [162] S. Bruckenstein and M. Shay, "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution," *Electrochim. Acta*, vol. 30, no. 10, pp. 1295–1300, 1985.
- [163] K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, "The Oscillation Frequency of Quartz Resonator in Contact with a Liquid," *Anal. Chim. Acta*, vol. 175, pp. 99–105, 1985.
- [164] K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, "Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid," *Anal. Chem.*, vol. 57, no. 8, pp. 1770–1771, 1985.
- [165] B. A. Martin and H. E. Hager, "Flow profile above a quartz crystal vibrating in liquid," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 7, pp. 2627–2629, 1989.
- [166] M. R. Deakin and D. A. Buttry, "Electrochemical Applications of the Quartz Crystal Microbalance," *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 20, pp. 1147 A–1154 A, 1989.
- [167] D. A. Buttry, "Applications of the Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry - Report number A D-A209 853," Laramie, 1989.
- [168] R. Schumacher, "The Quartz Microbalance: A Novel Approach to the In-Situ Investigation of Interfacial Phenomena at the Solid/Liquid Junction," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 29, no. 4, pp. 329–343, 1990.
-

- [169] D. A. Buttry and M. D. Ward, "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *Chem. Rev.*, vol. 92, no. 6, pp. 1355–1379, 1992.
- [170] Matthias Höpfner, "Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Quarzmikrowaage für pharmazeutisch analytische Fragestellungen," Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.
- [171] R. Peipmann, "In situ Charakterisierung der viskoelastischen und elektrochemischen Eigenschaften von Poly(3,4-ethylendioxythiophen)," Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011.
- [172] D. Johannsmann, *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2014.
- [173] K. Wondraczek, "Neue Anwendungen von Quarz-Resonatoren," Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2005.
- [174] Ferro Corporation, "Technical Data Sheet -Conductive Silver Lacquer," 62900341, 2018.
- [175] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, "The Powder Diffraction File: PDF-2 2003." Newtown Square, U.S.A., 2003.
- [176] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, and A. F. Hollenkamp, "Evaluation of a Ag|Ag⁺ reference electrode for use in room temperature ionic liquids," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1405–1411, 2006.
- [177] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores, "Fractional walden rule for ionic liquids: Examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the walden plot," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 5, pp. 1784–1788, 2010.
- [178] M. Rütten, *Verallgemeinerte newtonsche Fluide - Thermische und viskose Strömungseigenschaften*. Berlin: Springer Vieweg, 2019.
- [179] IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH, "Technical data sheet 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," Heilbronn, IL-0035, 2012.
- [180] IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH, "Technical data sheet 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate," Heilbronn, IL-0113, 2012.
- [181] IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH, "Technical data sheet Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," Heilbronn, IL-0030, 2012.
- [182] IoLiTec - Ionic Liquids Technologies GmbH, "1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, 99%." [Online]. Available: https://iolitec.de/products/ionic_liquids/catalogue/imidazolium-based/il-0058-hp. [Accessed: 17-Aug-2020].
- [183] M. K. Bahl, "ESCA Studies of Some Niobium Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 36, pp. 485–491, 1975.

-
- [184] A. Darlinski and J. Halbritter, "Angle-resolved XPS studies of oxides at NbN, NbC and surfaces," *Surf. Interface Anal.*, vol. 10, pp. 223–237, 1987.
- [185] M. T. Marques, A. M. Ferraria, J. B. Correia, A. M. B. do Rego, and R. Vilar, "XRD, XPS and SEM characterisation of Cu-NbC nanocomposite produced by mechanical alloying," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 1, pp. 174–180, 2008.
- [186] K. Kowalski, A. Bernasik, W. Singer, X. Singer, and J. Camra, "'In situ' XPS Investigation of the Baking Effect on the Surface Oxide Structure Formed on Niobium Sheets Used for Superconducting RF Cavity Production," in *Proceedings of the 11th Workshop on RF Superconductivity*, pp. 610–613, 2003.
- [187] N. Singh, M. N. Deo, M. Nand, S. N. Jha, and S. B. Roy, "Raman and photoelectron spectroscopic investigation of high-purity niobium materials: Oxides, hydrides, and hydrocarbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 11, pp. 114902 (1–10), 2016.
- [188] J. Heinze, "Cyclovoltammetrie - die 'Spektroskopie' des Elektrochemikers," *Angew. Chemie*, vol. 96, no. 11, pp. 823–840, 1984.
- [189] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, "Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 20, pp. 4603–4610, 2001.
- [190] K. R. Harris and M. Kanakubo, "Self-diffusion coefficients and related transport properties for a number of fragile ionic liquids," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 7, pp. 2399–2411, 2016.
- [191] A. Ordikhani Seyedlar, S. Stapf, and C. Mattea, "Cation Dynamics in Supercooled and Solid Alkyl Methylimidazolium Bromide Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 21, pp. 5363–5373, 2017.
- [192] G. J. Miller, "Chemistry and properties of novel niobium cluster compounds," *J. Alloys Compd.*, vol. 229, no. 1, pp. 93–106, 1995.
- [193] L. Seidl, G. Yesilbas, P. Fischer, N. Borisenko, and O. Schneider, "On the failure mechanism of Nb electrodeposition from NbCl_5 in alkylmethylpyrrolidinium TFSI ionic liquids," *Electrochim. Acta*, vol. 362, pp. 137176 (1–9), 2020.
- [194] Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, and F. Endres, "Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1352–1356, 2006.
- [195] R. Böttcher, A. Valitova, A. Ispas, and A. Bund, "Electrodeposition of aluminium from ionic liquids on high strength steel," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 97, no. 2, pp. 82–88, 2019.
- [196] A. Bonakdarpour, R. T. Tucker, M. D. Fleischauer, N. A. Beckers, M. J. Brett, and D. P. Wilkinson, "Nanopillar niobium oxides as support structures for oxygen reduction electrocatalysts," *Electrochim. Acta*, vol. 85, pp. 492–500, 2012.
-

- [197] L. Yan, X. Rui, G. Chen, W. Xu, G. Zou, and H. Luo, "Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage," *Nanoscale*, vol. 8, no. 16, pp. 8443–8465, 2016.
- [198] M. Liu, C. Yan, and Y. Zhang, "Fabrication of Nb₂O₅ nanosheets for high-rate lithium ion storage applications," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 8326, pp. 1–6, 2015.
- [199] T. Fritz, "Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickelwolframschichten für mikrotechnische Anwendungen," Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2002.
- [200] M. Sakawa and T. Kuroda, "Polarography of potassium niobium fluoride (K₂NbF₇) in a molten bath of the eutectic mixture of sodium chloride and potassium chloride," *Denki Kagaku*, vol. 36, no. 9, pp. 653–656, 1968.

ANLAGE 1 – PROMOTIONSORDNUNG DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT ILMENAU

Erklärung

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

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Frau *Dr. Natalia Borisenko*: Durchführung und Auswertung von IR- und Raman-Messungen
2. Herr *Dr. Andriy Borodin*: Durchführung und Auswertung von XPS-Messungen
3. Herr *Prof. Andreas Bund*: Softwareprogrammierung zur Auswertung des Resonanzpeaks der EQCM-Daten und Erstellung eines *Mathematica Scripts* zur Auswertung der reversiblen und quasireversiblen DPV-Kurven

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

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

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

Ilmenau, 07.12.2021

Anna Endrikat