



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Untersuchung der Sauerstoffreduktionsmechanismen an modifizierten Titanoberflächen mit der rotierenden Scheibenelektrode

ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik der
Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter Fafilek
und Dipl.-Ing. Dr.techn. Jie Sun

eingereicht von
Annika Hämmerle, BSc

Wien, am 29.05.2020

Annika Hämmerle

Danksagung

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich herzlich danken.

Besonderer Dank gilt Dr. Jie Sun, der mir den Zugang zu dieser spannenden Thematik eröffnet hat, indem er einerseits den Grundstein dieser Arbeit durch seine Dissertation gelegt und andererseits mich in sämtlichen Anliegen stets hilfsbereit unterstützt hat.

Ich danke Prof. Günter Fafilek vielmals für die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen, wertvollen Inputs. Bei fachlichen und technischen Fragen war er immer zuvorkommend und eine große Hilfe. Zudem ermöglichte er das Arbeiten in einer sehr freundlichen und angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Großer Dank gilt auch dem Kompetenzzentrum CEST GmbH, welches meine Arbeit finanziell unterstützt und die REM-Aufnahmen meiner Proben angefertigt hat. Vielen Dank auch an Tzvetanka Boiadjeva und Prof. Kronberger für die Leitung des Projekts.

Ebenso möchte ich ein großes Dankeschön an Prof. Gyözö G. Láng und seiner Arbeitsgruppe an der Eötvös Loránd University aussprechen. Die Messungen an der RRDE habe ich unter seiner Betreuung in Budapest durchgeführt und wurde dabei umfangreich von Vesztergom Soma und Mária Ujvári begleitet.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken, die mir immerzu zur Seite gestanden und mich im Laufe des Studiums stets ermutigt und angespornt hat. Insbesondere danke ich meinem Partner Clemens Burger für die ständige, aufrichtige Unterstützung und Motivation.

Abstract

In order to reduce the risk of infection related to Ti/Ti6Al4V biomedical implants and to fight antibiotic-resistant bacteria, it is crucial to study viable alternatives. Previous studies have shown Ti/Ti6Al4V surfaces modified by anodization resulted in the generation of TiO₂-Nanotubes. These nanotubes displayed an antibacterial effect due to anti-adhesion properties and allow for the possibility of controlled “biocide release”, where the reacting agent is stored in the nanotubes and slowly diffuses over time, hence enabling long term efficiency. To make use of this trait, Se and Se alloys (Cu₂Se and Ag₂Se) were incorporated into the titania nanotubes by pulsed electrodeposition. In-vitro experiments with the bacteria *Staphylococcus epidermidis* proved that the morphology of the TiO₂-nanotubes as well as the chemical compounds Se, Cu₂Se and Ag₂Se decrease biofilm formation, thus proving an antibacterial function.

The verification of the antibacterial effect of the selenide coatings raises questions in regards to the cause of it. It is assumed that it stems from the formation of reactive oxygen species, particularly H₂O₂, generated by an indirect reduction of oxygen via a two-electron pathway. To determine the reaction mechanism of the ORR on Se, Ag₂Se and Cu₂Se, measurements with a rotating disc electrode (RDE) and a rotating ring disc electrode (RRDE) were performed. The experiments were conducted in a potential region of -1 V to 0 V in an isotonic electrolyte (9 g NaCl/L) and varying atmospheres of air, N₂/Ar and O₂.

The use of cyclic voltammetry permitted the possible identification of the reactions and the limiting current of the reduction. Analysis with Levich-Plots showed that the alloys Cu₂Se und Ag₂Se indeed catalyze a two-electron pathway. Thus, the indirect oxygen reduction with the formation of H₂O₂ seems very probable and supports the assumption of cytotoxic characteristics.

Kurzfassung

Um das Risiko einer Infektion an biomedizinischen Implantaten aus Ti/Ti6Al4V zu reduzieren, ist die Erforschung alternativer Wirkmechanismen gegen antibiotikaresistente Bakterienstämme essentiell. In vorhergehenden Arbeiten wurde bereits ein System untersucht, dass durch Einsatz von Titanoxid-Nanoröhrchen einerseits antihaftend ist und gleichzeitig als Reservoir für aktive Verbindungen dient. Für eine toxische Wirkung wurden die Substanzen Se, Ag₂Se und Cu₂Se auf den TiO₂-Nanoröhrchen mit potentiostatischen Pulsen abgeschieden. In-vitro Experimente mit dem Bakterienstamm Staphylococcus epidermidis zeigten, dass sowohl die Morphologie der Nanoröhrchen als auch die abgeschiedenen Verbindungen eine geringere Ansiedlung von Bakterien verursachen und das System somit antibakteriell aktiv ist.

Der Nachweis der antibakteriellen Wirkung der Selenverbindungen lässt nun die Frage des Wirkungsmechanismus offen. Es wird vermutet, dass dies auf gebildete Sauerstoffspezies, insbesondere Wasserstoffperoxid H₂O₂, rückzuführen ist. H₂O₂ entsteht durch eine indirekte Sauerstoffreduktion mit 2-Elektronentransfer. Um den Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion an den Beschichtungen Se, Ag₂Se und Cu₂Se zu untersuchen, wurden Messungen mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) sowie rotierender Ringscheibenelektrode (RRDE) an verschiedenen Atmosphären N₂/Ar, Luft und O₂ durchgeführt. Als Elektrolyt wurde isotonische Kochsalzlösung mit 9 g/L NaCl verwendet, um in-vivo Bedingungen zu simulieren. Der gemessene Potentialbereich erstreckte sich von 0 V bis -1 V vs. Ag/AgCl (RDE) bzw. SCE (RRDE).

Anhand der gemessenen Zyklovoltammogramme konnten allfällig ablaufende Reaktionen sowie die erreichten Diffusionsgrenzströme eruiert werden. Levich-Plots konnten anhand der Korrelation von Stromfluss und Rotationsgeschwindigkeit zeigen, dass die Verbindungen Cu₂Se und Ag₂Se tatsächlich einen 2-Elektronentransfer katalysieren, was für die indirekte Sauerstoffreduktion mit Bildung von H₂O₂ spricht. Eine antibakterielle bzw. zytotoxische Wirkung aufgrund von gebildetem Wasserstoffperoxid scheint somit wahrscheinlich.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Motivation	1
1.2.	TiO ₂ -Nanoröhrchen	2
1.3.	Antibakterielle Wirkstoffe	3
1.3.1.	Selen.....	3
1.3.2.	Silber.....	4
1.3.3.	Kupfer	5
1.3.4.	Mischverbindung	5
2.	Theoretischer Hintergrund.....	6
2.1.	Sauerstoffreduktion (engl. Oxygen Reduction Reaction, ORR).....	6
2.1.1.	Relevanz für Brennstoffzellentechnologie.....	7
2.1.2.	Relevanz für antimikrobiellen Effekte.....	8
2.2.	Stofftransport.....	9
2.2.1.	Migration	9
2.2.2.	Diffusion	9
2.2.3.	Konvektion.....	11
2.2.4.	Berechnung Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht	13
2.2.5.	Berechnung Diffusionsgrenzstrom	14
2.2.6.	Bestimmung des Elektronenübergangs – Levich-Plot.....	15
2.3.	Zyklische Voltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry, CV).....	16
2.3.1.	Zyklovoltammogramm Platin	19
2.3.2.	Rotierende Scheibenelektrode (engl. Rotating Disc Electrode, RDE).....	20
2.3.3.	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl. Rotating Ring Disc Electrode, RRDE) ...	21
2.3.4.	Mikroelektroden.....	23
2.4.	Analytische Methoden	23
2.4.1.	Rasterelektronenmikroskop, REM.....	23
2.4.2.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX.....	24
3.	Probenvorbereitung.....	25
3.1.	Verwendete Materialien.....	25
3.2.	Vorbehandlung	26
3.3.	Nanostrukturierung der Titanoberfläche.....	26
3.4.	Beschichtungen.....	27
3.4.1.	Se	28
3.4.2.	Ag ₂ Se	28
3.4.3.	Cu ₂ Se	28

4.	Messbedingungen der CV.....	29
4.1.	RDE	29
4.2.	RRDE.....	30
4.2.1.	Datenglättung.....	31
4.2.2.	Dateninterpretation	33
4.2.3.	Referenzsignal von Wasserstoffperoxid	34
4.3.	Kombinierter Einsatz von RDE und Mikroelektrode	37
5.	Ergebnisse und Diskussion	38
5.1.	Elektrochemische Untersuchung der Titanoxid-Nanoröhrchen	38
5.1.1.	RDE	38
5.1.2.	RRDE.....	39
5.1.3.	Evaluierung der Anodisierung mittels REM & EDX	41
5.2.	Elektrochemische Untersuchung von Kupfer	43
5.2.1.	RDE	43
5.2.2.	RDE mit Abtrennung der Gegenelektrode.....	47
5.2.3.	Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots	48
5.2.4.	RRDE.....	49
5.3.	Elektrochemische Untersuchung von Kupferselenid (Cu ₂ Se)	50
5.3.1.	RDE von Cu ₂ Se auf Kupfer	50
5.3.2.	RDE von Cu ₂ Se auf Kupfer mit Abtrennung der Gegenelektrode	53
5.3.3.	Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots	53
5.3.4.	RDE von Cu ₂ Se auf TiO ₂ -Nanoröhrchen.....	55
5.3.5.	Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots	58
5.3.6.	Evaluierung der Abscheidegüte mittels REM & EDX	59
5.3.7.	RRDE von Cu ₂ Se auf Kupfer	62
5.3.8.	RRDE von Cu ₂ Se auf TiO ₂ -Nanoröhrchen.....	64
5.3.9.	Oberflächenanalyse mittels REM & EDX	65
5.4.	Elektrochemische Untersuchung von Silber.....	66
5.4.1.	RDE	66
5.4.2.	RDE mit Abtrennung der Gegenelektrode.....	68
5.4.3.	Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots	69
5.4.4.	RRDE.....	70
5.4.5.	Oberflächenanalyse mittels REM & EDX.....	71
5.5.	Elektrochemische Untersuchung von Silberselenid (Ag ₂ Se).....	72
5.5.1.	RDE von Ag ₂ Se auf Silber.....	72
5.5.2.	RDE von Ag ₂ Se auf Silber mit Abtrennung der Gegenelektrode	74
5.5.3.	Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots	76

5.5.4.	RDE von Ag ₂ Se auf TiO ₂ -Nanoröhrchen	77
5.5.5.	REM & EDX	77
5.5.6.	RRDE von Ag ₂ Se auf Silber	78
5.5.7.	Oberflächenanalyse mittels REM & EDX	79
5.5.8.	RRDE von Ag ₂ Se auf TiO ₂ -Nanoröhrchen.....	80
5.5.9.	Oberflächenanalyse mittels REM & EDX.....	81
5.6.	Elektrochemische Untersuchung von Selen	82
5.6.1.	RDE	82
5.7.	Abscheideparameter	84
5.7.1.	Cu ₂ Se	84
5.7.2.	Ag ₂ Se	87
6.	Zusammenfassung	88
6.1.	Resumé	88
6.2.	RRDE.....	89
6.3.	REM & EDX	89
6.4.	Kupfer.....	90
6.5.	Kupferselenid (Cu ₂ Se).....	90
6.6.	Silber.....	91
6.7.	Silberselenid (Ag ₂ Se).....	91
6.8.	Selen	91
6.9.	Titan-Substrat	92
6.10.	Abscheideparameter	92
6.11.	Conclusio	92
7.	Literaturverzeichnis	93
8.	Abbildungsverzeichnis	97
9.	Tabellenverzeichnis	100
10.	Abkürzungen	101



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1. Einleitung

1.1. Motivation

Titan und die Titanlegierung Ti6Al4V sind aufgrund deren Biokompatibilität sowie guter mechanischer Eigenschaften wichtige biomedizinische Materialien, die sowohl in der Orthopädie als auch in der Dentalmedizin häufig eingesetzt werden [1]. Sie zeichnen sich aus durch hohe Zugfestigkeiten, relativ niedrigen Elastizitätsmodulen, niedriger Dichte, hervorragender Korrosionsbeständigkeit und sie sind bio-inert, was auf die Selbstausbildung einer stabilen und kompakten Oxidschicht zurückzuführen ist, welche die Freisetzung unerwünschter Korrosionsprodukte verhindert [2, 3].

Infektionen stellen im Zusammenhang mit Implantaten ein großes Risiko dar. Komplikationen führen zu langen Krankenhausaufenthalten oder zur Notwendigkeit von Revisionseingriffen, welche zumeist die Entfernung und Ersatz des Transplant involvieren. Im schlimmsten Fall wird der Gesundheitszustand aufgrund septischen Schocks lebensbedrohlich. Besonders aufgrund der steigenden Nachfrage von Implantaten, hervorgerufen durch die steigende Lebenserwartung und damit einhergehende altersbedingte Abnutzung und Krankheiten, besteht großes Interesse daran, diese Infektionen zu vermeiden. Nicht nur das Wohlbefinden der Patienten, sondern auch finanzielle Belastungen sprechen für die Entwicklung von antibakteriellen Beschichtungen [1].

Die im Zuge dieser Arbeit betrachteten Beschichtungen richten sich gegen den Bakterienstamm *Staphylococcus epidermidis*, welcher einer der Hauptursachen von Infektionen bei medizinischen Implantaten ist [4]. Es ist sowohl gegen Penicillin und Methicillin als auch zunehmend gegen Vancomycin, einem alternativen Wirkstoff gegen Staphylokokken, resistent, was die Behandlung zunehmend erschwert [5]. Aufgrund der Resistenz gegenüber Antibiotika liegt ein großes Augenmerk auf der Erforschung stellvertretender Mechanismen zur Bekämpfung derartiger Bakterien bzw. Infektionen.

Generell werden drei Strategien in der Entwicklung antibakterieller Oberflächen verfolgt, die aufgrund ihrer Funktionalität in Anti-Haftung, „contact active“ und „biocide release“ unterteilt werden [6].

J. Sun hat sich im Zuge seiner Dissertation „Oberflächenmodifikation von Titanlegierungen für antibakterielle Implantate“ [7] mit einem System befasst, das durch Einsatz von Titanoxid-Nanoröhrchen und dessen morphologische Strukturen einerseits anti-haftend ist und gleichzeitig die Möglichkeit für „biocide release“ gibt. Um eine toxische Wirkung zu erhalten, wurden die Substanzen Se, Ag₂Se und Cu₂Se auf den Titananoröhrchen abgeschieden. In-vitro Experimente mit dem Bakterium *Staphylococcus epidermidis* konnten zeigen, dass die Verbindungen tatsächlich antibakteriell aktiv sind. Die Untersuchungen beruhten dabei auf der Anzahl an

koloniebildenden Einheiten (colony forming units, CFU), dem Bedeckungsgrad (Einfärbung mittels Fluoreszenzfarbstoff) und der mikroskopischen Bakterienverteilung (REM). Der Nachweis der antibakteriellen Wirkung lässt nun die Frage des Wirkungsmechanismus offen. Es wird vermutet, dass dies auf gebildete reaktive Sauerstoffspezies, im Besonderen H_2O_2 , rückzuführen ist, welche in weiterer Folge Zellmembranen angreifen. Diese Arbeit soll nun die Ursache des antibakteriellen Effekts näher beleuchten und die Sauerstoffreduktion an den Implantatoberflächen mit Se, Ag_2Se und Cu_2Se untersuchen. Dafür werden in erster Linie Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt.

1.2. TiO_2 -Nanoröhrchen

Bei der Ausbildung eines Infekts am Implantat wird angenommen, dass die initiale Adhäsion der Bakterien auf die Oberfläche des Materials eine kritische Rolle spielt. Antibakterielle Beschichtungen wurden daher klassischerweise daraufhin entwickelt, die mikrobielle Zellanhaftung zu hemmen. Dies kann durch die Wahl der Oberflächenrauigkeit, chemisch aktiver Verbindungen, Hydrophilie, Oberflächenenergie, Oberflächenpotential und Leitfähigkeit beeinflusst werden. Eine essentielle Voraussetzung dabei ist, dass die Oberflächenbeschaffenheit die Gewebsintegration nicht stört; im idealen Fall soll die Beschichtung diese sogar fördern [1].

Der vorliegende Ansatz befasst sich mit der Modifikation der Oberflächentopographie. Einerseits soll die Adhäsion von Bakterien verhindert, andererseits das Knochenwachstum bzw. die Gewebsintegration stabilisiert werden. Durch die Entwicklung von Titanoxid-Nanoröhrchen konnten beide Ansätze gelöst werden. Die Nanoröhrchen fördern die Anbindung von Knochen aufgrund der hohen Kontaktfläche und der sterischen Möglichkeiten für Zellverankerung. Aufgrund der möglichen Zelladhäsion können sowohl Zellproliferation als auch -differentiation beobachtet werden [8]. Diese feste Verbindung der Oberfläche des eingebrachten Implantatmaterials mit der umgebenden Knochenhartsubstanz wird als Osseointegration bezeichnet [9].

Gleichzeitig wurde gezeigt, dass durch nanostrukturiertes Titanoxid in Anatas-Modifikation die bakterielle Anlagerung signifikant reduziert werden kann, ohne die metabolische Aktivität zu beeinträchtigen [10]. Außerdem stimuliert Anatas die Bildung von Apatit [11].

Die geometrischen Dimensionen der Titanoxid-Nanoröhrchen üben einen großen Einfluss auf die Zellinteraktion aus, daher sind Anpassungen erforderlich, um die erwünschte biologische Zellantwort anzuregen. Untersuchungen mit bis zu 20 nm Röhrchendurchmesser fördern sogar die Bakterienadhäsion und Biofilmbildung. Höhere Rauigkeitsgrade führen zu einem signifikanten Rückgang aufgrund morphologieabhängiger Proteinadsorption [12]. Besonders in Hinblick auf den Durchmesser der Röhrchen gibt es ebenfalls Unterschiede in der Effizienz. So

wurde gezeigt, dass mit zunehmenden Nanoröhrchendurchmesser (20, 40, 60 und 80 nm) die antimikrobielle Aktivität gegen *Staphylococcus epidermidis* und *Staphylococcus aureus* gesteigert werden kann [13] und dass mit steigendem Durchmesser die Zelladhäsion sinkt, die Zellproliferation und -differenzierung jedoch steigen. Ein Durchmesser von 100 nm stellt einen guten Kompromiss zwischen Adhäsion, Proliferation und osteoblastischer Differenzierung dar [14, 15].

Neben den selbst attribuierten Eigenschaften besitzen die Nanoröhrchen durch ihre freizugänglichen Porenöffnungen die vielversprechende Möglichkeit als Reservoir für andere Substanzen zu dienen, wodurch zusätzliche Nutzeffekte eingebracht werden können. Untersuchungen mit abgedichtetem Ag [16], Zn [17] und Se [18] wurden bereits durchgeführt.

1.3. Antibakterielle Wirkstoffe

Nachdem es sich bei dem Bakterium *Staphylococcus epidermidis* um einen multiresistenten Keim handelt, werden alternative Wirkstoffe gemeinsam mit der strukturierten Oberfläche erforscht.

Generell eignen sich Nanopartikel besonders gut als antibakterielle Stoffe, da sie aufgrund ihrer erhöhten Oberfläche besonders viel Wechselwirkung mit anderen biologischen Systemen (z.B.: Bakterien) aufweisen. Zusätzlich können Nanostrukturen die Membranen von Mikrometer großen Bakterien penetrieren [19].

1.3.1. Selen

Während Selen (Se) in hohen Mengen toxisch wirkt, ist es dennoch ein wichtiges Spurenelement im menschlichen Körper. Dessen Wirkung darin besteht, Humanzellen und Gewebe vor Schäden, induziert durch oxidativen Stress, zu schützen und für die Aufrechterhaltung unseres Immunsystems durch die Verhaltenskontrolle von Makrophagen, welche eine zentrale Rolle bei chronischen Entzündungen und somit auch bei Implantatversagen, zu sorgen [18].

Aus einer Studie von W. Liu [18] ging hervor, dass an mit Selen imprägnierten Titanproben die Zelldichte von *E. coli* und *S. aureus* signifikant reduziert wird. Es wurde beobachtet, dass die Anzahl der Bakterien indirekt proportional zur Se Menge war. Dies konnte auf eine Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) zurückgeführt werden, welche mithilfe Malondialdehyde ermittelt wurde. Neben der Bildung von ROS werden Bakterien von Se auch durch die Störung der Membran Funktionen und die Störung der Bildung von adhäsionsvermittelnden Proteinen angegriffen.

Neben der antibakteriellen Wirkung wurde mehrfach berichtet, dass Selen effizient gegen Krebszellen wirkt [20, 21]. Zusätzlich soll es die Proliferation gesunder Osteoblasten fördern [22, 23].

1.3.2. Silber

Die antibakterielle Wirkung von Silber ist bereits in den frühen geschichtlichen Aufzeichnungen bekannt gewesen. Weil die Toxizität gegenüber menschlichen Zellen bedeutend niedriger ist als gegen Bakterien, verwundert es nicht, dass das Material in verschiedensten Anwendungen eingesetzt wird. Häufigste Anwendung findet es in prophylaktischen Behandlungen und Wasserdesinfektionen [24].

Laut Sim et al. gibt es drei bekannte Mechanismen, wie Silber auf Mikroben reagiert [25].

- 1) Ag^+ reagiert mit Peptidoglycanen (Murein), wodurch Poren und Einstiche in der Zellwand der Bakterien gebildet werden.
- 2) Ag^+ dringt in die Zelle ein, inhibiert die Zellatmung und stört metabolische Mechanismen, welche zur Bildung von reaktiver Sauerstoffspezies führen.
- 3) Ag^+ hemmt die DNA-Replikation

Matsumara et al. [26] hingegen beschreiben einen weiteren Mechanismus, indem Silberionen mit den Thiolgruppen in essentiellen Enzymen und Aminosäuren reagieren, wodurch diese deaktiviert werden. Die Generierung von reaktiver Sauerstoffspezies wird von vielen ebenfalls als eigener Mechanismus angeführt [27].

Nachfolgend sind die verschiedenen, möglichen Abläufe graphisch dargestellt.

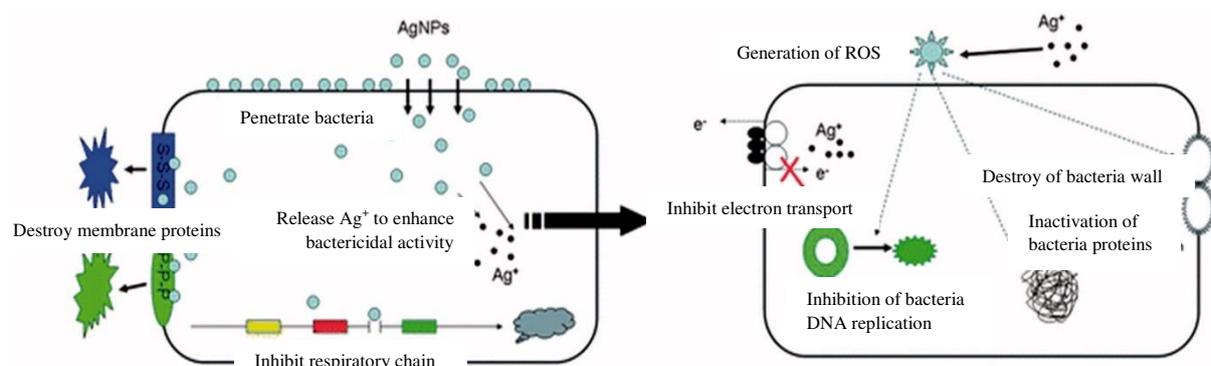


Abbildung 1 Schematische Zeichnung der verschiedenen antibakteriellen Aktivitäten und Mechanismen, welche durch Silber Nanopartikel hervorgerufen werden [28]

Eine Beschichtung von Silber bewirkt die Verhinderung der bakteriellen Adhäsion und deren Vermehrung, ohne dass dabei die Aktivität von Osteoblasten herabgesetzt wird [29].

1.3.3. Kupfer

Ein wichtiges Spurenelement im menschlichen Körper stellt auch Kupfer dar, welches gleichzeitig für seine antimikrobiellen Eigenschaften bekannt ist. Die Wirkmechanismen des Kupfers sind nicht vollständig geklärt, ähneln jedoch jenen von Silber. Es wird von ROS-Generierung, Eingriff in die Zellatmung, Störung der RNA Replikation, Lipidperoxidation, Reaktionen mit Thiol und Glutathion gesprochen [30].

Aufgrund der effektiven antibakteriellen Wirkung des Kupfers hat es bereits Untersuchungen gegeben, das Element in bereits bestehende Implantatmaterialien einzubauen. So wurde es schon rostfreiem Stahl [31, 32], Titan [33] und Titanlegierungen (Ti-6Al-4V-xCu, x = 1, 3, 5) [34] beigesetzt mit jeweils signifikanten Auswirkungen auf die antibakterielle Wirkung und gleichzeitiger Beibehaltung der Biokompatibilität.

1.3.4. Mischverbindung

Aufgrund der sowohl antibakteriellen Wirkung als auch positiven Effekte auf die Osseointegration und des Knochenwachstums eignet sich Selen sehr gut als Wirkstoff für den Einsatz von Knochenimplantaten. Damit ein Langzeitschutz mit niedriger Freisetzungsrate erhalten werden kann, hat J. Sun in seiner Arbeit [7] schwerlösliche Kombinationen von Selen mit Silber bzw. Kupfer untersucht und gezeigt, dass diese antibakteriell aktiv sind. Durch den Einsatz mehrerer für sich selbst antibakterieller Komponenten soll die positive Wirkung verstärkt werden. Aus diesem Grund wird im Zuge dieser Arbeit nicht nur elementares Se auf die Sauerstoffreduktion untersucht, sondern ebenfalls die Verbindungen Cu_2Se und Ag_2Se .

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Sauerstoffreduktion (engl. Oxygen Reduction Reaction, ORR)

Die Sauerstoffreduktion spielt nicht nur in der Energieumwandlung (Brennstoffzellen, Metall-Luft Batterien) eine essentielle Rolle sondern auch in vielen Lebensprozessen wie der Zellatmung, Verbrennung und bei Korrosionsprozessen. In wässrigen Medien läuft die ORR hauptsächlich über zwei verschiedene Mechanismen ab. Einerseits tritt die direkte Reduktion von O_2 zu H_2O auf, bei der vier Elektronen übertragen werden, andererseits gibt es den Zwei-Elektronenmechanismus bei dem Wasserstoffperoxid H_2O_2 als Zwischenprodukt bzw. Nebenprodukt entsteht. Die Reaktionsprodukte sind dabei vom pH-Wert des Mediums abhängig.

Tabelle 1 Mögliche Reaktionspfade der Sauerstoffreduktion

ORR	sauer	V	basisch	V
direkt	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons H_2O$	1,229	$O_2 + H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$	0,401
indirekt	$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,70	$O_2 + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0,065
	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,76	$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons 3 OH^-$	0,867

Wroblowa [35] hat die möglichen Reaktionswege grafisch dargestellt:

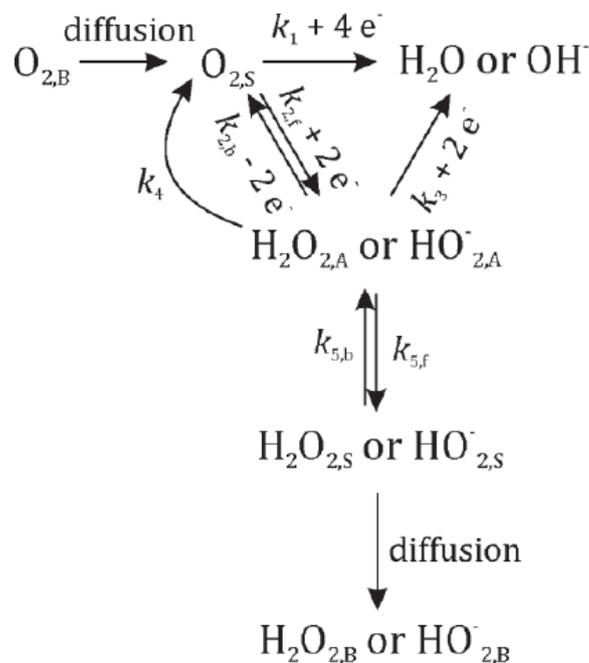


Abbildung 2 Mögliche Reaktionswege der Sauerstoffreduktion [35]

Folgende Reaktionen können daraus abgelesen werden und sind durch den Index der geschwindigkeitsbestimmenden Konstante k markiert.

1. Antransport von O_2 bis zur Elektrodenoberfläche bzw. bis an die Doppelschicht
2. Irreversible Reduktion von O_2 zu H_2O über 4-Elektronentransfer
3. Reversible Reduktion von O_2 zu H_2O_2 über 2-Elektronentransfer
4. Nachfolgende irreversible Reduktion zu H_2O_2 über 2-Elektronentransfer
5. Katalytische Zersetzung von H_2O_2 zu O_2
6. Desorption von H_2O_2 von der Elektrode

Neben diesen direkt an der Kathode ablaufenden Reaktionen treten zusätzlich diffusionskontrollierte Vorgänge auf, welche die ORR beeinflussen. Maßgeblich ist Schritt 0, der Stofftransport von Sauerstoff zur Elektrodenoberfläche, welcher in weiterer Folge in Kapitel 2.2 beschrieben wird.

Der Elektrokatalysator selbst beschleunigt Schritte 1-3, indem er den Elektronentransfer begünstigt.

Elektrokatalytische Reaktionen sind durch eine Reihe von Besonderheiten gekennzeichnet [36]:

- Es handelt sich um elektrochemische Reaktionen, deshalb findet in jedem Fall ein Elektronentransfer an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung statt.
- Das Elektrodenpotential stellt, anstelle von Druck oder Temperatur bei herkömmlichen Reaktionen, die hauptsächliche Triebkraft der Reaktion dar.

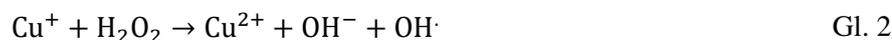
2.1.1. Relevanz für Brennstoffzellentechnologie

Brennstoffzellen sind galvanische Zellen, welche chemische Energie direkt in elektrische Energie (freiwerdende Elektronen) umwandeln. Sauerstoff stellt hierbei aufgrund der leichten Verfügbarkeit das am häufigsten verwendete Oxidationsmittel dar. Generell wird das eingesetzte Brenngas (je nach Typ: H_2 , CH_3OH) an der Kathode oxidiert. Die frei gesetzten Elektronen werden über einen externen Stromkreis abgeführt, während beispielsweise bei der Polymerelektrolytbrennstoffzelle Protonen durch die Membran zur Kathode transportiert werden, wo sie mit dem zugeführten Sauerstoff reagieren. Die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion ist aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie jedoch deutlich gehemmt. Die Leistungsfähigkeit der Zellen ist geringer, als sie eigentlich sein könnte. Im Gegensatz zur Zielsetzung und Motivation der vorliegenden Arbeit, worin das Augenmerk auf einen 2-Elektronentransfer fokussiert ist, um die Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies zur Hemmung bakterieller Infekte herbeizuführen, konzentriert sich die Brennstoffzellenforschung auf die Entwicklung von Elektrokatalysatoren, welche die Reduktionsreaktion beschleunigen und zugleich den 4-Elektronentransfer zur Steigerung des Wirkungsgrades begünstigen. Platinkatalysatoren eignen sich hierbei besonders gut, sind aber für die kommerzielle Nutzung zu teuer, weshalb an Alternativen geforscht wird [37].

2.1.2. Relevanz für antimikrobiellen Effekte

Läuft die ORR über den Zweielektronenmechanismus ab, wird Wasserstoffperoxid gebildet. Dieses zählt neben den Verbindungen Superoxid (O_2^-), singlet oxygen (${}_1O^2$), Peroxid (O_2^{2-}), Hydroxyradikal (OH^\cdot), and Hydroxylanion (OH^-) zu den reaktiven Sauerstoffspezies (engl. reactive oxygen species, ROS) [38] und hat antimikrobielle Effekte gegenüber einem weiten Spektrum von Pathogenen [39]. ROS greifen sowohl die DNA, RNA, Proteine und Lipide einer Zelle an, dadurch wird einerseits das Genmaterial durch Oxidation der Basen und Aufbrechen der Desoxyribose-Strukturen verändert und andererseits der Membranaufbau zerstört, womit die Lebensfähigkeit einer Zelle verloren geht [40].

Auslöser für diesen oxidativen Stress ist unter anderem Wasserstoffperoxid, welches durch seine Eigenschaft als Oxidationsmittel in der Fenton-Reaktion (siehe Gl. 1 und Gl. 2) zytotoxische Eigenschaften aufweist. Dabei handelt es sich um eine Metall-katalysierte (meist Fe^{2+}) Kettenreaktion in der hoch reaktive Hydroxylradikale OH^\cdot gebildet werden [41, 42]. Dieses Radikal kann nun als Initiator agieren und kann sowohl mit Metallionen, H_2O_2 oder sämtlichen anderen organischen Spezies weiterreagieren und somit eine Vielzahl von (Ketten-)Reaktionen hervorrufen [43].



J. Sun hat bereits im Zuge seiner Dissertation „Oberflächenmodifikation von Titanlegierungen für antibakterielle Implantate“ [7] anhand von in-vitro Experimenten am Bakterium *Staphylococcus epidermidis* zeigen können, dass die Substanzen Se, Ag_2Se und Cu_2Se , abgeschieden auf Titananoröhrchen, antibakteriell wirksam sind. Die Untersuchungen beruhten dabei auf der Anzahl an koloniebildenden Einheiten (colony forming units, CFU), des Bedeckungsgrades (Fluoreszenzfarbstoff als Erkennung) und der mikroskopischen Bakterienverteilung (REM).

Der Nachweis der antibakteriellen Wirkung lässt nun die Frage des Wirkungsmechanismus offen. Es wird vermutet, dass dies auf gebildete Sauerstoffspezies, spezifisch H_2O_2 , zurückzuführen ist. Somit wird angenommen, dass durch die eingesetzten Verbindungen Sauerstoff über den 2-Elektronen-Mechanismus der ORR oxidiert wird.

2.2. Stofftransport

Grundvoraussetzung für das Abflauen einer Reaktion ist das Vorliegen der Edukte und damit einhergehend der Stofftransport zum Reaktionsort. Bei elektrochemischen Reaktionen gelten oft die Transportreaktionen als geschwindigkeitsbestimmend, da der Ladungsdurchtritt (Reaktion) sehr viel schneller abläuft [44].

Der Stofftransport wird hauptsächlich von drei verschiedenen Prozessen bestimmt: der Diffusion, der Migration und der Konvektion, welche in der Nernst-Plank-Gleichung [45] dargestellt werden.

$$J_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \varphi + c_i v \quad \text{Gl. 3}$$

J_i	Stofffluss von i	R	molare Gaskonstante 8,3144 J/molK
D_i	Diffusionskoeffizient von i	F	Faraday-Konstante 96485 C/mol
c_i	molare Konzentration von i im Elektrolytinneren	z	elektrochemische Wertigkeit
φ	Elektrodenpotential	i	elektroaktiver Ausgangsstoff
v	Strömungsgeschwindigkeit		

$$\text{Diffusion} = -D_i \nabla c_i \quad \text{Gl. 4}$$

$$\text{Migration} = -\frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \varphi \quad \text{Gl. 5}$$

$$\text{Konvektion} = c_i v \quad \text{Gl. 6}$$

2.2.1. Migration

Migration beschreibt den Massentransport von elektrisch geladenen Teilchen durch die Anwesenheit eines elektrischen Feldes. Da die Reaktanden der Sauerstoffreduktion (Wasser und Sauerstoff) keine Ladung besitzen, kann die Migration in dieser Untersuchung vernachlässigt werden [46].

2.2.2. Diffusion

Bei einer ruhenden Lösung, sprich bei einer stationären Elektrode, findet der Stofftransport, in Abwesenheit eines elektrischen Feldes, über die Diffusion statt. „Die treibende Kraft der Diffusion ist der lokale Konzentrationsgradient der diffundierenden Teilchen. Die Diffusion führt ohne Einwirkung von äußeren Kräften zum Abbau des Konzentrationsgradienten“ [47]. Der Teilchentransport wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben (hier für den eindimensionalen Fall).

$$\frac{dn}{dt} = -D * A \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 7}$$

Während im Inneren des Elektrolyten von einer gleichmäßigen Konzentration ausgegangen werden kann und somit keine Diffusion auftritt, entsteht an der Elektrodenoberfläche bei Stromfluss durch die Reaktion eine Edukt-Verarmung (bei gleichzeitiger Produkt-Anreicherung), wodurch ein Konzentrationsgradient entsteht. Das sich ausbildende Konzentrationsprofil erstreckt sich in Elektrodennähe über eine Schicht von etwa der Dicke δ_N (Nernstsche Diffusionsschicht). Das Profil wächst mit zunehmender Zeit ins Lösungsinnere, bis sich bei entsprechenden experimentellen Bedingungen näherungsweise stationäre Verhältnisse (zeitlich konstantes δ_N) einstellen [48].

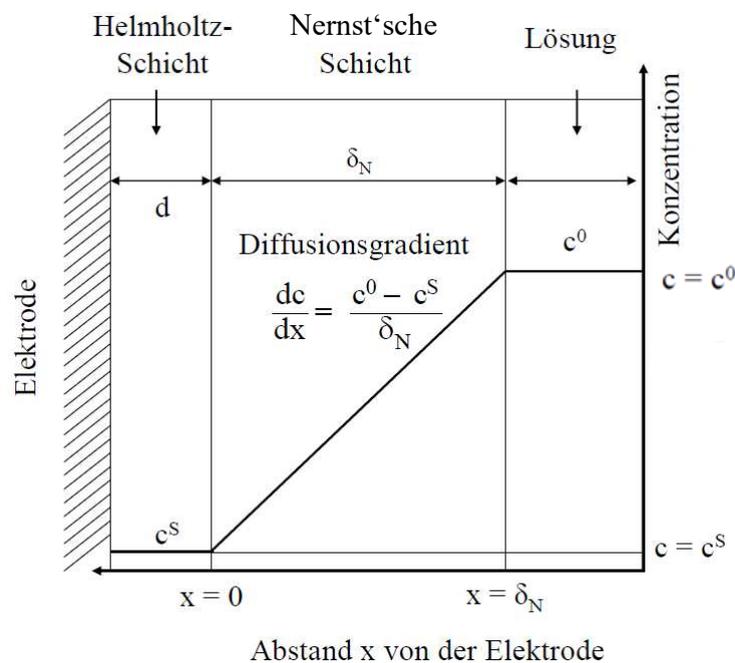


Abbildung 3 Grenzfläche zwischen Probe und Elektrolyt unter Ausbildung der Nernst'schen Diffusionsschicht sowie der Helmholtzschicht [49]

Der maximal mögliche Konzentrationsgradient ist dann erreicht wenn näherungsweise $c^S=0$ wird. Bei entsprechender Überspannung wird jedes an der Elektrode ankommende Teilchen sofort umgesetzt. Diesem maximalen Konzentrationsgradienten entspricht ein Maximalwert des Stromes, der als Diffusionsgrenzstrom bezeichnet wird [50].

Bis zum Erreichen eines stationären Zustandes, d.h. bis das Konzentrationsprofil die maximal mögliche Ausdehnung der Nernst'schen Grenzschicht erreicht hat, kann der zeitlich nicht konstante Konzentrationsverlauf über das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben werden.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{D * \partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 8}$$

2.2.3. Konvektion

Es gibt zwei Formen der Konvektion: die natürliche und die erzwungene. Natürliche Konvektion tritt in einer Lösung aufgrund von Temperatur- und Dichtegradienten auf, da durch das Bestreben den Gleichgewichtszustand zu erreichen, Differenzen ausgeglichen werden und damit Materialfluss resultiert. In elektrochemischen Experimenten sind natürliche Konvektionen unerwünscht, da die Diffusionsgrenzschicht relativ groß ist und der Stofftransport unkontrolliert erfolgt, was zu niedrigen stark schwankenden Grenzstromdichten führt (oft für Untersuchung der Durchtrittsreaktion nicht ausreichend) [45]. Die Effekte können aber durch Zeitanpassung der Messung und erzwungener Konvektion eliminiert werden [51].

Bei der erzwungenen Konvektion wird die Elektrolytlösung kontrolliert in Bewegung gesetzt. Dies wird bei der RDE/RRDE durch Rotation der Arbeitselektrode herbeigeführt. Durch die Strömung stellt sich in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit eine zeitlich konstante und über die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßige Diffusionsschichtdicke δn ein. Je stärker die Konvektion ist, desto kleiner ist δn [48].

Für spezielle Geometrien (z.B. rotierende Scheibe) kann das Differenzialgleichungssystem für die konvektive Diffusion gelöst und somit die Dicke der Diffusionsschicht an der rotierenden Scheibenelektrode mithilfe der Levich-Näherung bestimmt werden.

$$\delta n = 1,61 \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 9}$$

δn	Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht in m
ω	Winkelgeschwindigkeit in rad/s
ν	kinematische Viskosität in m ² /s
D	Diffusionskoeffizient in m/s

Für die elektrische Stromdichte gilt nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c_s}{\delta n} \quad \text{Gl. 10}$$

z	Anzahl der übertragenen Elektronen
F	Faraday Konstante in As/mol
$\frac{dc}{dx}$	Konzentrationsgradient
c_0	Oberflächenkonzentration bei t=0
c_s	Oberflächenkonzentration

Wenn die Überspannung erhöht wird, sinkt bei einer zeitlich konstanten Diffusionsschicht die Oberflächenkonzentration c_s schließlich annähernd auf Null ab. Für diesen Fall wird die Diffusionsgrenzstromdichte i_{lim} erreicht:

$$i_{lim} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta n} \quad \text{Gl. 11}$$

Setzt man nun die Diffusionsschichtdicke ein, so erhält man die Abhängigkeit der Stromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit in Form der Levich-Gleichung:

$$i = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot c_0 \quad \text{Gl. 12}$$

Mit den angeführten Gleichungen ergeben sich folgende Zusammenhänge, welche in Abbildung 4 graphisch dargestellt werden:

- Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit sinkt die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke
- Je kleiner die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke ist, desto größer ist der Diffusionsgrenzstrom

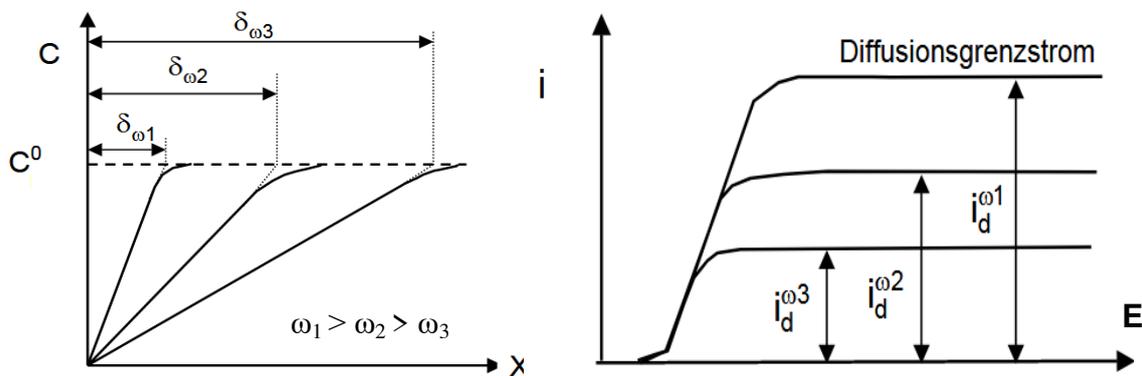


Abbildung 4 Relation von Rotationsgeschwindigkeit und Nernst'scher Diffusionsschichtdicke (links) sowie Diffusionsgrenzstrom (rechts) [44]

Aufgrund der beschriebenen Relationen eignen sich rotierende Elektroden besonders gut um aus dem Betrag des Grenzstromes den Diffusionskoeffizienten D oder die Konzentration c_0 der reaktiven Spezies zu bestimmen [52].

Im Potentialbereich des sog. Diffusionsgrenzstromes (große Überspannungen) ist die Entladung so rasch, dass nur der Stofftransport stromlimitierend wirkt und somit den Stromfluss kontrolliert [53]. Im Bereich des Stromanstieges hingegen ist dies nicht der Fall, denn hier ist die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion ebenfalls beteiligt. Das heißt, dass bei Erreichen des Diffusionsgrenzstromes die Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies nahezu Null beträgt. Somit werden die durch den Stofftransport antransportierten Edukte sofort umgesetzt. Der Stromfluss ist also lediglich davon abhängig, wie schnell neue Reaktanden ankommen.

2.2.4. Berechnung Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht

Anhand der Levich-Näherung (Gl. 9) kann mithilfe der Parameter kinematische Viskosität ν sowie Diffusionskoeffizient D die theoretische Diffusionsgrenzschichtdicke δ_n in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit berechnet werden.

Die kinematische Viskosität ergibt sich durch Interpolation experimentell gemessener Werte [54] (Ubbelohde Viskosimeter) bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen. Für die verwendete Konzentration von 0,9 % NaCl (0,154 mol/kg) ergibt sich ein Wert von $9,005 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Der Diffusionskoeffizient D für Sauerstoff wurde mit $2,22 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ebenfalls aus der Literatur entnommen und stammt aus einer experimentellen Bestimmung bei 25°C [55].

Damit kann die Ausdehnung der Diffusionsgrenzschicht folgendermaßen bestimmt werden:

Tabelle 2 Berechnung der theoretischen Diffusionsgrenzschicht

rpm	Winkelgeschwindigkeit ω (rad/s)	Diffusionsgrenzschicht (μm)
200	20,94	45,10
500	52,36	28,52
1000	104,72	20,17
1500	157,08	16,47
2000	209,44	14,26
2500	261,80	12,76
3000	314,16	11,64

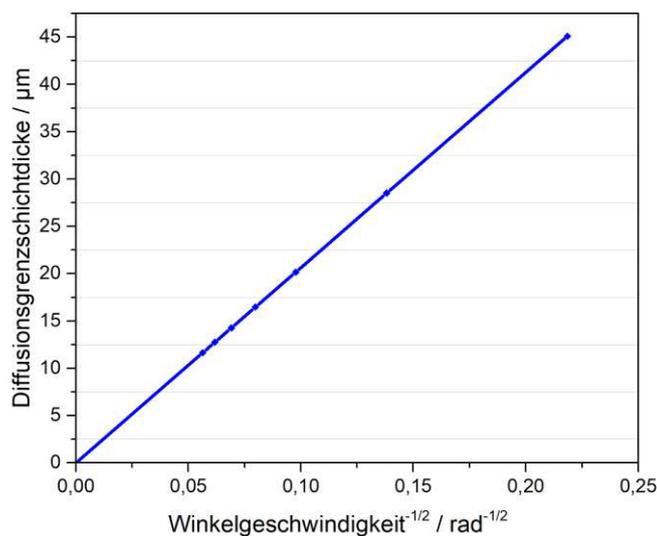


Abbildung 5 Nernst'sche Diffusionsgrenzschichtdicke in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit

Der lineare Zusammenhang zwischen Diffusionsgrenzschichtdicke und Kehrwert der Wurzel der Winkelgeschwindigkeit veranschaulicht noch einmal, dass mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke sinkt.

2.2.5. Berechnung Diffusionsgrenzstrom

Der theoretische Diffusionsgrenzstrom kann mithilfe der Levich-Gleichung

$$i = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot c_0 \quad \text{Gl. 12}$$

beschrieben werden. Als zusätzliche Konstanten wird die Faraday-Konstante F und die Konzentration des Edukts c_0 , in diesem Falle Sauerstoff, herangezogen, welche abhängig von der Löslichkeit des Gases im Elektrolyten ist. Diese ergibt sich durch Interpolation experimentell gemessener Werte [56] bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen.

Tabelle 3 Werte benötigter Konstanten

D	$2,22 \cdot 10^{-9}$	m/s
ν	$9,005 \cdot 10^{-7}$	m ² /s
F	96485,3	A·s/mol
c_0	$2,238 \cdot 10^{-1}$	mol/m ³

Durch Einsetzen aller Variablen kann sowohl für den zweiwertigen Elektronenübergang ($z=2$) als auch für den vierwertigen Elektronenübergang ($z=4$) ein theoretischer Grenzstrom in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit berechnet werden.

Tabelle 4 Berechnung des theoretischen Grenzstromes bei $z=2$ und $z=4$

rpm	Winkelgeschwindigkeit rad/s	$z=2$	$z=4$
		Grenzstrom mA/cm ²	Grenzstrom mA/cm ²
200	20,94	-0,212	-0,425
500	52,36	-0,336	-0,671
1000	104,72	-0,475	-0,949
1500	157,08	-0,581	-1,163
2000	209,44	-0,671	-1,342
2500	261,80	-0,750	-1,501
3000	314,16	-0,822	-1,644

Der berechnete Diffusionsgrenzstrom kann nun graphisch aufgetragen werden, die beiden Reaktionsmechanismen unterscheiden sich in ihrer Steigung.

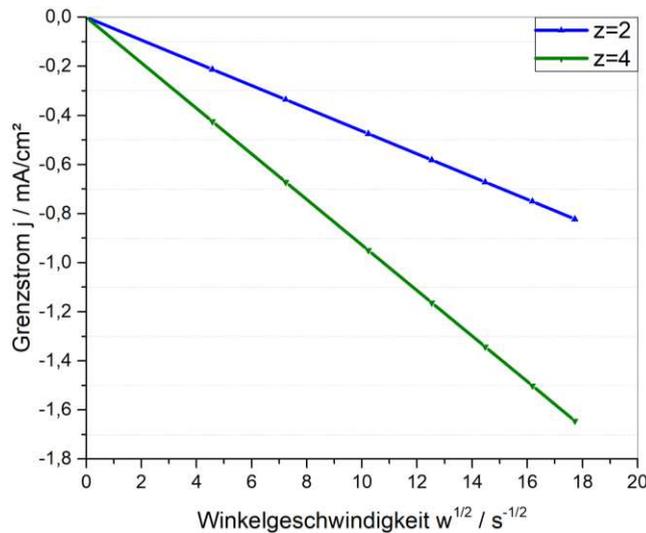


Abbildung 6 Theoretisch berechneter Diffusionsgrenzstrom für $z=2$ und $z=4$

Wenn von einem Zweielektronenübergang, wie bei der Bildung von Wasserstoffperoxid, ausgegangen wird, so beschreibt die blaue Linie ($z=2$) die theoretischen Werte des Grenzstromes in Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit. Bei der Umsetzung zu Wasser (bzw. je nach pH-Wert zu OH^-) (Vierelektronentransfer) entspricht die Steigung der grünen Geraden (Abbildung 6).

Tabelle 5 Theoretische Korrelation der Messdaten

	Steigung
$z=2$	0,0464
$z=4$	0,0928

2.2.6. Bestimmung des Elektronenübergangs – Levich-Plot

Um Aussagen bezüglich des Reaktionsmechanismus treffen zu können, müssen zykelvoltammetrische Messungserien bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Anhand der jeweilig gemessenen Zykelvoltammogramme wird ein Potential bestimmt, an dem ersichtlich ist, dass an diesem Punkt der Diffusionsgrenzstrom erreicht ist. An besagtem Potential werden nun die jeweiligen Stromwerte bei verschiedenen Umdrehungen abgelesen und in ein Diagramm, wie CX, aufgetragen. Idealerweise erhält man nun einen linearen Zusammenhang. Durch einen optischen Vergleich mit den optimalen Diffusionsgrenzströmen (Abbildung 6) können bereits erste Aussagen getroffen werden. Je nach Ähnlichkeit der Steigung, kann beurteilt werden, ob ein 2- oder 4 Elektronentransfer vorliegt.

Für die rechnerische Bestimmung des Elektronenübergangs z wird der Wert der erlangten Steigung ($k = i/\sqrt{\omega}$) verwendet.

Ausgangspunkt ist die Levich-Formel:

$$i = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot c_0 \quad \text{Gl. 12}$$

Welche folgendermaßen umgeformt werden kann:

$$z = \frac{k}{0,62 \cdot F \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot c_0} \quad \text{Gl. 13}$$

2.3. Zyklische Voltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry, CV)

Die Zyklovoltammetrie, auch Dreiecksspannungsmethode genannt, ist eine Standardmethode in der Elektrochemie welche detaillierte Informationen zu den Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse an den untersuchten Grenzflächen liefern kann und vor allem im Bereich der Katalyse häufig angewandt wird. Der experimentelle Aufbau lässt sich durch eine 3-Elektrodenanordnung realisieren. Die zu untersuchende Grenzfläche stellt die Arbeitselektrode (WE) dar, zudem gibt es eine Gegenelektrode (CE), welche mit der Gegenreaktion den vorhandenen Stromkreis vervollständigt, und eine Referenzelektrode (RE) zur Bestimmung des Potentials der Arbeitselektrode. Ein Potentiostat verbindet die drei Elektroden und ermöglicht die Spannungssteuerung und Strommessung.

An der Arbeitselektrode wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit Verlauf (Wechselspannung) angelegt, wobei simultan die Antwort des elektrochemischen Systems als Stromdichte aufgezeichnet wird. Somit entstehen charakteristische Strom-Potential-Diagramme bzw. Dreiecksspannungsdiagramme.

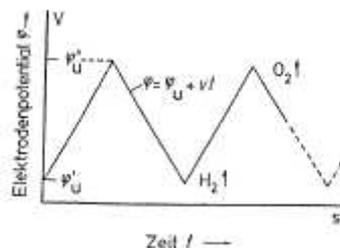


Abbildung 7 Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode[57]

Das negative und positive Umkehrpotential wird im Allgemeinen so gewählt, dass das Potential der Messelektrode in etwa zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung hin- und herläuft. Die Geschwindigkeit des Potentialanstiegs kann mit $v = dE/dt$ beschrieben werden.

Die Wahl des Potentialbereichs richtet sich nach dem zu untersuchenden Medium und der elektrochemisch aktiven Substanz, deren Reduktion und Oxidation in die Messung mehrerer Strompeaks resultiert, welche auf Bildung von Reaktionsprodukten in verschiedenen Oxidationsstufen beruht. Während des Messvorgangs wird die Probe zunächst im „Hinlauf“ (positive Rampe) anodisch oxidiert anschließend im „Rücklauf“ (negative Rampe) kathodisch reduziert [58].

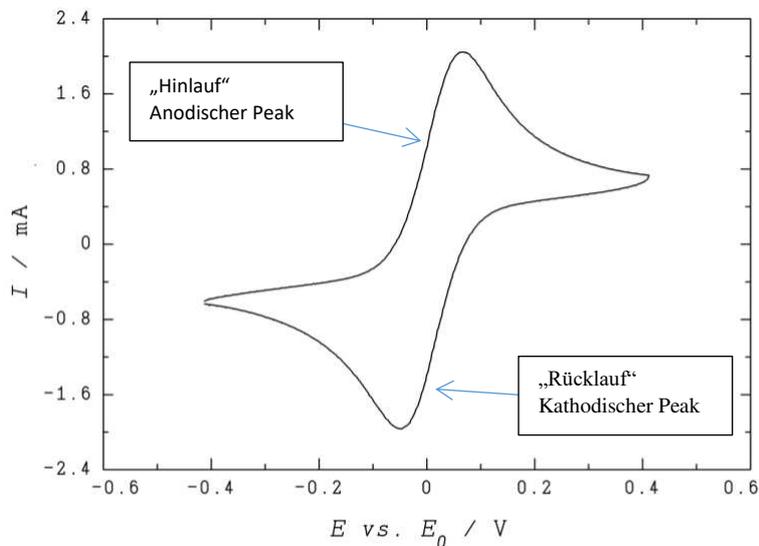


Abbildung 8 Zyklisches Voltammogramm eines Redox Systems [59]

Mit Erhöhung des Potentials beginnt die Oxidation der redoxaktiven Substanz, wodurch ein zunächst steiles Konzentrationsgefälle an der Elektrode entsteht. Die Konzentration an reduzierbarer Substanz (c_{red}) sinkt dabei an der Elektrodenoberfläche bei weiterer Spannungserhöhung kontinuierlich ab, wodurch der Konzentrationsgradient höher wird und der Strom ansteigt. Bei kontinuierlich ansteigendem Potential wird die Oberflächenkonzentration $c_{\text{red}} = 0$ erreicht. Weil immer mehr Substanz oxidiert wird, steigt die Konzentration c_{ox} des Reaktionsproduktes an der Elektrode stetig an und wird durch Diffusion abtransportiert. Gleichzeitig wächst jedoch die Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht immer weiter in die Lösung hinein und verringert dadurch das Konzentrationsgefälle. Der Diffusionsstrom nach Gl. 11 sinkt deshalb bei wachsendem δ_n . Durch das Ansteigen und Abfallen des Stromes wird ein charakteristisches Strommaximum (Peak) ausgebildet [49].

Das Zyklovoltammogramm wird durch folgende wichtige Parameter charakterisiert:

- Mittelwert des Potentials ($E_{1/2}$) zwischen Oxidationspeak und Reduktionspeak
- Kathodisches (E_{pc}) und anodisches (E_{pa}) Peakpotential
- Kathodischer (i_{pc}) und anodischer (i_{pa}) Peakstrom

$E_{1/2}$ ist abhängig von der Elektronenaffinität bzw. dem Ionisierungspotential der betrachteten Spezies und entspricht näherungsweise dem Standardredoxpotential der Redoxreaktion:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \approx E_{00} \quad \text{Gl. 14}$$

Bei einer diffusionskontrollierten Reaktion und idealem, reversiblen Reaktionsablauf liegt das mittlere Potential genau zwischen dem Oxidations- und Reduktionspeak. Das kathodische Potential ist gegeben durch:

$$E_{pc} = E_{1/2} + 1,109 \cdot \left(\frac{RT}{nF}\right) \quad \text{Gl. 15}$$

Das anodische Potential berechnet sich gleich wie das kathodische, nur dass der zweite Term abgezogen statt addiert wird.

Generell kann der gemessene Strom, welcher als Antwort des Systems auf die Anregung auftritt, auf zwei grundlegende Prozesse zurückgeführt werden [60]:

1. Faraday Ströme: Sie haben ihre Ursache in elektrochemischen Reaktionen (Oxidation/Reduktion) und sind verbunden mit einem Ladungsdurchtritt durch die Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche. In diesem Fall findet eine elektrochemische Reaktion an der Grenzfläche Elektrode – Elektrolytlösung statt, welche mit dem Ladungstransfer verknüpft ist.
2. Kapazitive Ströme: Sind keine elektrochemisch aktiven Substanzen im Elektrolyten vorhanden und werden auch keine Adsorbatschichten aufgebaut, findet eine reine Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht statt. Diese kann für den Fall einer starren Doppelschicht näherungsweise mit dem Modell eines Plattenkondensators (Helmholtz-Modell) beschrieben werden. Bei höheren Scanraten der Dreiecksspannung wird der kapazitive Strom dominanter.

Wie zuvor bereits beschrieben, kommt es bei stationären Elektroden zu einer Verarmung an Reaktanden an der Elektrodenoberfläche, da die reagierende Spezies schneller umgesetzt wird, als durch den Stofftransport (Diffusion) antransportiert werden kann. Dies resultiert in einem Abfall der Stromstärke bzw. in Ausbildung eines Peaks. Durch den Einsatz rotierender Elektroden werden durch Konvektion immer neue Reaktanden bereitgestellt, sodass sich im Zyklovoltammogramm keine Peaks, sondern Grenzströme nach der Levich-Gleichung (Gl. 12) ausbilden, da durch die Konvektion ein stationäres Konzentrationsprofil erzeugt wird.

2.3.1. Zyklovoltammogramm Platin

Wenn im Elektrolyten keine Stoffe enthalten sind, die im untersuchten Potenzialbereich elektrochemisch umgesetzt werden, ist die Ursache für allfällig gemessene, nicht kapazitive, Ströme eine Reaktion des Lösungsmittels mit der Elektrodenoberfläche. Platin stellt hierzu das klassische Beispiel dar: Wasserstoff kann sowohl adsorbieren als auch desorbieren, während Sauerstoffspezies am Platin chemisorbieren (Deckschichten). Die im Zyklovoltammogramm gemessenen Ströme werden teilweise durch den Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten, teilweise durch den kapazitiven Ladestrom in der Doppelschicht hervorgerufen [48].

Nachstehend wird exemplarisch ein sogenanntes Deckschichtdiagramm von Platin in 1 N KOH Lösung dargestellt.

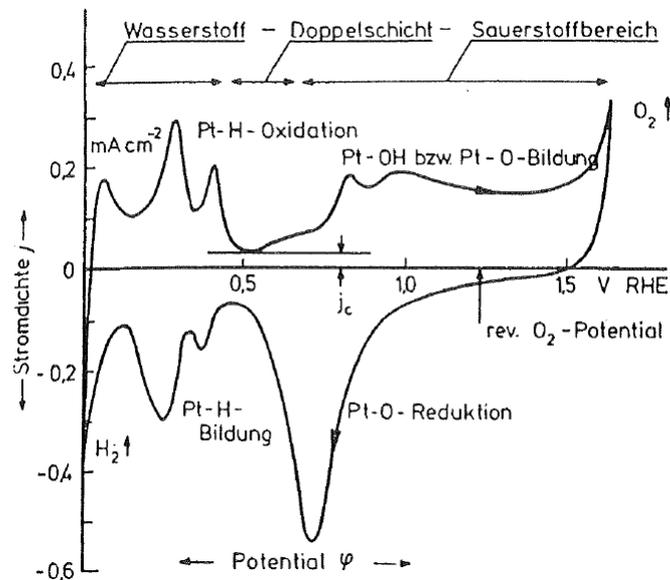


Abbildung 9 CV von Platin in 1 N KOH, 20°C, N₂-Spülung, 100 mV/s

Bei einem Potenzial von 0,5 V vs. RHE fließt in positiver Potenzialvorschubrichtung nur ein geringer Strom. Dieser wird zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht benötigt. Die Stromdichte i_c steht mit der Kapazität der Doppelschicht in folgender Beziehung:

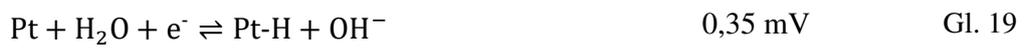
$$i_c = C_d \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad \text{Gl. 16}$$

C_d differentielle Doppelschichtkapazität
 φ Potential

Die anderen Ströme resultieren aus Reaktionen bei der Bildung und Abreaktion von Wasserstoff- und Sauerstoff-Adsorptionsschichten. Im Sauerstoffbereich bildet sich im Hinlauf zunächst eine Sauerstoff-Chemisorptionsschicht in zwei Stufen:



Schließlich setzt bei etwa 1,6 V Sauerstoffentwicklung ein. Im Rücklauf wird die Sauerstoffdeckschicht wieder reduziert. Nach einem kurzen Doppelschichtbereich wird eine Wasserstoffbelegung ausgebildet:



Bei Erreichen des Wasserstoffpotentials (0 V vs. RHE) schließlich steigt der kathodische Strom stark an (Wasserstoffentwicklung). Im anschließenden Hinlauf findet man die Oxidation des soeben gebildeten Wasserstoffs sowie der atomaren Belegungen.

2.3.2. Rotierende Scheibenelektrode (engl. Rotating Disc Electrode, RDE)

Bei vielen Elektrodenreaktionen wird der fließende Strom nicht durch den eigentlichen Ladungsdurchtritt begrenzt, sondern durch Transport- oder Reaktionsschritte gehemmt, welche im Vergleich zum Ladungsdurchtritt langsamer verlaufen. Mit der rotierenden Scheibenelektrode wird diesen Hemmungen entgegengewirkt und der tatsächliche Ladungsdurchtritt studierbar.

Bei der RDE-Messanordnung wird die zu untersuchende Elektrode als kreisförmige Scheibe gefertigt, die in die Stirnseite eines aus isolierendem Material bestehenden Körper eingebettet wird. Diese Scheibe kann nun mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten rotiert werden. Durch die Rotation wird die Elektrolytlösung längs der Rotationsachse angesaugt und an der Oberfläche der eingesetzten Scheibenelektrode radial weggeschleudert.

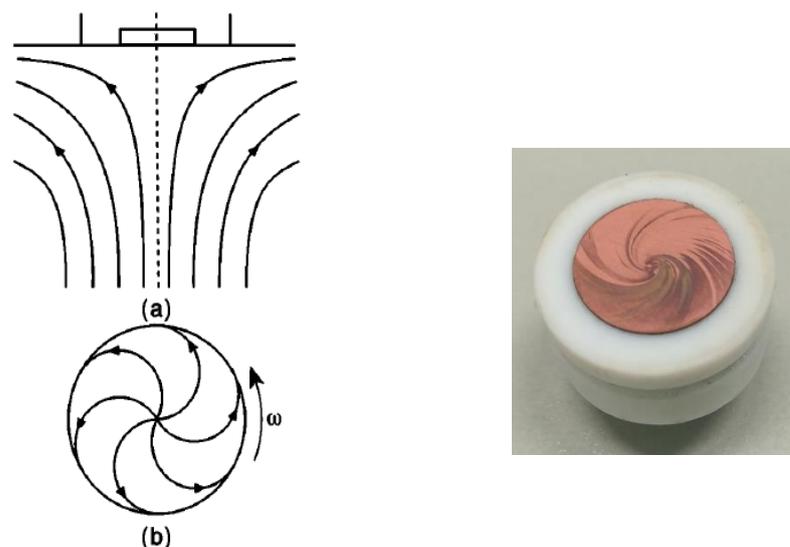


Abbildung 10 links: Schematischer Aufbau der rotierenden Scheiben-Elektrode (a) sowie radiales Strömungsfeld (b) [61]
 rechts: in der Praxis verwendeter Probenhalter mit sichtbarem radialem Strömungsfeld an einer Cu-Elektrode

Das Prinzip beruht dabei auf der erzwungenen Konvektion (siehe Kapitel 2.2.3). Die erzeugte Strömung führt zur Bildung einer zeitlich und örtlich konstanten Diffusionsschichtdicke δ_n an der Elektrodenoberfläche, womit sich eine stationäre Konzentrationsverteilung einstellt. Mit gleichbleibender Schichtdicke wird bei konstantem Potential auch ein konstanter Stromfluss i erreicht.

Genauere Informationen bezüglich der Auswertemethoden sind im Kapitel der Konvektion (Kapitel 2.2.3) angeführt.

2.3.3. Rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl. Rotating Ring Disc Electrode, RRDE)

Die rotierende Ring-Scheibenelektrode stellt eine Erweiterung der RDE dar und nutzt ebenfalls kontrollierte Konvektions- und Diffusionsverhältnisse in einer Elektrolytlösung. Sie besteht aus einer zentralen Scheibenelektrode und einer konzentrischen Ringelektrode. Beide Elektroden liegen in einer Ebene auf der Stirnfläche eines Zylinders und sind durch eine dünne, elektrisch isolierende Schicht (üblicherweise Teflon) mechanisch verbunden. Durch die zusätzliche Elektrode in Ringform können sowohl End- als auch Zwischenprodukte, die an der Scheibenelektrode generiert und radial abtransportiert werden, untersucht werden. Je nach angelegtem Potential am Ring werden die Produkte weiter oxidiert oder reduziert.

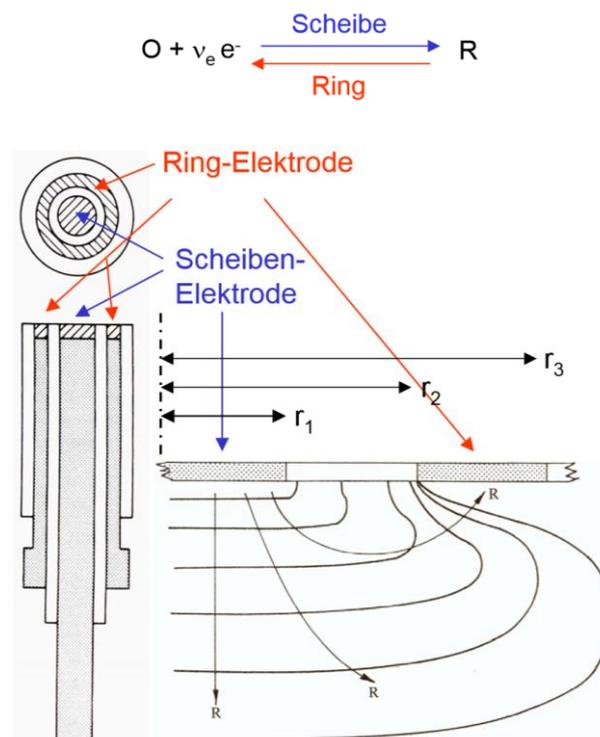


Abbildung 11 Schematischer Aufbau der rotierenden Ring-Scheibenelektrode und Strömungsverlauf [62]

Um quantitative Informationen über die entstehenden Produkte erhalten zu können, ist die Ermittlung der „collection efficiency N “ der RRDE notwendig. Abbildung 11 veranschaulicht,

dass nur ein kleiner Teil der Produkte zum Ring gelangt und der Großteil sich im Elektrolyten verteilt. Wie viel tatsächlich am Ring ankommt, wird durch die collection efficiency beschrieben und ist lediglich von der Geometrie der Anordnung abhängig, weshalb sie für ein bestehendes System nur einmal ermittelt werden muss (Standardmethode mit Kaliumhexacyanidoferrat(II)/hexacyanoferrat (III) [63]).

$$N = \frac{-I_{ring}}{I_{disc}} \quad \text{Gl. 20}$$

Bei RRDE-Experimenten gibt es zwei verschiedene Varianten, die hauptsächlich eingesetzt werden:

- i) An der Scheibe wird ein Potential-Programm abgefahren, während der Ring auf einem konstantem Potential ist, um ein Produkt zu detektieren,
- ii) An der Scheibe wird ein konstantes Potential gehalten, während am Ring der Potential-Scan durchgeführt wird.

Die erste Variante ist vorteilhaft, um herauszufinden bei welchem Potential ein bestimmtes Produkt an der Scheibe umgesetzt wird, während letztere Variante hilfreich ist, um die entstehenden Produkte mithilfe des Potentialscans zu charakterisieren [64].

Die Arbeitsgruppe von Gyözö G. Láng an der Eötvös Loránd University in Budapest hat eine eigene Messstation konstruiert, mit der es möglich ist, eine doppelte dynamische Potentialsteuerung durchzuführen, was eine Erweiterung des elektroanalytischen Anwendungsspektrums erlaubt. Die simultane Variation des Ring- und Scheibenpotentials ermöglicht hoch sensitive „collection“-Experimente, welche hilfreiche Informationen über die Mechanismen verschiedenster elektrochemischer Prozesse, wie der Sauerstoffreduktion, liefern [65]. Als Ergebnis kann ein 3D-Profil erstellt werden, welches illustrieren soll, bei welchen Potential-Regionen verschiedene Produkte an der Scheibenelektrode gebildet wurden und in welchem Potential-Bereich diese an der Ringelektrode elektrochemisch umgewandelt werden [66].

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten RRDE Messungen wurden mit eben dieser bi-potentiodynamischen Kontrolle bei Dr. Láng in Budapest durchgeführt.

2.3.4. Mikroelektroden

An planen makroskopischen Elektroden bildet sich ein planares Diffusionsfeld aus während sich an Mikroelektroden ein sphärisches Diffusionsfeld aufbaut. Die Seitendiffusion ist aufgrund der kleinen Elektrodenfläche dominant. Pro Zeiteinheit diffundieren mehr Ionen zur Elektrodenoberfläche, wodurch höhere Grenzstromdichten im Vergleich zu makroskopischen Elektroden ermöglicht werden. Daher sind an Mikroelektroden hohe Umsatzgeschwindigkeiten möglich, da nur geringe Stofftransporthemmung vorliegt. An makroskopischen Elektroden können durch natürliche Konvektion die an Mikroelektroden typischen Diffusionsprofile nicht erreicht werden [67].

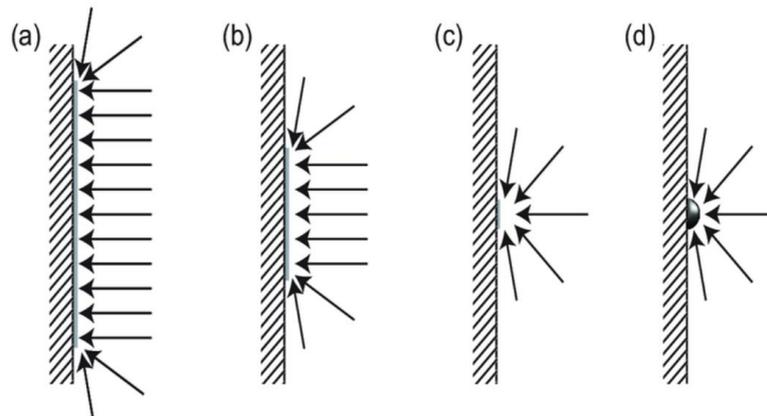


Abbildung 12 Planare und sphärische Diffusion an einer Elektrode a) Makroelektrode, laminare Diffusion dominiert b&c) je kleinere Elektroden, Anteil der Seitendiffusion nimmt zu d) Mikroelektrode mit sphärischer Diffusion[68]

2.4. Analytische Methoden

2.4.1. Rasterelektronenmikroskop, REM

Die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten REM/EDX Aufnahmen wurden am CEST Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie durchgeführt. Das dort verwendete Gerät ist ein ZEISS SIGMA HD VP, welches mit einer Schottky-Feldemissionsquelle ausgestattet ist und somit optimale Ortsauflösung liefert. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird TEAM OCTANE PLUS Version 4.3. verwendet.

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, bei der die Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl (Primärelektronen) gerastert wird. Die Elektronen interagieren mit den Atomen der Probe, wobei unterschiedliche Prozesse in unterschiedlichen Anregungstiefen stattfinden. Durch den Elektronenbeschuss der Atome können einzelne Elektronen aus ihrer Schale herausgeschlagen werden und sog. Sekundärelektronen generieren. Gleichzeitig kann durch die Nachbesetzung des Elektronenlochs durch Elektronen höherer Schalen charakteristische Röntgenstrahlung emittiert werden. Trifft diese freigesetzte Röntgenstrahlung auf Elektronen äußerer Schalen und löst diese heraus, spricht man von Auger-

Elektronen. Neben den Sekundärelektronen (SE), Auger-Elektronen und Photonen (Röntgenstrahlung) gibt es auch rückgestreute Elektronen (BSE). Diese sind im Prinzip Primärelektronen (PE), welche im Feld der Atomkerne elastisch gestreut werden und aus der Probe wieder austreten. Die Ablenkung der Elektronen am Atomkern ist umso stärker, je höher die Ordnungszahl ist [69, 70].

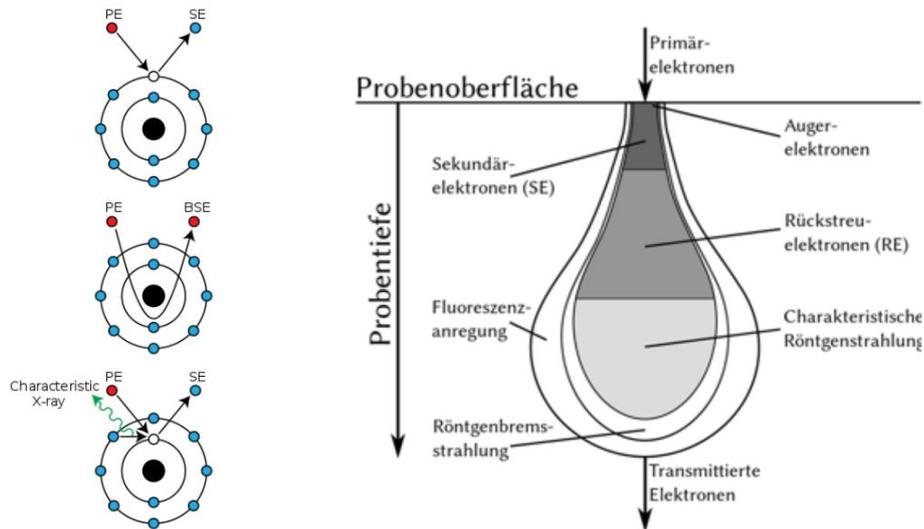


Abbildung 13 links: unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen mit der Probe, rechts: Anregungsbirne der Primärelektronen

Sekundärelektronen (SE) sind die am häufigsten verwendeten Signalgeber. Aufgrund der oberflächennahen Entstehung liefern sie eine hohe räumliche Auflösung und geben topographische Informationen der Probe wider. Rückgestreute Elektronen (BSE) werden hauptsächlich detektiert, um Unterschiede in der Materialkomposition zu analysieren. Die Detektion von Auger-Elektronen wird nur in Spezialfällen durchgeführt, bei denen sehr oberflächenspezifische Aspekte relevant sind (obersten 10 Atomlagen).

Nachdem für diese Arbeit die Struktur der Nanoröhrchen und die Abscheidegüte der antibakteriellen Wirkstoffe relevant sind, wird die topographische Abbildung priorisiert, weshalb die Sekundärelektronen zur Bildgebung herangezogen wurden.

2.4.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX

In den meisten Fällen wird die im REM ebenfalls entstehende charakteristische Röntgenstrahlung genutzt, um die Elementzusammensetzung der Probe zu charakterisieren. Die in Kombination mit dem REM gängige Kombination ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie, bei der der Detektor die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons misst. Durch unterschiedliche Schalenübergänge gibt es in der Regel charakteristische Signalmuster spezifisch für jedes Element, deren Peakordnung die Identifikation und Intensitäten die Quantifizierung ermöglichen.

Für diese Arbeit wurden parallel zu den SE-Aufnahmen stichprobenweise EDX Analysen durchgeführt, um die Proben auf Verunreinigungen und Beschichtungsgüte zu überprüfen.

3. Probenvorbereitung

Für die Untersuchung der Sauerstoffreduktion mittels RDE bzw. RRDE musste im Vorfeld das Probenmaterial präpariert und hergestellt werden, welches in weiterer Folge die Arbeitselektrode darstellt. Die Herstellungsmethode und die verwendeten Parameter beruhen auf den Ergebnissen der Dissertation von J. Sun [7] und wurden übernommen.

3.1. Verwendete Materialien

Nachfolgend werden die für die Probenpräparation verwendeten Materialien sowie deren Hersteller aufgelistet. Bezüglich der Reinheit wurden generell Chemikalien der Reinheit p.a. verwendet.

Tabelle 6 Bei der Probenpräparation verwendete Materialien

Titan, 99,6% rein	Good Fellow
Ti6Al4V Grade 5	HSM Stahl und Metallhandel GmbH, Selfan Metall
Kupfer, ziehhart	Fix Metall GmbH
Silber, 99,97% rein	Polymet – reine Metalle
Ethylenglykol	Honeywell International Inc., VWR International GmbH
Natriumammoniumhydrogenphosphat- tetrahydrat, $\geq 99,0\%$ p.a.	Honeywell International Inc., Sigma Aldrich
Ammoniumfluorid $\geq 98\%$	Sigma Aldrich
Natriumselenat, $\geq 99,0\%$ p.a.	Sigma Aldrich, Alfa Aesar
Silbernitrat	VWR International GmbH
Kupferacetatmonohydrat	Merck KGaA
HNO ₃ , konz.	Merck KGaA
50% NaOH	VWR International GmbH
Schleifscheiben, Diamantsuspension	Struers
Chemisch inertes Klebeband	-
Abdecklack rot, 1 kg Dose	Metallchemie Ges.mb.H
Natriumchlorid, $\geq 99,5\%$ p.a.	Merck KGaA

3.2. Vorbehandlung

Es wurden vorgeschliffene Ti6Al4V Rundscheiben in mehreren Stufen geschliffen und poliert (P500, P800, P1200, P2000, P4000) und anschließend im Ultraschallbad gereinigt. Die geometrischen Maße wurden dabei durch die RDE/RRDE Messvorrichtungen vorgegeben und sind nachfolgend dargestellt:

Tabelle 7 Geometrien der hergestellten Proben/Arbeits Elektroden

	Durchmesser mm	Dicke mm
RDE	10 mm	Variabel, ca. 1 mm
RRDE	5 mm	4 mm

Für Messungen und Abscheidungen in der 3-Elektrodenanordnung wurden Titan-Rundscheiben mit Kupferdrähten mittels chemisch inertem Klebeband kontaktiert und mit Isolierlack abgedichtet.



Abbildung 14 Kontaktierung der Arbeits elektrode

Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen und allfällige Oberflächenoxide und Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Proben mit 1 M Schwefelsäure bei -4 V für eine Minute kathodisch aktiviert.

3.3. Nanostrukturierung der Titanoberfläche

Die Generierung der Nanoröhrchen erfolgt mittels Anodisierung in einer 2-Elektrodenanordnung mit einer Pt-Folie (10 x 15 mm) als Gegenelektrode und die präparierte Ti6Al4V-Probe als Arbeits elektrode. Es wurde ein Ethylenglykol-basierter Elektrolyt mit 10 vol% H₂O, 0,12 M NH₄F und 10 mM (NH₄)NaHPO₄*4H₂O eingesetzt. Die Anodisierung wurde für 90 min mit einer Spannung von 30 V durchgeführt.

Nachdem die Probe für 1 Minute mit Ethylenglykol im Ultraschallbad gereinigt wurde, erfolgte eine thermische Nachbehandlung. Unter Luft bei 450°C wurde die Probe für 120 min geglüht, um amorphes TiO₂ bzw. vorhandene Rutilphase in die Anatas-Struktur umzuwandeln. Der Ofen

wurde innerhalb 25 Minuten auf 450 °C geheizt, was einer Aufheizrate von 17,2 °C/min entspricht.

3.4. Beschichtungen

Um die erhaltenen TiO₂-Nanoröhrchen mit den gewünschten Verbindungen (Se, Ag₂Se, Cu₂Se) zu füllen, wurden elektrochemische Abscheidungen in einer 3-Elektroden Konfiguration durchgeführt. Mit einem Potentiostaten der Firma Jaisle (Typ: PGU-10V-1A-IMP-S) wurden potentiostatische Pulse zugeführt, welche mit der Software EcmWin Version 2.2.0 gesteuert wurden. Das nanostrukturierte Titanmaterial diente als Arbeitselektrode, ein Pt-Draht stellte die Gegenelektrode dar und als Referenz wurde eine eigens präparierte Ag/AgCl Elektrode eingesetzt.

Die verwendeten Parameter richten sich nach dem abzuschcheidenden Material, generell wurde mit 1 Puls/s und 1 Sek Ausfallzeit zwischen den Pulsen gearbeitet. Tabelle 8 stellt die Parameter der Abscheidung sowie die Elektrolytzusammensetzung dar. Sämtliche Elektrolytlösungen wurden in einer Menge von 50 mL und immer frisch hergestellt.

Tabelle 8 Parameter und Elektrolytzusammensetzung der elektrochemischen Abscheidung

	Potential /V	Pulse	Elektrolytlösung (wässrig)
Elementares Se	-0,4	1000	2,5 mM Na ₂ SeO ₃ pH 2 (HNO ₃ angesäuert)
Ag₂Se	-0,5	500	0,5 M NaSCN 5 mM AgNO ₃ 2,5 mM Na ₂ SeO ₃ pH 2 (HNO ₃)
Cu₂Se	-0,5	500	0,5 M (CH ₃ COO) ₂ Cu * H ₂ O 2,5 mM Na ₂ SeO ₃ pH 1 (HNO ₃)

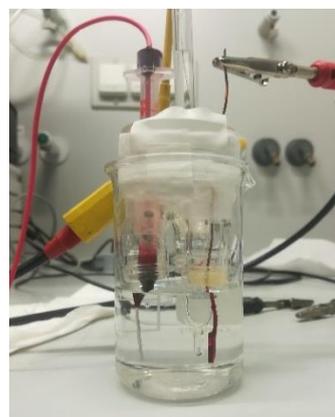
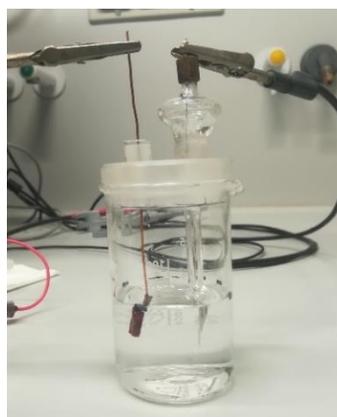


Abbildung 15 2-Elektrodenanordnung für Anodisierung und kathodische Aktivierung (links),
3-Elektrodenanordnung für Abscheidung (rechts)

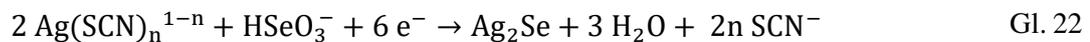
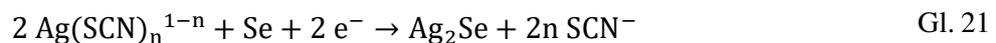
3.4.1. Se

Die Abscheidung von Selen auf pTNT erfolgt bei -0,4 V aus einer sauren, wässrigen Lösung (Tabelle 8), dabei wird das Natriumselenat über 4-Elektronentransfer reduziert. Bereits bei negativeren Potentialen (-0,5 V bis -0,6 V) wird das abgeschiedene Selen weiter zu H₂Se reduziert. Da das Anlegen von konstantem Potential zu einer dichten, auf den Nanoröhrchen aufliegenden und elektrisch isolierenden amorphen Schicht führt, wurde die potentiostatische Pulsfunktion angewandt [7].

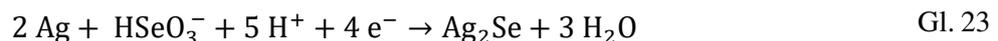
3.4.2. Ag₂Se

Die elektrochemische Abscheidung von elementarem Silber findet bei reinem Ti-Substrat in einer salpetersauren Lösung (pH 2) bei etwa 0,3 V statt. Der Zusatz von 0,5 M NaSCN verschiebt die Reduktionsreaktion durch Komplexbildung der Ag-Ionen zu einem negativeren Potential von ca. -0,2 V. Ab -0,4 V findet eine Reduktion des Natriumselenats zu elementarem Selen statt. Bei -0,5 V wird Silberselepid gebildet [7], weshalb dieses Potential für die potentiostatische Abscheidung herangezogen wurde.

Von Michèle et al. [71] wurden folgende Bildungsreaktionen vorgeschlagen:



Laut [72] nimmt das bereits abgeschiedene elementare Silber ebenfalls an der Elektrodenreaktion teil:



3.4.3. Cu₂Se

Das zweiwertige Kupfer des Kupferacetats wird während der kathodischen Polarisierung in saurer, wässriger Lösung zu einwertigem Kupfer reduziert. Cu⁺ kann anschließend in Form von Cu₂Se stabilisiert werden oder disproportioniert zu elementarem Cu und Cu²⁺ weiter. Theoretisch könnte stabiles Cu₂Se abgeschieden werden [73], praktisch führen bereits geringe Kontaminationen zu Koabscheidungen an Selen und/oder Kupfer, was zur Umwandlung zu Cu₃Se₂ führen kann. Anhand von EDX Aufnahmen (Tabelle 14) kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Großteil als Cu₂Se abgeschieden wird, weshalb der Probenotyp auch so bezeichnet wird [7].

4. Messbedingungen der CV

Um physiologische Bedingungen zu simulieren, wurde die Sauerstoffreduktion in isotonischer Kochsalzlösung (9 g NaCl/L) bei Raumtemperatur untersucht. Da bei der Bestimmung des Reaktionsmechanismus oft subtile Signaländerungen ausschlaggebend sind, insbesondere um entscheiden zu können ob ein Signal der Sauerstoffreduktion zugeordnet werden kann, wurden jeweils Messungen bei drei verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Einerseits bei normaler Luftatmosphäre, andererseits bei nahezu reiner Sauerstoff Atmosphäre, um die Signal Intensitäten zu verstärken und zusätzlich unter Inertgas (N_2 bzw. Ar), um allfällig parallel ablaufende Reaktionen identifizieren zu können.

4.1. RDE

Wie bereits in der Theorie erwähnt, handelt es sich bei der Messzelle um eine 3-Elektrodenanordnung mit Arbeitselektrode (Scheibe), Gegenelektrode und Referenzelektrode. Als Referenzelektrode wurde eine selbstgefertigte Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag-Draht in 0,1 mol HCl bei 2 V einige Minuten polarisieren) in einer Lugginkapillare mit gesättigter (3 mol/L) KCl-Lösung verwendet. Ein länglicher Platinstreifen (5 x 35 mm) diente als Gegenelektrode. Anfänglich befand sich der Platin-Streifen „lose“ im Elektrolyten und wurde in späteren Experimenten durch eine poröse Fritte von der Messlösung getrennt. Die Scheibenelektrode (Arbeitselektrode) konnte an einem runden Teflon – Probenträger angebracht werden und wurde mit einer Stahlfeder kontaktiert. Für das Set-Up der rotierenden Scheibenelektrode wurde ein Gerät der Firma EG&G Princeton Applied Research (Modell 636) verwendet. Zur Potentialsteuerung wurde ein Metrohm Autolab Potentiostat Galvonostat (PGSTAT128N) mit der zugehörigen Software NOVA 1.11 genutzt.

Bei den Messungen wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s gearbeitet. Es wurden Versuche mit variierender Scangeschwindigkeit (2 mV/s, 1 mV/s) ebenfalls durchgeführt, um eine Verbesserung der Signalqualität zu erreichen, welche jedoch mit geringerer Vorschubgeschwindigkeit nicht erreicht wurde.

Es wurden stets mehrere Messungen bei verschiedenen Umdrehungen durchgeführt. Standardmäßig wurde bei folgenden Umdrehungsgeschwindigkeiten gemessen: 0 rpm, 200 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm und 3000 rpm.

Für Messungen bei Luftatmosphäre wurde lediglich bei normalen Umgebungsbedingungen gemessen, für die Messungen unter O_2 - bzw. N_2 -Atmosphäre wurde der Elektrolyt zuvor eine Viertelstunde lang mit dem jeweiligen Gas intensiv gespült. Während der Messung wurde ein reduzierter Gasstrom eingeleitet. Es wurde immer in der Reihenfolge Luft, N_2 , O_2 gemessen.

4.2. RRDE

Die Messungen an der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode wurden an der Eötvös Loránd University in Budapest in der Arbeitsgruppe für Elektrochemie von Professor Gyözö G. Láng durchgeführt. Es wurde eine duale dynamische Potentialsteuerung verwendet, wie in Kapitel 2.3.30 erläutert wurde.

Für die Messstation wurden Ausführungen von Pine Instrument Company verwendet, welche den RRDE-Proben-träger, die RRDE-Station, die Drehzahlregelung, sowie den Bipotentiostaten (Model AFCEBP1) beinhalten. Die Ansteuerung erfolgte mittels eines codierten Programmes auf LabVIEW Basis.

Für die RRDE Messungen wurde mit einer kommerziellen 4-Elektroden-Zelle gearbeitet, welche eine Füllmenge von rund 150 mL fasst. Die erste Arbeitselektrode, die Scheibe, stellt das zu untersuchende Material dar, die zweite Arbeitselektrode war der konzentrisch außenliegende Platinring. Beide Elektroden waren in einem zylindrischen Teflon-Proben-träger eingebettet, lediglich die Scheibe konnte ausgetauscht werden. Eine mit Natriumchlorid gesättigte Kalomel Elektrode (SCE) wurde als Referenzelektrode eingesetzt, als Gegenelektrode wurde ein Kohlenstoffstab mit 5 mm Durchmesser verwendet. Um einer Konzentrationsänderung im Elektrolyten entgegenzuwirken, wurde die Gegenelektrode räumlich getrennt. Der Graphitstab wurde in einem Glasrohr platziert, welches an der Unterseite feine Löcher hatte, um einen Austausch mit dem restlichen Elektrolyten zu gewährleisten. Eventuell entstehendes Gas (Cl_2 oder O_2), bleibt im Glasrohr und soll nach oben hin entweichen.

Sämtliche Messungen erfolgten bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm. Mit einem Potential von +0,24 V ähnelt die SSCE dem Potential der Ag/AgCl Elektrode der RDE (+0,20 V), weshalb an der Scheibe der gleiche Potentialbereich von -0,8 V bis -0,1 V vermessen wurde. An der Scheibe wurde eine Scangeschwindigkeit von 1 mV/s angelegt, während simultan am Platinring mit einer Geschwindigkeit von 200 mV/s gescannt wurde. Bei O_2 - und Luft-Atmosphäre wurde der Ring in einem Bereich von -850 mV bis 900 mV abgefahren, bei Ar Atmosphäre war der Bereich auf -700 mV beschränkt, um die Bildung von Wasserstoff zu unterdrücken. In positiver Richtung wurde der Bereich begrenzt, sodass die Oxidation vorhandener Chlorverbindungen das eigentliche Signal so wenig wie möglich überlagert. Die Reihenfolge der Messungen belief sich pro Probe stets auf: Ar, Luft, O_2 . Nach der O_2 -Versuchsreihe wurden sowohl Probe als auch Elektrolyt gewechselt und das Equipment gereinigt.

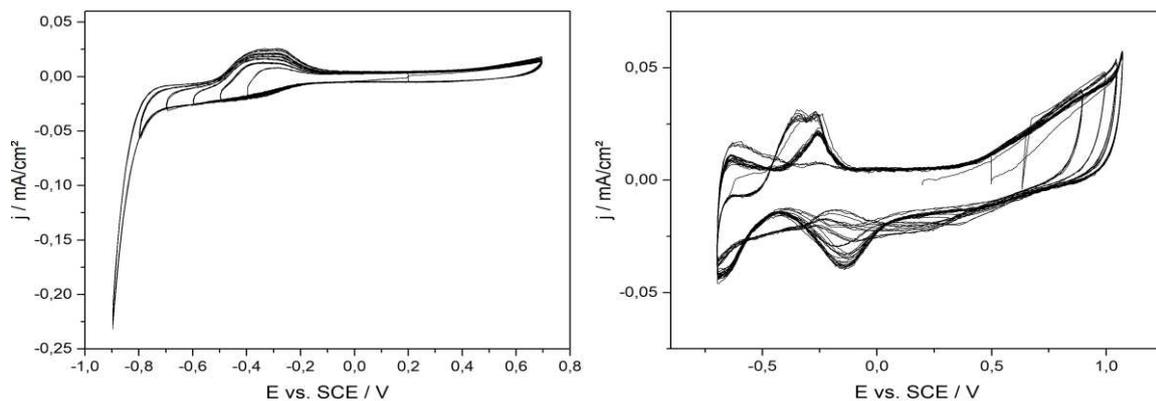


Abbildung 16 Eruiierung des Messbereichs am Pt-Ring bei Ar-Atmosphäre; links: H₂-Bildung ab -750 mV, rechts: Oxidation von Chlorverbindungen ab 400 mV

Vor jeder Messung wurden schnelle (200 mV/s) Zyklovoltammogramme des Pt-Rings aufgezeichnet, um sicherzustellen, dass die Pt-Oberfläche frei von Adsorbaten und die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten konstant war. Erst nach 40-50 Minuten konnten stabile CV Messungen erhalten werden, welche als Baseline für die nachfolgende Messung verwendet wurde.

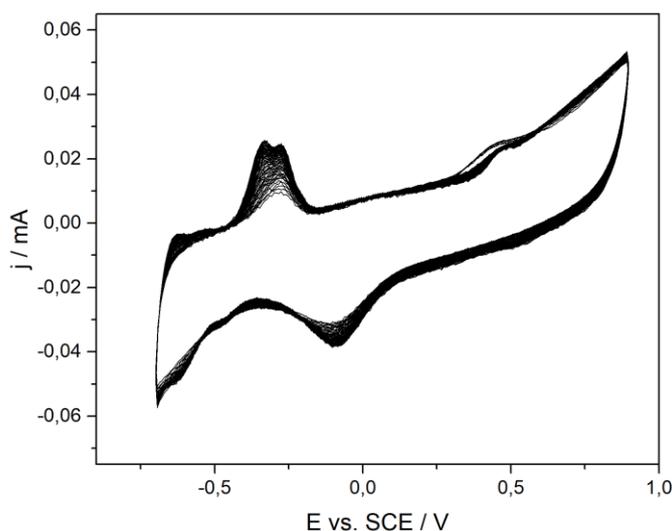


Abbildung 17 Scans des Pt-Rings während der Stabilisierung des Signals

4.2.1. Datenglättung

Das verwendete Datenprogramm wurde von der Arbeitsgruppe Dr. Láng auf LabVIEW Basis selbst programmiert. Auf eine Datenkorrektur wurde verzichtet, diese ist bei den gängigen Arbeitsprogrammen in der Zyklovoltammetrie jedoch automatisch vorhanden, um Rauschen zu eliminieren. Damit eine bessere Übersicht und Vergleichbarkeit gewährleistet werden kann, wurden die erhaltenen Rohdaten in Origin® geglättet, deren Notwendigkeit hauptsächlich beim Signal der Scheibe bestand. Messdaten des Rings waren präzise genug, sodass keine Korrektur nötig war. Bei der Signalglättung wurde in zwei Schritten vorgegangen. Zuerst wurde ein Tiefpass FFT Filter angewandt, anschließend ein Blockband FFT Filter. Der FFT-Filter dient

dazu, unerwünschte Frequenzanteile zu entfernen. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, wurde die Grenzfrequenz manuell eingestellt, der Wert belief sich dabei auf $<0,1$ Hz. Exemplarisch wird dies an der Messung des nanostrukturierten Substrats bei Luftatmosphäre gezeigt (siehe Abbildung 18).

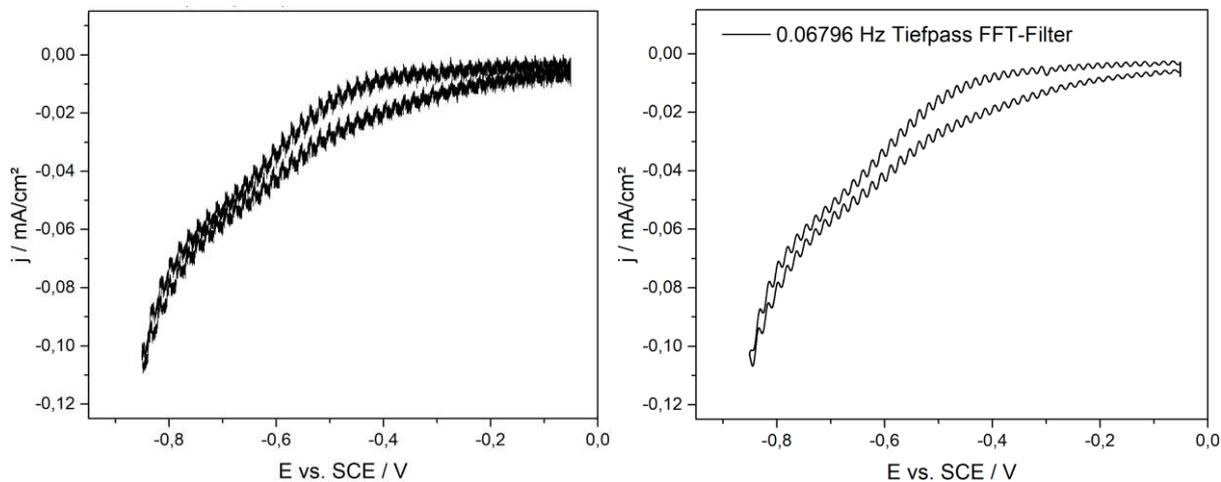


Abbildung 18 Anwendung eines Tiefpass FFT-Filters mit 0,06796 Hz

Abbildung 18 veranschaulicht die Glättung des Messverlaufs durch den Tiefpass FFT-Filter. Sinusförmige Wellenfunktionen sind weiterhin vorhanden, welche nun mit dem Blockband FFT-Filter entfernt werden können. Dafür wurden manuell die untere mit 0,0544 Hz und eine obere Grenzfrequenz von 0,4623 Hz gewählt.

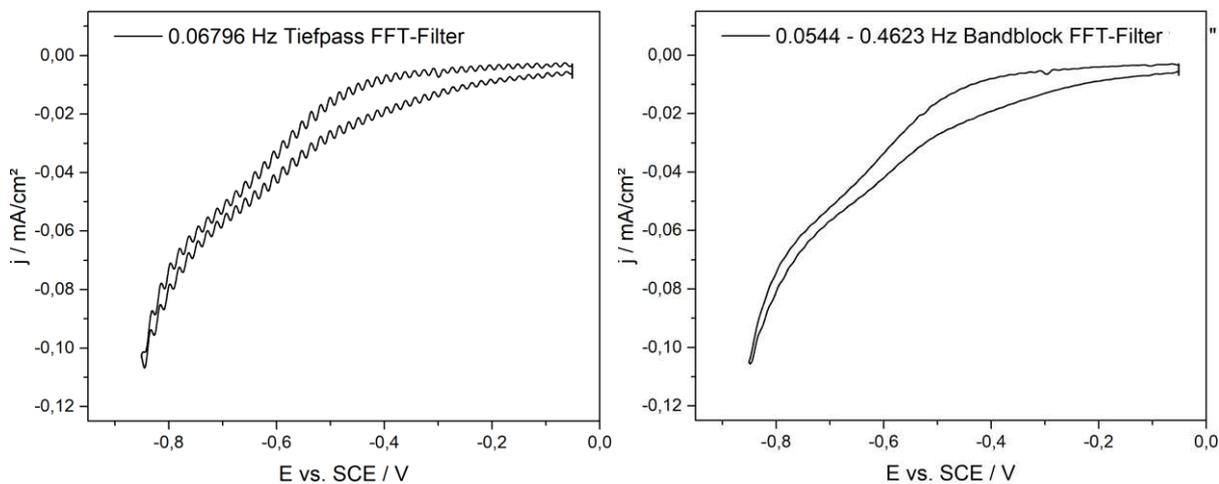
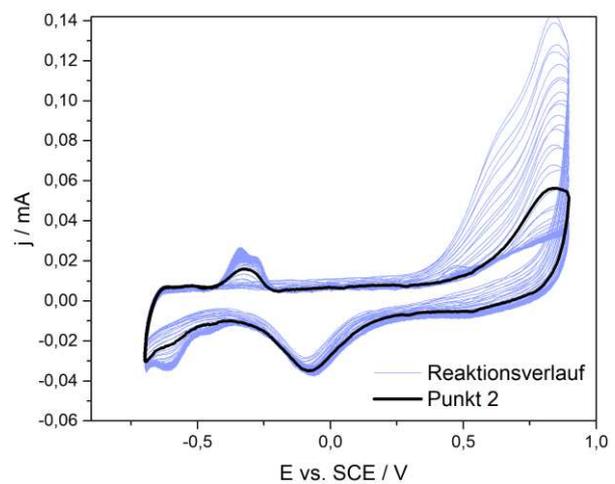
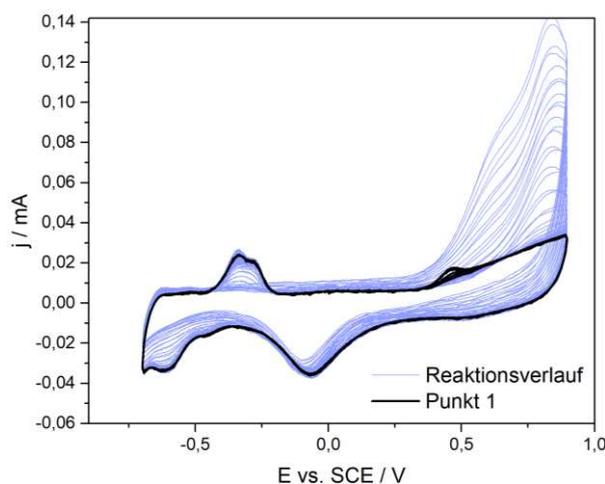
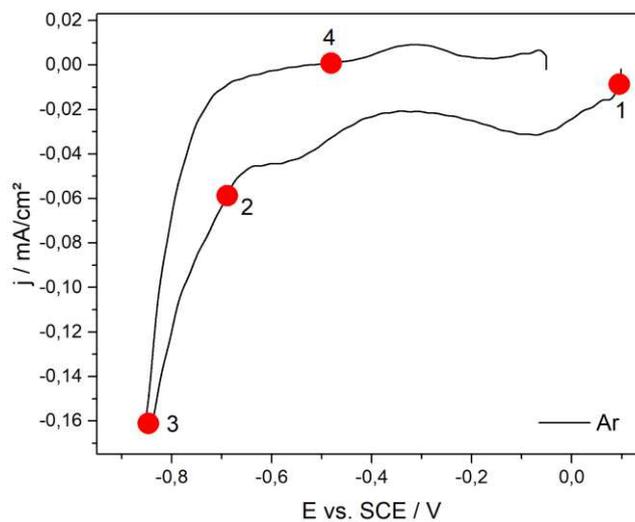


Abbildung 19 Anwendung eines Blockbands FFT-Filters mit 0,0544 – 0,4623 Hz auf das bereits mit Tiefpass gefilterte Signal

Die gleiche Vorgehensweise wurde nun bei allen Signalen der Scheibenelektrode durchgeführt. Je nach Messung können die eingestellten Frequenzen leicht abweichen, sie befinden sich jedoch in der ähnlichen Größenordnung, die exakten Werte sind jeweils beim jeweiligen Diagramm angegeben.

4.2.2. Dateninterpretation

In Anbetracht des Funktionsprinzips der RRDE steht das erhaltene Zyklovoltammogramm des Rings in enger Korrelation mit den Vorgängen an der Scheibenelektrode. Durch die bi-potentiodynamische Kontrolle wurden simultan zwei CVs (Scheibe und Ring) aufgenommen, wodurch zusätzliche Informationen zum Signalursprung am Ring gewonnen werden. In den angeführten zweidimensionalen Darstellungen in den Ergebnissen ist es nicht möglich, den Verlauf der Signaländerung dem jeweiligen Scheibenpotential zuzuordnen, hierfür wäre ein 3D-Mapping notwendig. Im Zuge der Interpretation wurde der zeitliche bzw. potentialabhängige Verlauf jedoch sehr wohl berücksichtigt. Exemplarisch sind Ausschnitte eines Messverlaufs (Abbildung 20) dargestellt, um ein besseres Verständnis der Methode als auch Interpretation zu geben. Die roten Punkte markieren zufällig ausgewählte Potentiale während der Polarisierung der Scheibe. Abbildung 20 zeigt, wie sich das Signal (Ring) am entsprechenden Potential (Scheibe) verhält (schwarzer Zyklus).



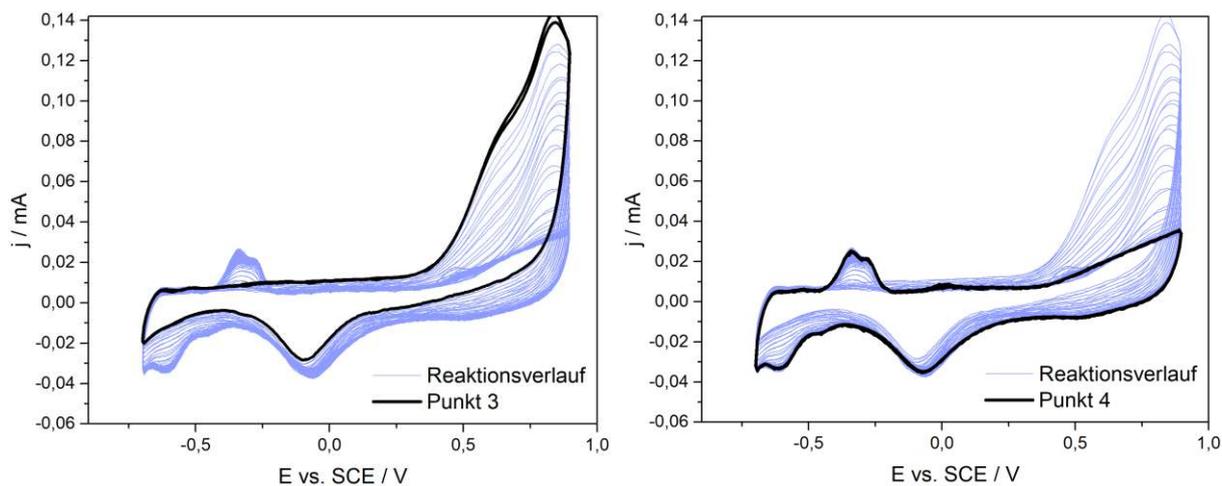


Abbildung 20 Korrelation zwischen dem angelegten Scheibenpotential (a) und der simultan auftretenden CVs am Pt-Ring

Zu Beginn der Messung (Punkt 1) ist das an der Scheibe angelegte Potential noch sehr gering, das Signal des Rings hat sich kaum verändert, d.h. es wurden keine Reaktionsprodukte an der Scheibe umgesetzt, welche mit dem Pt-Ring reagieren könnten. Mit zunehmender Polarisierung (Punkt 2) finden Reaktionen an der Scheibe (in diesem Beispiel eine H_2Se Entwicklung) statt, was durch den Signalanstieg am Pt-Ring erkennbar ist. Je stärker polarisiert wird, desto mehr Reaktionsprodukte entstehen an der Scheibe, was direkte Auswirkungen auf das Signal des Rings hat. Am Umkehrpotential ist das Maximum des Stromflusses erreicht (Punkt 3), welches im Rücklauf schnell wieder abflacht bis schließlich wieder das Standardsignal erreicht wird (Punkt 4).

Eine sehr ähnliche Signalentwicklung wurde in fast allen Messungen beobachtet. Eine zunehmende Auslenkung des Pt-Signals tritt mit voranschreitender Polarisierung der Scheibe auf, welche im Laufe des Rücklaufs der Scheibe wieder abflacht.

4.2.3. Referenzsignal von Wasserstoffperoxid

Um die Signalveränderung am Ring im Falle einer indirekten Sauerstoffreduktion, also einer H_2O_2 Entwicklung, zu erkennen, wurde H_2O_2 in bestimmter Menge zugesetzt und somit eine Referenz erhalten. Dabei wurde kein externes Potential an die Scheibe angelegt, es wurde bei dem Gleichgewichtspotential belassen, es konnte somit keine elektrochemische Reaktion erfolgen. Der Potentiallauf des Rings verlief dabei standardmäßig. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde bei 1000 rpm beibehalten.

Es wurden 0,1 mL einer 30 %-igen H_2O_2 Lösung auf 100 mL bidestilliertes Wassers verdünnt. Für die Referenzversuche wurden 200 μ L dieses Gemisches zu 150 mL Elektrolytlösung hinzugefügt. Zunächst wurde in Argonatmosphäre gemessen. Nach 4-5 Messzyklen des Rings wurde erneut 200 μ L H_2O_2 Lösung zugegeben. Diese Prozedur wurde 4x wiederholt, sodass folgende Zykl voltammogramme erhalten werden konnten.

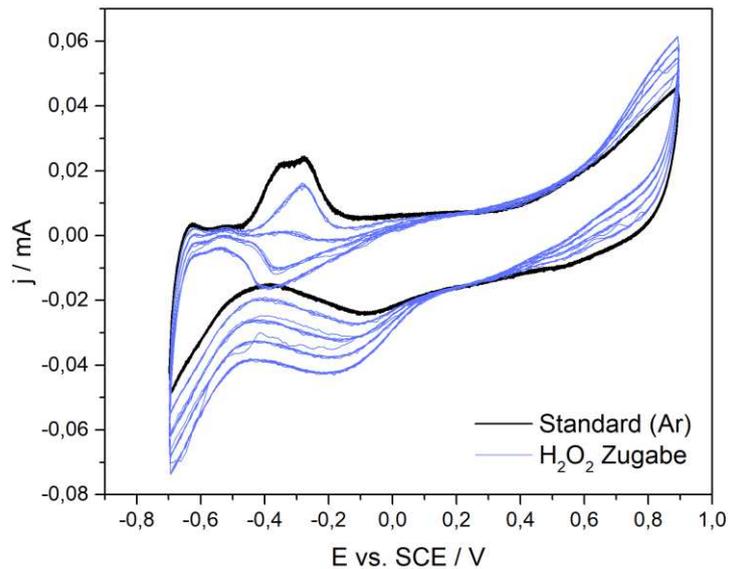


Abbildung 21 CV des Platinrings bei stufenweiser Zugabe von H_2O_2 bei Ar-Atmosphäre, 1000 rpm

Die Messung ohne H_2O_2 -Zugabe wurde in schwarz gezeichnet, während jene für die verschiedenen Konzentrationen von H_2O_2 blau gefärbt sind. Damit kann ein guter Überblick gegeben werden, wie sich das Signal durch die sukzessive Zugabe des Wasserstoffperoxids verändert. Man erkennt, dass im Negativen H_2O_2 reduziert werden kann, im Positiven wird H_2O_2 oxidiert.

Die Messungen wurden ebenso bei Luft-Atmosphäre sowie bei O_2 -Atmosphäre durchgeführt.

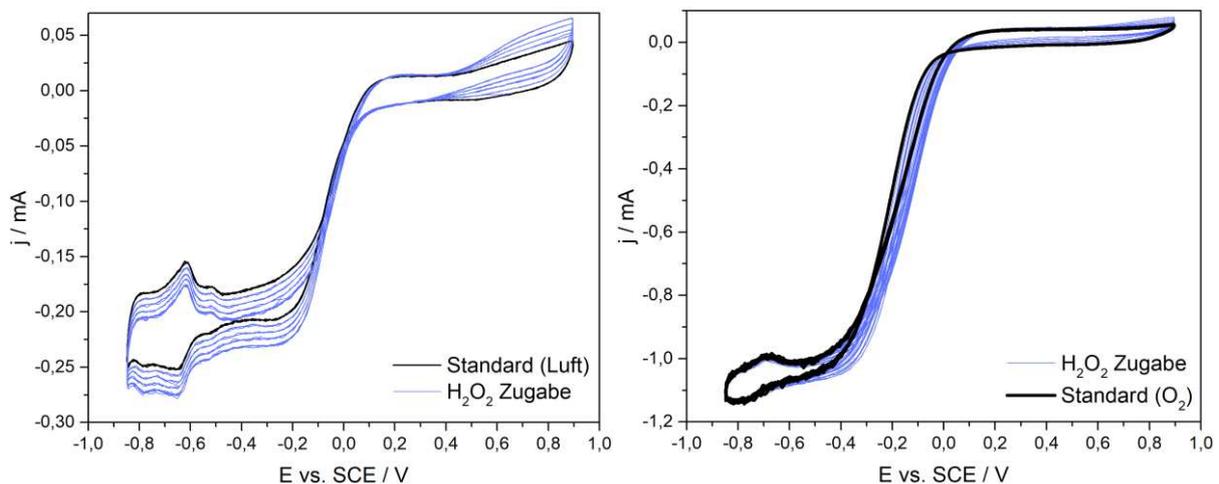


Abbildung 22 CV des Pt-Rings bei stufenweiser Zugabe von H_2O_2 bei Luft- (links) und O_2 -Atmosphäre (rechts), 1000 rpm

Generell kann beobachtet werden, dass der absolute Stromfluss mit zunehmender H_2O_2 Konzentration steigt. Während man bei Ar-Atmosphäre die Unterschiede mit H_2O_2 Zugabe noch leicht erkennen kann, ist dies bei O_2 -Atmosphäre aufgrund des deutlichen höheren Stromflusses nur noch schwer möglich. Kleine Änderungen sind im Vergleich zum Gesamtstrom nicht mehr so prägnant. Aufgrund dessen empfiehlt es sich, bei diesen Messungen ausgewählte Teile in vergrößerter Ansicht darzustellen.

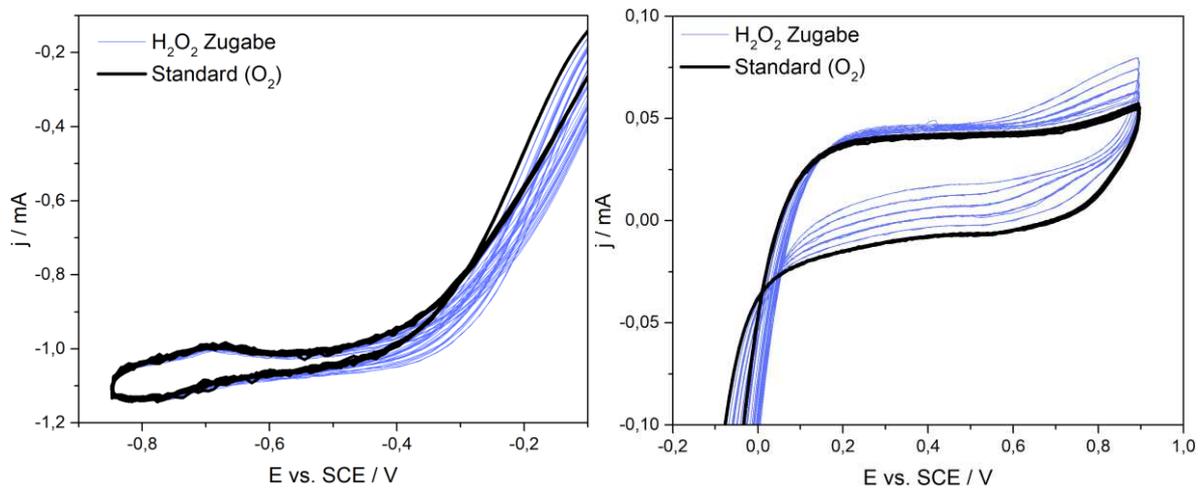


Abbildung 23 Teilbereiche des CVs des Pt-Rings bei stufenweiser Zugabe von H_2O_2 bei O_2 -Atmosphäre, 1000 rpm

Die vergrößerte Ansicht (Abbildung 23) veranschaulicht den stärkeren Einfluss auf das Messsignal bei positivem Potential. Ins Negative bis $-0,4$ V ändert sich wenig am Verlauf der Stromkurve, außer dass sich das Signal mit steigender H_2O_2 -Konzentration geringfügig zu höheren Potentialen verschiebt. Ab $-0,6$ V ist keine Änderung mehr zu beobachten.

In der Praxis erweist sich die Identifizierung von H_2O_2 anhand der Ring-Zyklovoltammogramme als sehr schwierig. Nachdem sowohl an der Scheibe als auch am Ring Sauerstoff reduziert wird, tritt ein so genannter Shielding-Effekt auf. Wegen der Anordnung und des Messprinzips wird die Lösung von der Arbeitselektrode zum Ring geschleudert. Aufgrund der ORR die an der Scheibe auftritt, wird dem Elektrolyten O_2 entzogen, als Folge wird weniger O_2 zum Ring transportiert, wodurch dort der Stromfluss sinkt. Der Strom aus der Reduktionsreaktion des Produktes (das Peroxid) wird dadurch überlagert. Dies führt dazu, dass das erhaltene Zyklovoltammogramm im negativen Potentialbereich nur schwer auszuwerten ist, da allfällig vorhandene Reaktionen immer durch den Shielding-Effekt verzerrt bzw. überlagert werden. In Folge dessen muss hauptsächlich der anodische Bereich bei positiven Potentialen für die Auswertung herangezogen werden. Aufgrund des vorliegenden Systems ist jedoch die Beurteilung schwierig, da in Folge der RDE und RRDE Messung ersichtlich wird, dass während des Messvorgangs H_2Se erzeugt wird, welches ebenfalls am Ring oxidiert wird. Eine Unterscheidung von H_2Se - und H_2O_2 -Oxidation ist nicht möglich.

4.3. Kombinerter Einsatz von RDE und Mikroelektrode

Als Alternative zur RRDE wurden Messungen als Kombination aus der normalen RDE mit einer Mikroelektrode, welche auf gleicher Höhe und so nahe wie möglich an der RDE-Arbeitsselektrode platziert wurde, ausgeführt. In dieser Anordnung soll die Mikroelektrode die Funktion des Ringes übernehmen und bei konstant gehaltenem Potential (Reaktionspotential des erwünschten Produkts H_2O_2) Stromwerte aufzeichnen. Dies erfolgt simultan zu den Reaktionsumsätzen an der RDE-Arbeitsselektrode.

Generell wurde mit dem gleichen Set-Up gearbeitet, wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Da jedoch die Mikroelektrode nicht so platziert werden konnte, dass der Abstand zur Arbeitsselektrode bei jeder Messung exakt gleich war, sind die Daten wenig vergleichbar. Zudem wurden nur äußerst geringe Stromflüsse detektiert, was einerseits die Fehlerwahrscheinlichkeit sehr groß macht. Als Folge dessen wurden die erhaltenen Daten nicht zur Interpretation herangezogen und es wurden keine weiteren Messungen mit der Mikroelektrode durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Elektrochemische Untersuchung der Titanoxid-Nanoröhrchen

5.1.1. RDE

Zuerst wurde ein RDE-Zyklovoltammogramm vom Substratmaterial gemessen, welches Informationen über die Stabilität liefern soll. Es wurden sowohl Reintitan als auch Ti6Al4V-Legierungsproben nanostrukturiert und elektrochemisch untersucht.

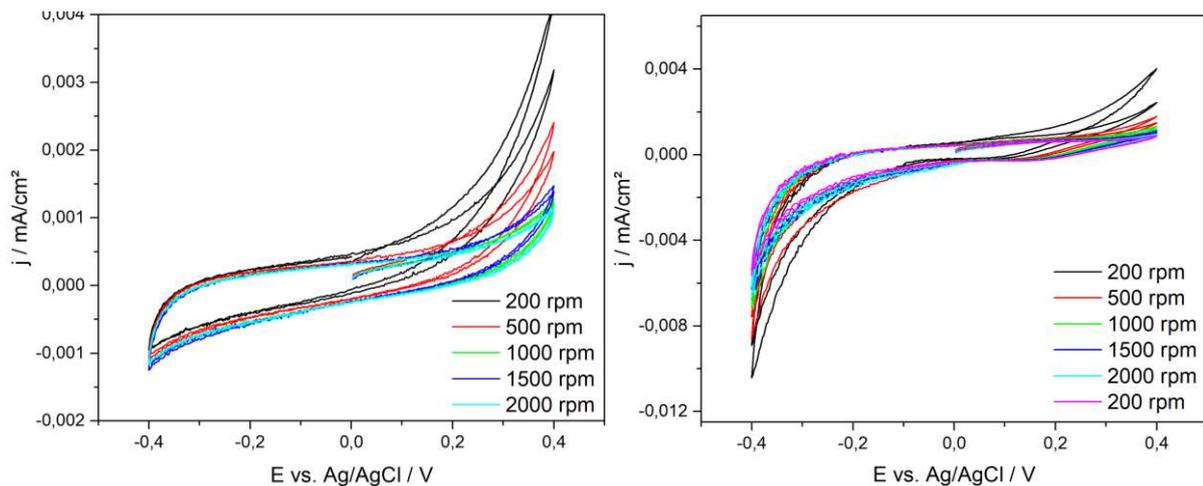
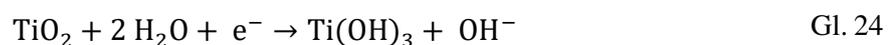


Abbildung 24 CVs von Reintitan (links) und Ti6Al4V+TiO₂-Nanoröhrchen (rechts) bei Luft-Atmosphäre, 10 mV/s,

Es zeigt sich, dass sich der Messverlauf erst nach 5-6 Zyklen stabilisiert. Vor allem die abschließende Messung bei der anodisierten Legierung mit 200 rpm (Abbildung 24, rechts) bestätigt diesen Fall, da das Signal deutlich von der ersten 200 rpm Messung abweicht. Generell ist nur ein sehr geringer Stromfluss im μA -Bereich detektierbar, welcher zum Großteil auf kapazitive Ströme und geringfügige Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist. Eine bereits ablaufende Sauerstoffreduktion in diesem Potentialbereich kann durch die fehlenden Peaks bzw. Plateaus und geringen Stromflüsse ausgeschlossen werden.

Im direkten Vergleich der Substrate ist erkennbar, dass das Reintitan stabiler ist. Bei der Ti6Al4V Legierung ist deutlich früher eine Reaktion durch den Anstieg des Stromflusses ersichtlich. Durch das Heranziehen des Pourbaix-Diagramms für Titan (Abbildung 25) unter Berücksichtigung des vorliegenden neutralen bis leicht basischen Milieus, kann diese als Reduktion der Titanoxid-Nanoröhrchen (Ti(IV) zu Ti(III)) identifiziert werden:



Durch die reduzierenden Bedingungen muss angenommen werden, dass die Struktur der Titanoxid-Nanoröhrchen beeinflusst wird. Bei längeren Messserien kann dies Auswirkungen auf das Signal haben.

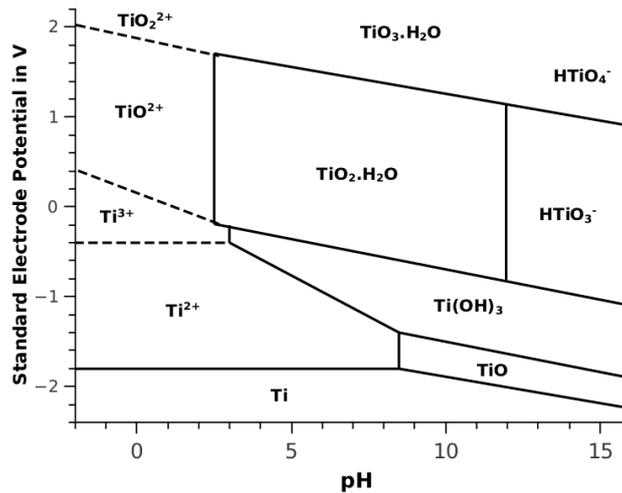


Abbildung 25 Pourbaix-Diagramm von Ti in einem wässrigen System [74]

Obwohl bereits ab $-0,4$ V eine Beeinträchtigung der Nanostruktur stattfindet, repräsentieren diese Messungen jedoch nicht den optimalen Potentialbereich für die Untersuchung der Sauerstoffreduktion. In weiterer Folge wurde dieser auf $-0,8$ V bis 0 V angepasst (siehe Abbildung 26).

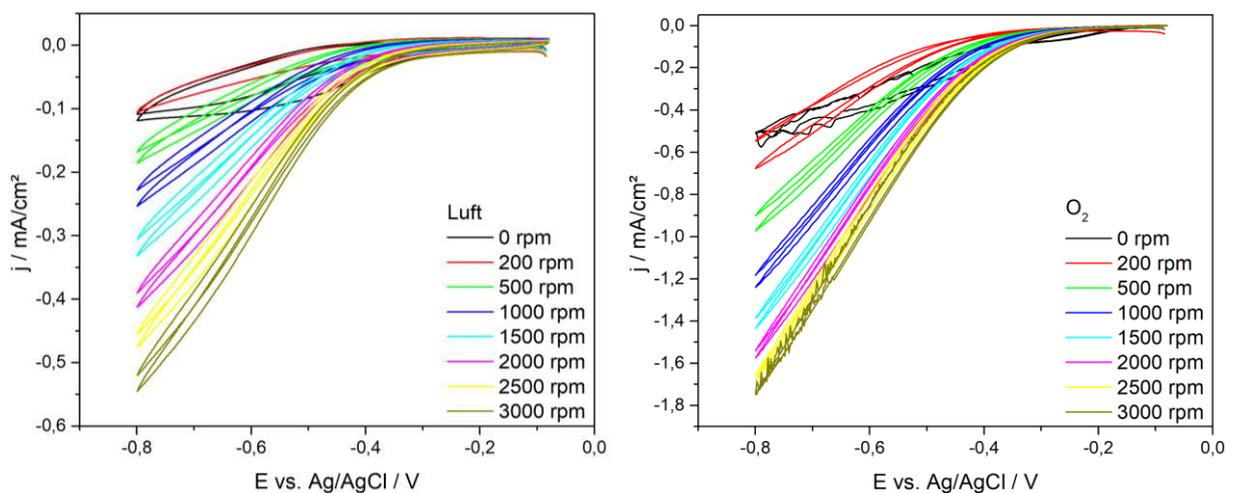


Abbildung 26 Ti6Al4V +TiO₂-Nanoröhrchen bei Luft- und O₂-Atmosphäre mit angepasstem Messbereich, 10 mV/s

Durch die Anpassung des Arbeitsfensters zeigt sich, dass die Reduktion der Nanoröhrchen sehr dominant ist und den größten Teil des Zyklovoltammogramms darstellt. Neben einer lebhaften Wasserstoffentwicklung sind keine weiteren Reaktionen erkennbar.

5.1.2. RRDE

Analog zu den Untersuchungen an der RDE weisen die RRDE Messungen des nanostrukturierten Ti6Al4V-Substrats ebenfalls keine besonderen Charakteristika auf. Das elektrochemische Verhalten der Scheibenelektrode unterscheidet sich bei Ar-Atmosphäre deutlich von Kurvenverläufen in Präsenz von Sauerstoff. Der Stromfluss liegt in einem Bereich von $-0,02$ bis $+0,02$ mA/cm², ist verhältnismäßig gering und kann auf die bereits beschriebene Reduktion von

Ti(IV) zu Ti(III) oder bei negativen Potentialen auf Wasserstoffentwicklung zurückgeführt werden. Im Einklang mit den Ergebnissen der RDE Messungen erweist sich das Material als nicht sehr stabil, da ab ca. -0,4 V die Wasserstoffentwicklung einsetzt, welche vor allem bei der Messung unter O₂-Atmosphäre stark ausgeprägt ist. Zudem ist bei der Messung unter Luft-Atmosphäre eine kleine Schulter bei -0,6 V vorhanden, was ebenfalls auf die Reduktion des TiO₂ zurückzuführen ist.

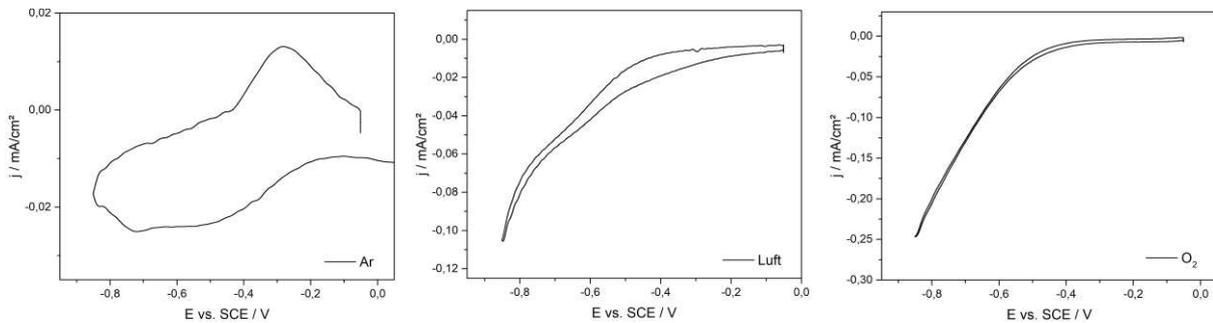


Abbildung 27 RRDE Messung der Scheibe von pTNT bei Ar (links), Luft (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

Die Messungen am Pt-Ring wurden simultan aufgenommen und sind nachfolgend in Abbildung 28 dargestellt.

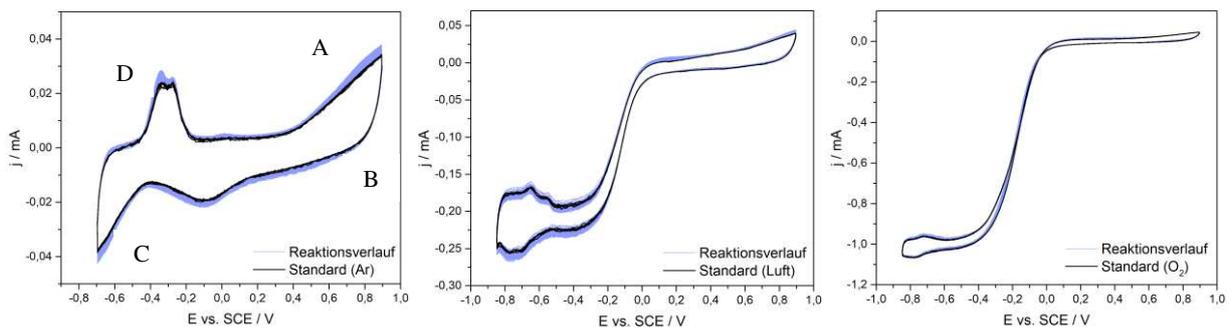


Abbildung 28 RRDE Messung des Pt-Rings von pTNT bei Ar (links), Luft (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Abbildung 28 zeigt den Signalverlauf, der am Pt-Ring auftritt. Schwarz markiert ist das Standard-Signal, welches gemessen wird, bevor Potential an die Scheibe angelegt wird. Somit wird lediglich die Interaktion des Pt-Rings mit dem Elektrolyten und Dissoziationsprodukten abgebildet; an der Scheibe findet dabei noch kein Reaktionsumsatz statt, weshalb noch keine Reaktionsprodukte existieren, welche Einfluss auf das Zykelvoltammogramm nehmen. In blau ist die Signalveränderung am Pt-Ring dargestellt, welche im Zuge der Polarisierung der Scheibe auftritt und kann somit auf gebildete Reaktionsprodukte zurückgeführt werden. Die Untersuchung am Pt-Ring zeigt nur kleine Unterschiede zum Standard-Signal, was in Anbetracht des wenig katalytisch aktiven Substrats (pTNT) wenig verwunderlich ist. Im Vergleich mit den H₂O₂-Referenzmessungen (Abbildung 21 und Abbildung 22) kann der Einfluss von Wasserstoffperoxid ausgeschlossen werden. Die Ar-Messung (Abbildung 28, rechts) besitzt zwar in den Bereichen A und C die gleichen Charakteristika wie in Abbildung 21, jedoch fehlen die korrespondierenden

Merkmale in den Bereichen B und D bzw. sind sogar gegenläufig. Abgesehen davon ist kein Sauerstoff vorhanden, was eine indirekte Sauerstoffreduktion unmöglich macht.

Im Vergleich mit dem Deckschichtdiagramm aus Abbildung 9 kann die Signalveränderung (Abbildung 27, links) im Rücklauf (negative Rampe) einer Pt-O Reduktion, Pt-H Bildung sowie einer H₂-Entwicklung zuzuschreiben sein, während beim Hinlauf der Doppelpeak für eine Pt-H-Oxidation spricht und im positiven Bereich eine Pt-O-Bildung stattfindet. Insgesamt ist zu beobachten, dass das CV deutlich von dem in Abbildung 9 abweicht. Dies ist damit zu begründen, dass bei den durchgeführten RRDE Messungen deutlich andere Messbedingungen vorlagen, wodurch die Aktivität des Platins beeinflusst wird. Die wesentlichen Eigenschaften bzw. die Interaktionen mit Wasserstoff und Sauerstoff finden jedoch nach wie vor statt, dennoch unterscheiden sich die Ausprägungen und das entsprechende Potential.

Bei der Luft-Messung könnte der Bereich im negativen Potential auf die Bildung von H₂O₂ hindeuten, jedoch zeigt der positive Bereich andere Merkmale, weshalb auch hier eine indirekte Sauerstoffreduktion ausgeschlossen werden kann.

Für die O₂ Messung wurde darauf verzichtet, ausgewählte Teile in vergrößerter Ansicht darzustellen, da kaum eine Änderung des Kurvenverlaufs vorhanden ist, und die marginalen Unterschiede nicht auf Wasserstoffperoxid hinweisen. In Hinblick auf die RDE Messungen wird auch keine H₂O₂ Entwicklung erwartet.

5.1.3. Evaluierung der Anodisierung mittels REM & EDX

Zur Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit wurden stichprobenweise REM Aufnahmen angefertigt. Zusätzlich zur visuellen Darstellung wurde jeweils eine EDX Auswertung durchgeführt.

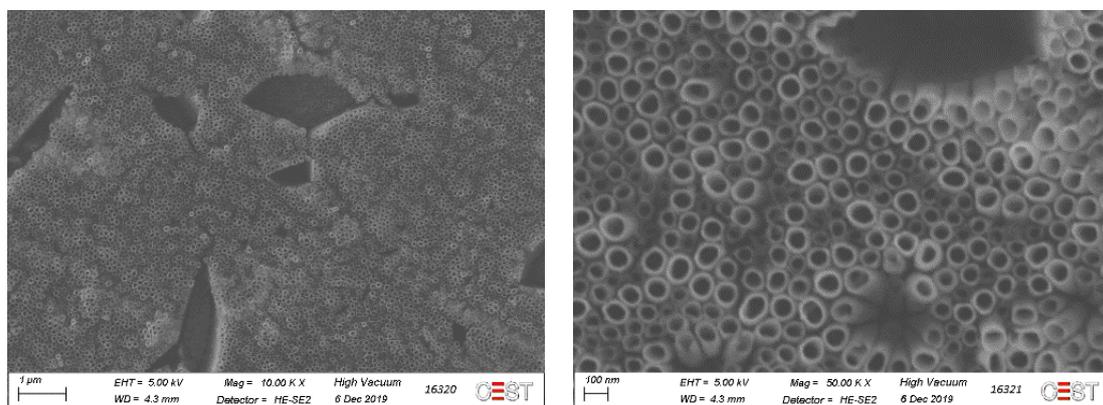


Abbildung 29 REM Aufnahmen einer nanostrukturierten Ti6Al4V-Probe bei 10.000x und 50.000x Vergrößerung

Abbildung 29 zeigt eine homogene Bedeckung der Ti6Al4V-Proben mit Nanoröhrchen. Sowohl die Dichte als auch die Durchmesser der Röhrchen sind gleichmäßig. Die Länge der Röhrchen

variiert geringfügig aufgrund der Präsenz von Legierungselementen, welche eine ungleichmäßige Auflösung an Korngrenzen während der Anodisierung in fluoridhaltigen Elektrolyten bewirken [75, 76]. Für eine gleichmäßige Beschichtung wäre ein einheitliches Höhenprofil vorteilhafter. Die Leerstellen in der Nanoröhrenschicht können auf das Substrat, genauer gesagt auf die Legierungsbestandteile Al und V, zurückgeführt werden. Während der Anodisierung wachsen nicht nur die gewünschten Nanoröhren, es bilden sich auch Aluminium- und Vanadiumoxide. Da Vanadiumoxide eine höhere Löslichkeit in der Beta-Phase (kubisch raumzentriert) der Legierung haben, werden diese Bereiche schneller aufgelöst, die Nanoröhren wachsen dann auf der darunterliegenden Alpha-Phase (hexagonal) [77].

Allgemein zeigen die Aufnahmen, dass die von J. Sun [7] beschriebene Methode zur Generierung der Titanoxid-Nanoröhren gut funktioniert und somit für die weitere Beschichtung sowie anschließenden Untersuchungen herangezogen werden kann.

Für die Elementanalyse (Abbildung 30) wurde stichprobenweise ein Bereich ausgewählt.

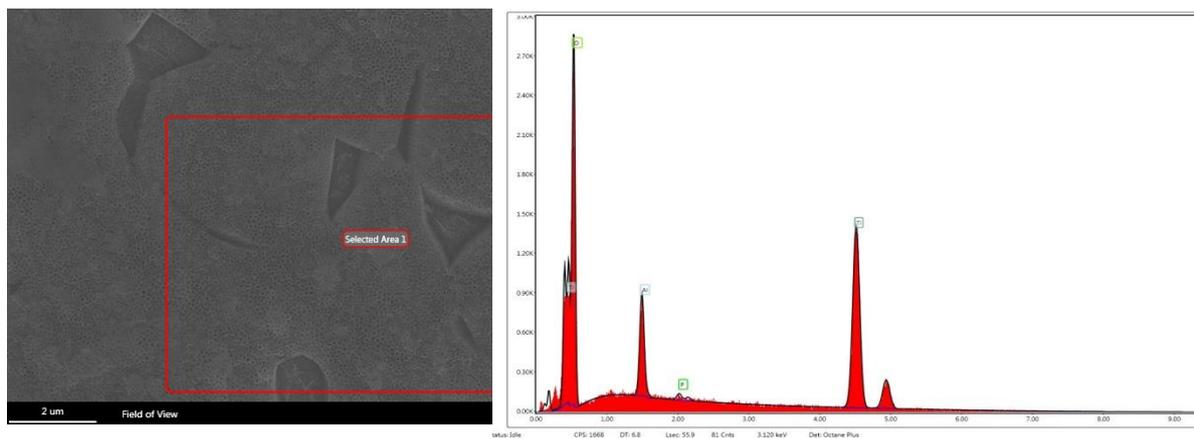


Abbildung 30 EDX Analyse einer anodisierten Ti6Al4V-Probe im ausgewählten Bereich

Die Elementanalyse dieses Bereiches (Tabelle 9) ergibt eine plausible Zusammensetzung, welche den Erwartungen entspricht. Ti und O bilden den Hauptbestandteil und liegen zudem im erwarteten Verhältnis von 1:2 vor. Zusätzlich wurden geringe Mengen von Al detektiert, welches als Legierungsbestandteil ebenso in der Probe vorhanden ist. Die sehr niedrigen Mengen an P sind auf den Phosphatzusatz zurückzuführen, welches dem Elektrolyten zugesetzt wurde, um die Biokompatibilität der Nanoröhren zu erhöhen.

Tabelle 9 Elementzusammensetzung laut EDX Analyse einer anodisierten Titan-Probe im ausgewählten Bereich

Element	Weight %	Atomic %
O K	36	61,4
Al K	4,6	4,6
P K	0,4	0,3
Ti K	59,1	33,7

5.2. Elektrochemische Untersuchung von Kupfer

5.2.1. RDE

Nachdem Kupfer ein wesentlicher Bestandteil der antibakteriellen Beschichtung Cu_2Se ist, wurde dieses in Reinform ebenso untersucht. In der nachfolgenden Abbildung 31 sind die RDE-Messungen einer Kupferscheibe bei unterschiedlicher Atmosphäre mit Kennzeichnung des Messverlaufs (schwarzer Pfeil) abgebildet.

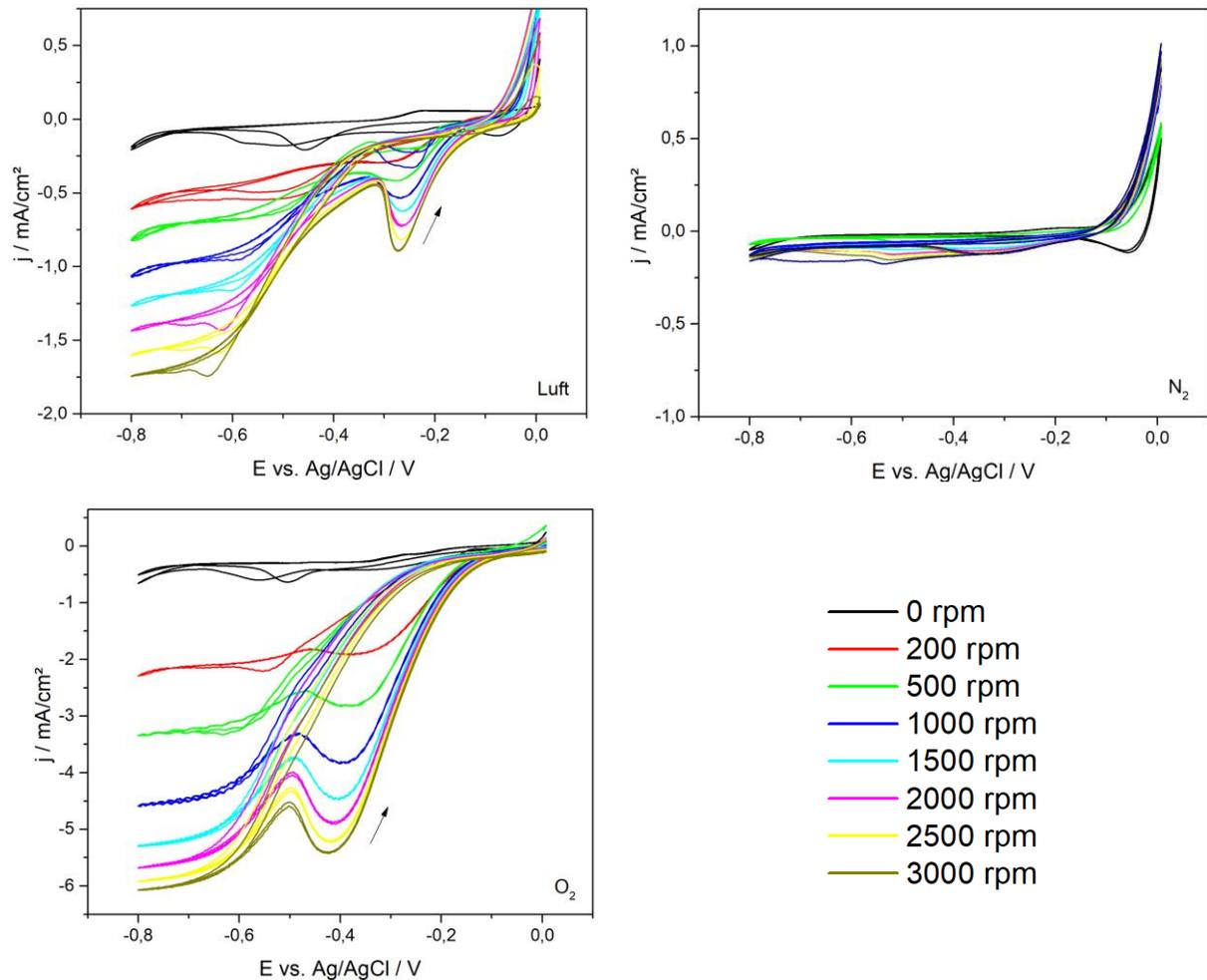


Abbildung 31 RDE Messungen von Cu-Substrat bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s

Bei allen Messungen ist ersichtlich, dass der Messbereich nicht optimal gewählt wurde, da bereits ab $-0,1$ V eine Auflösung des Cu-Materials stattfindet. Laut F. King et al. [78, 79] geht dabei das Material als löslicher Komplex CuCl_2^- in Lösung. In Anbetracht der elektrochemischen Spannungsreihe (Tabelle 10) wäre eine Oxidation von Cu ($0,34$ V vs. SHE bzw. $0,14$ V vs. Ag/AgCl) ebenfalls möglich, insbesondere weil eine Verschiebung zu niedrigeren Potentialen durch den höheren pH Wert ebenfalls hinzukommt. Weiterfolgende Untersuchungen wurden daher in einem eingeschränkten Potentialbereich durchgeführt.

Die durchgeführten Messungen zeigen bereits deutliche Unterschiede in der Stromstärke für die unterschiedlichen Atmosphären. Wie zu erwarten war, hängt die Sauerstoffkonzentration direkt mit dem generierten Stromfluss zusammen. Dies wird deutlich bei Gegenüberstellung von Messungen unter verschiedener Atmosphäre bei gleicher Drehzahl, wie z.B. bei 500 rpm (Abbildung 32). Die Richtung des Messverlaufs wurde anhand schwarzer Pfeile dargestellt.

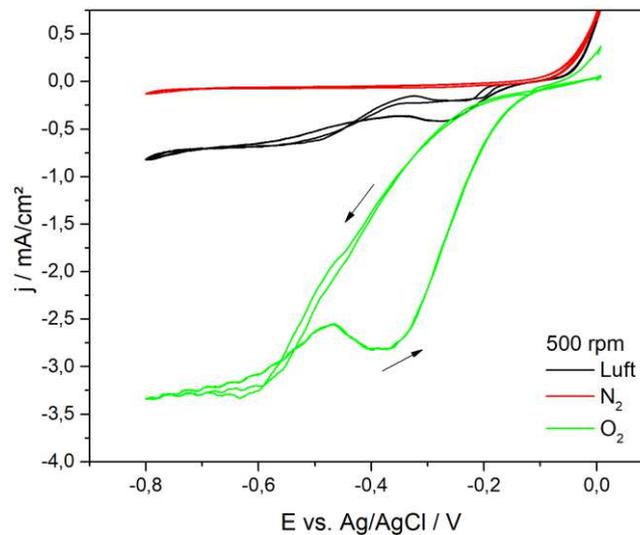


Abbildung 32 RDE Messung von Cu bei unterschiedlichen Atmosphären, 500 rpm

Unter Luft ($p_{O_2}=20,9\%$) wird ein Diffusionsgrenzstrom von $-0,7\text{ mA/cm}^2$ gemessen, während bei O_2 -Atmosphäre ein Diffusionsgrenzstrom von $-3,33\text{ mA/cm}^2$ zu verzeichnen war. Mit einem Faktor von 4,76 entspricht das annähernd dem Verhältnis der Sauerstoffkonzentration in den Atmosphären. Bei N_2 -Atmosphäre ist nahezu kein Stromfluss detektierbar. Kleine Unterschiede in den Verhältnissen von Sauerstoffkonzentration und Diffusionsgrenzstrom können durch eine nicht vollständige Sättigung des Elektrolyten erklärt werden, da das Medium lediglich 15 Minuten mit dem jeweiligen Gas gespült wurde.

Insbesondere ist ein kathodischer Peak bei $-0,25\text{ V}$ in Luft bzw. $-0,4\text{ V}$ in O_2 in anodischer Scanrichtung erkennbar, welcher nicht mit einer einfachen Redoxreaktion erklärt werden kann. Es muss sich daher um einen komplexeren Reaktionsablauf handeln der eventuell mit Adsorption bzw. Elektrodendeckschichten zusammenhängt.

Chlorid ist dafür bekannt, dass es an den Oberflächen von Elektroden spezifisch adsorbiert und elektrochemische Reaktionen hemmt. Bei hohen negativen Potentialen wird Chlorid desorbiert. Im kathodischen Scan steigt der Strom für die Sauerstoffreduktion an der mit Chlorid bedeckten Elektrode langsam an bis der Grenzstrom erreicht wird. Der pH-Wert steigt durch die Reaktion an, parallel dazu desorbiert sukzessive das Chlorid, sodass die Oberfläche als Cu^0 vorliegt. In anodischer Scanrichtung sinkt zunächst der Strom ab, bis OH^- an der freien Kupferoberfläche (als $Cu(OH)_{ads}$) beginnt zu adsorbieren. Diese Bedeckung kann die Kinetik der Sauerstoffreduktion

erhöhen. Dadurch steigt der Strom an und erreicht ein Maximum bis er wieder absinkt und dem Verlauf der Strom-Potential-Kennlinie für die höhere Kinetik folgt, was durch den steileren Anstieg des Stromverlaufs deutlich wird.

Aufgrund der Beobachtung, dass sich an der Cu-Elektrode nach der Polarisierung dunkle Verfärbungen zeigen (siehe Abbildung 10, rechts), wird vermutet, dass ein weiterer Mechanismus stattfindet. Dies wäre im CV zu sehen, wenn man den Peak im Rücklauf nicht bei -0,25 V (Luft)/-0,4 V (O₂) identifiziert sondern bei -0,35 V (Luft)/-0,5 V (O₂).

Um generell mögliche Reaktionen zu identifizieren, sind nachfolgend Tabellen angeführt, in der die Potentiale beim Wechsel der Oxidationsstufen angegeben sind. Die Werte beruhen dabei auf den Daten der elektrochemischen Standardreihe.

Tabelle 10 Redoxpotentiale von Kupfer und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [80]

von / nach Ox. Stufe	Cu (0)	Cu⁺ (1)	Cu²⁺ (2)	Cu³⁺ (3)
Cu	0	0,521	0,34	0,827
Cu⁺	0,521	0	0,159	0,98
Cu²⁺	0,34	0,159	0	1,8
Cu³⁺	0,827	0,98	1,8	0

Der vorliegende 0,9 % NaCl Elektrolyt ist zwar neutral, bei fortschreitender kathodischer Polarisation erhöht sich jedoch der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche durch Sauerstoffreduktion zu OH⁻ (Tabelle 1), weshalb zusätzlich zur „klassischen“ Standardreihe auch die Daten bei pH 14 angegeben wurden.

Tabelle 11 Redoxpotentiale von Kupfer und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 14; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [80]

von / nach Ox. Stufe	Cu (0)	Cu₂O (1)	Cu(OH)₂ (2)	CuO₂⁻ (3)
Cu	0	-0,358	-0,219	0,121
Cu₂O	-0,358	0	-0,08	0,36
Cu(OH)₂	-0,219	-0,08	0	0,80
CuO₂⁻	0,121	0,36	0,80	0

In Anbetracht der Potentiale sind die Reaktionen unter alkalischen Bedingungen tatsächlich realistischer. Besonders folgende Reaktionen erscheinen für den beobachteten Potentialbereich relevant:



Laut der elektrochemischen Spannungsreihe wäre eine Oxidation zu Cu_2O (Gl. 25) als auch $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Gl. 26) möglich. Gegen die verwendete Ag/AgCl Elektrode würden die Reaktionen bei $-0,56 \text{ V}$ bzw. $-0,42 \text{ V}$ (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $101,3 \text{ kPa}$; $\text{pH} = 14$; Ionenaktivitäten 1 mol/L) stattfinden.

Ebenfalls möglich wäre eine Interaktion der Elektrode mit dem Chlorid des Elektrolyten [80].



Generell stehen die Ionen OH^- und Cl^- in einem Wettkampf um die vorhandenen Adsorptionsplätze. Bei der Bildung von Passivierungsschichten dominiert CuCl in sauren und neutralen Medien. Mit zunehmenden pH Werten besteht die Passivschicht zunehmend mehr aus Cu_2O und ab einem ausreichend hohem pH aus einer Mischung von CuO und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [79].

Die Annahme der Cu_2O -Ausbildung wird zusätzlich mit den Ergebnissen von H. Strehblow et al. [82] gestützt, die zeigen konnten, dass sich besagtes Kupferoxid bereits ab $E > -0,22 \text{ V}$ ($-0,42 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl) bildet.

Alternativ könnte es sich bei $-0,4 \text{ V}$ um einen voltammetrischen Peak handeln, welcher durch eine zu schnelle Scanrate hervorgerufen wird. „Im Falle einer gehemmten Durchtrittsreaktion muss eine Verschiebung der Peakpotentiale jeweils in Vorschubrichtung eintreten, welche sich mit v erhöht.“ [48] Diese Überlegung konnte jedoch mit einer Messung bei langsamerer Scanrate von 2 mV/s und eingeschränkten Potentialbereich bis $-0,1 \text{ V}$ (Abbildung 33) widerlegt werden, da der Peak weiterhin vorhanden war.

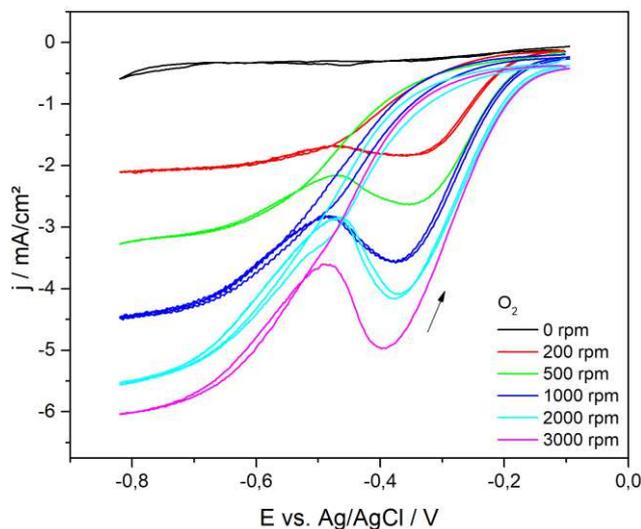


Abbildung 33 RDE Messung von Cu-Substrat bei O_2 -Atmosphären mit unterschiedlichen Drehzahlen, 2 mV/s

S. Giri und A. Sarkar [81] untersuchten Kupfer mittels Zyklovoltammetrie in einer leicht alkalischen Lösung von 0,5 M KOH und konnten einen Peak an der gleichen Stelle wie bei unseren RDE Messungen beobachten. In nachfolgenden Untersuchungen wurde dieser als Reduktion von CuO identifiziert, die vorhergehende Oxidation fand in einem Bereich von -0,1 V bis 0,25 V statt. Nachdem bei den selbst durchgeführten Messungen der Peak in anodischer Scanrichtung stattfindet, trifft die Analyse von S. Giri und A. Sarkar auf die gezeigten Messdaten nicht zu, zeigt jedoch weitere mögliche Reaktionen auf.

In Anbetracht aller Aspekte wird vermutet, dass ein Wechselspiel aus sowohl Adsorptionsprozessen als auch Oxidbildung stattfindet. Das CV startet mit einer Chlorid Bedeckung, welche die Kinetik hemmt. Mit zunehmender ORR desorbieren die Cl-Ionen und CuCl wird auch teilweise reduziert (kleine kathodische Peaks bei etwa -0,65 V (3000 rpm) Luft, Abbildung 31). Das Kupfer liegt somit wieder elementar als Cu⁰ vor. Beim Rücklauf tritt eine Oxidation von Cu₂O auf, während parallel Adsorptionsplätze mit OH⁻ belegt werden; die Kinetik steigt, bis bei höheren Potentialen wieder ein Austausch mit Cl⁻ Ionen stattfindet und ein neuer Zyklus beginnt.

5.2.2. RDE mit Abtrennung der Gegenelektrode

Da bei vielen Messungen kein stabiler Grenzstrom zu beobachten war, sondern dieser stetig anstieg, wurde in weiterer Folge das Set-Up der Messung optimiert. Es erfolgte eine räumliche Abtrennung der Gegenelektrode (Platin-Streifen) vom Elektrolyten, sodass eine etwaige Sauerstoffentwicklung das Konzentrationsgleichgewicht nicht stören kann. Tatsächlich konnten bessere Resultate erzielt werden, wie nachfolgend erkennbar ist.

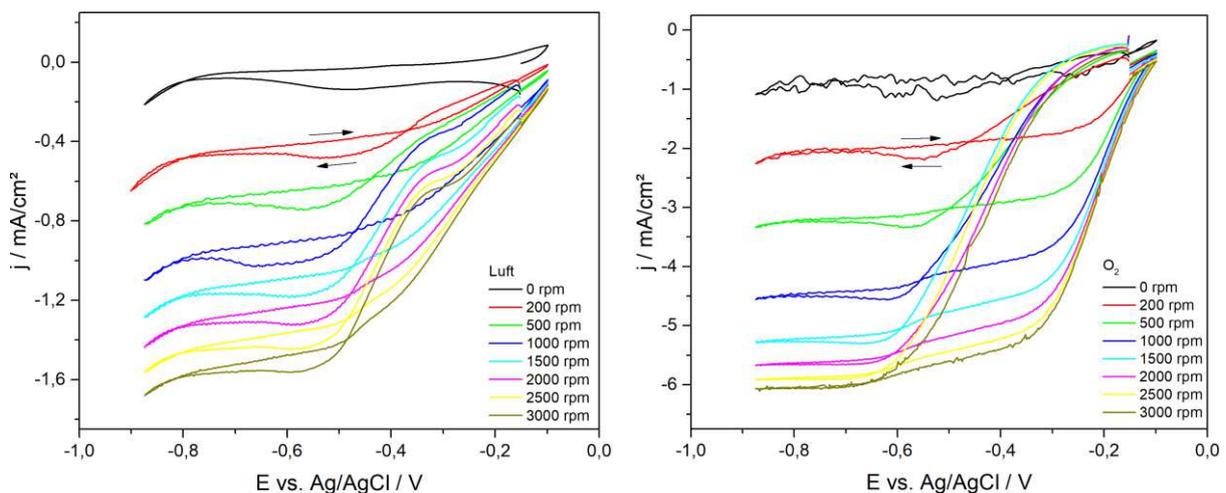


Abbildung 34 RDE Messung des Cu-Substrates bei Luft- und O₂-Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s

Neben den klarer definierten Diffusionsgrenzströmen ist auch der stark ausgeprägte Peak bei -0,5 V bzw. -0,4 V (O₂) verschwunden. Dennoch ist eine weniger auffallendere Änderung des Signals im gleichen Potentialbereich erkennbar. Im Gegensatz zu den vorhergehenden

Messungen (Abbildung 31-Abbildung 33) entsteht dieser charakteristische Bereich jedoch im reduzierenden Ast des CVs. Es liegt somit eine kathodische Reduktion vor. In Anbetracht der Analyse im vorhergehenden Kapitel 5.2.1 findet eine Reduktion von partiell vorhandenem Cu₂O oder der CuCl-Bedeckung statt

5.2.3. Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots

Anhand der Messergebnisse von Abbildung 31 und Abbildung 34 und der Methode aus Kapitel 2.2.6 wurde jeweils ein Levich-Plot angefertigt, um Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

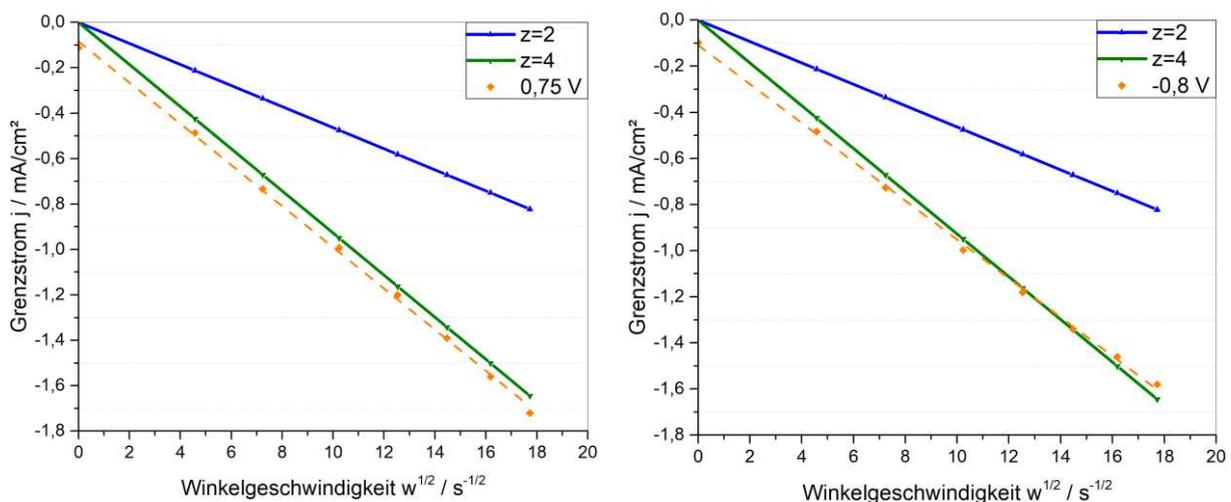


Abbildung 35 Levich-Plots von Cu bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte)

Bereits graphisch ist klar erkennbar, dass die gemessenen Daten (orange) deutlich denen der theoretischen Berechnung eines 4-Elektronenübergangs ähneln. Nichtsdestotrotz wurde die Steigung der linearen Anpassung herangezogen und der theoretische Elektronenaustausch mithilfe der Levich Formel und der bereits definierten Konstanten aus Tabelle 3 berechnet. Dabei erhält man einen Wert von $z = 3,91$ bzw. $z = 3,64$.

Tabelle 12 Berechneter Elektronenübergang für reines Kupfer anhand des Levich-Plots

	Steigung	z
z=2	0,0464	2,00
z=4	0,0928	4,00
Freie Gegenelektrode		
-0,75 V	0,0907	3,91
Abgetrennte Gegenelektrode		
-0,8 V	0,0843	3,64

$$i = 0,62 \cdot z \cdot F \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{\frac{-1}{6}} \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot c_0$$

D	$2,22 \cdot 10^{-9}$	m/s
ν	$9,05 \cdot 10^{-7}$	m ² /s
F	96485,3	A·s/mol
c_0	$2,238 \cdot 10^{-1}$	mol/m ³

Die erhaltenen Daten des Kupfers decken sich mit vorhandener Literatur, welche einen Wert von $z = 3,97$ [83] bzw. $z=3,6-4$ [78] ermittelt. Die hohe Übereinstimmung ist überaus erfreulich, da sie ein Indiz für die Zuverlässigkeit der Messmethode ist.

Die Vermutung liegt somit nahe, dass eine direkte Sauerstoffreduktion vorliegt. F. King et al. [78] zu Folge handelt es sich jedoch um einen zwei-stufigen Reduktionsprozess, indem adsorbiertes H_2O_2 als Zwischenprodukt involviert ist. Generell konnten F. King et al. mehrere Verhaltensmuster der ORR an Cu erkennen, welche er damit erklärt, dass zwei aktive Oberflächenspezies vorhanden sind, an denen Sauerstoff mit unterschiedlicher Geschwindigkeitsrate reduziert wird. Einerseits gibt es das elementare $\text{Cu}(0)$, welches weniger katalytisch aktiv ist und bei der O_2 direkt zu OH^- reagiert ohne dass H_2O_2 freigesetzt wird. Zusätzlich gibt es eine katalytisch aktivere Oberfläche aus $\text{Cu}(0)$ und $\text{Cu}(\text{I})$ (als $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$), an der ein Teil des H_2O_2 von der Oberfläche desorbiert, bevor es weiterreduziert wird und am Ring einer RRDE detektiert werden kann.

5.2.4. RRDE

Die Messungen an der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode (Abbildung 36) zeigen ähnliche Ergebnisse, wie an der RDE. Auffallend ist, dass auch hier im anodischen Scanbereich der Peak bei $-0,46 \text{ V}$ auftritt. Mögliche Erklärungen wurden bereits in Abschnitt 5.2.1. diskutiert.

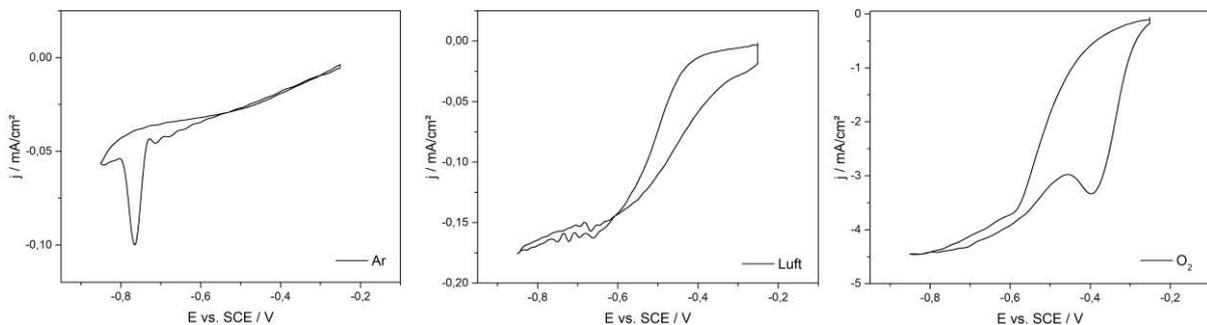


Abbildung 36 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Cu bei Ar (links), Air (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

Nachfolgend geben die simultan aufgenommenen Zyklovoltammogramme des Pt-Rings Hinweise auf die an der Scheibe ablaufenden Reaktionen (Abbildung 37).

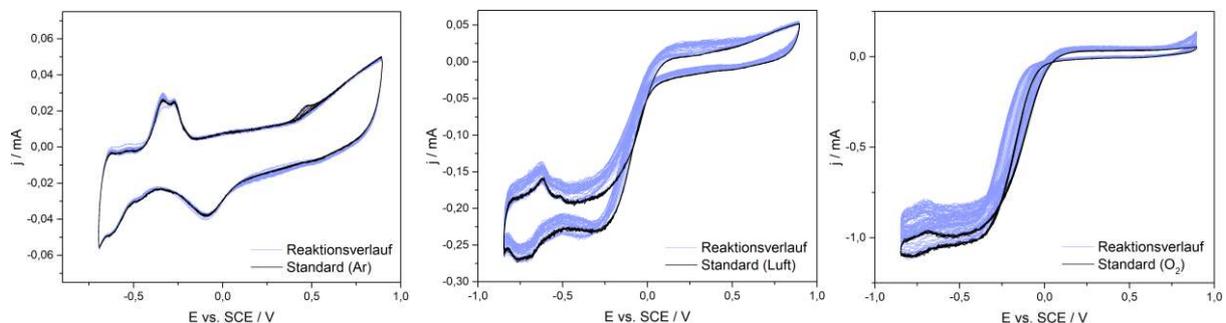


Abbildung 37 RRDE Messung des Pt-Rings (Cu-disc) bei Ar (links), Air (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Die Messung unter Ar-Atmosphäre (Abbildung 37, links) zeigt einen kleinen Peak bei $+0,5 \text{ V}$ und eine kleine Schulter bei $-0,6 \text{ V}$. Dies spricht somit für eine reversible Reaktion von gelösten

Kupferionen, welche reduziert bzw. oxidiert werden. Ansonsten weist das elektrochemische Verhalten keine Besonderheiten auf.

Bei den Messungen unter Luft und O₂-Atmosphäre (Abbildung 37, mittig und rechts) können nun hingegen signifikante Änderungen wahrgenommen werden, bei denen die gemessenen Stromflüsse im negativen Bereich deutlich zurückgehen. Dies kann durch den sogenannten Shielding-Effekt erklärt werden. Aufgrund der vom Cu katalysierten direkten ORR enthält der Elektrolyt, welcher anschließend zum Ring geschleudert wird, weniger Sauerstoff. Durch die geringere Konzentration an O₂ wird nun zugleich auch der Stromfluss am Ring verringert, da weniger Reaktanden zur Verfügung stehen.

Im positiven Potentialbereich tritt während des gesamten negativen Polarisierungsverlaufs der Scheibe eine Erhöhung des Stromflusses um 30 µA ein und lässt auf eine Oxidation schließen. Die Signalerhöhung an der äußersten Spitze des positiven Asts erscheint ab einem Potential der Scheibe von -0,4 V im Hinlauf. In Anbetracht der vorhandenen Substanzen ist dies der Oxidation von H₂O₂ zuzuschreiben. Denn obwohl bei der RDE gezeigt werden konnte, dass prinzipiell ein 4-Elektronen Transfer, also eine direkte Sauerstoffreduktion stattfindet, findet in kleinem Ausmaß parallel auch eine 2-Elektronen Reduktion statt, aufgrund von einwertiger Kupferspezies der nativen Passivschicht statt, welche bereits von F. King et al. [78] diskutiert wurde.

5.3. Elektrochemische Untersuchung von Kupferselenid (Cu₂Se)

Um den Reaktionsmechanismus des Kupferselenids zu untersuchen, wurden die zykelvoltammetrischen Messungen der Beschichtung sowohl an dem nanostrukturierten Titansubstrat als auch auf reinem Kupfer-Substrat untersucht.

5.3.1. RDE von Cu₂Se auf Kupfer

Die Untersuchungen der katalytischen Wirkung auf die Sauerstoffreduktion dient der Aufklärung der antibakteriellen Wirkung in der potentiellen Endanwendung als Beschichtungen auf Knochenimplantaten, daher spielt die Evaluierung des Reduktionspfades bei realitätsnahen Bedingungen eine bedeutsame Rolle. Nachdem die Herstellung der Nanostrukturierung jedoch ein sehr aufwändiger und zeitintensiver Prozess ist, wurde die Abscheidung zusätzlich auf Cu untersucht, um in erster Linie Aufschlüsse über die katalytische Wirkung von Cu₂Se zu erhalten.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu evaluieren, wurden verschiedene Messungen durchgeführt, welche unabhängig voneinander waren und jeweils eine neue Beschichtung hatten.

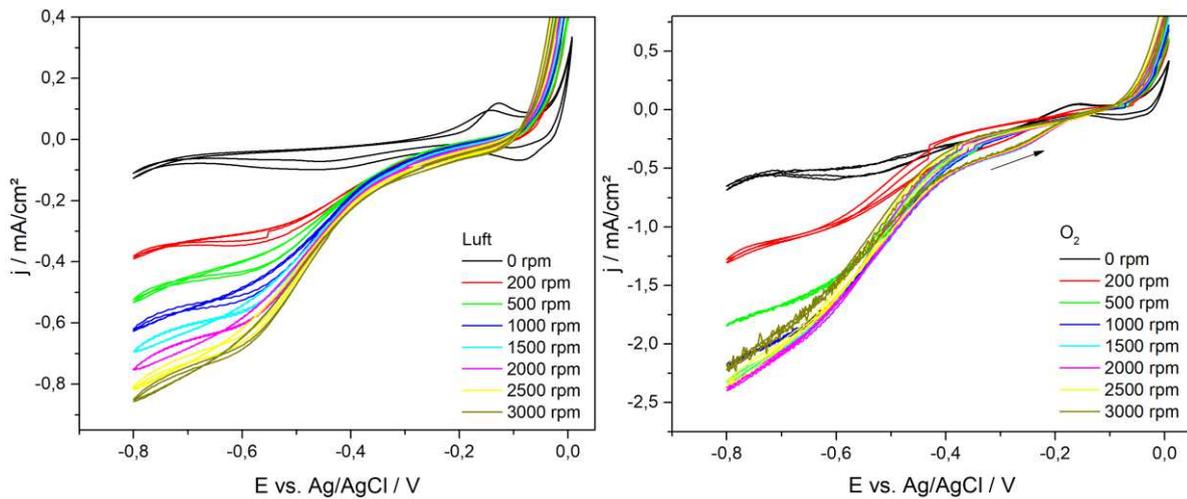


Abbildung 38 RDE Messungen von Cu_2Se auf Cu bei Luft und O_2 , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 1

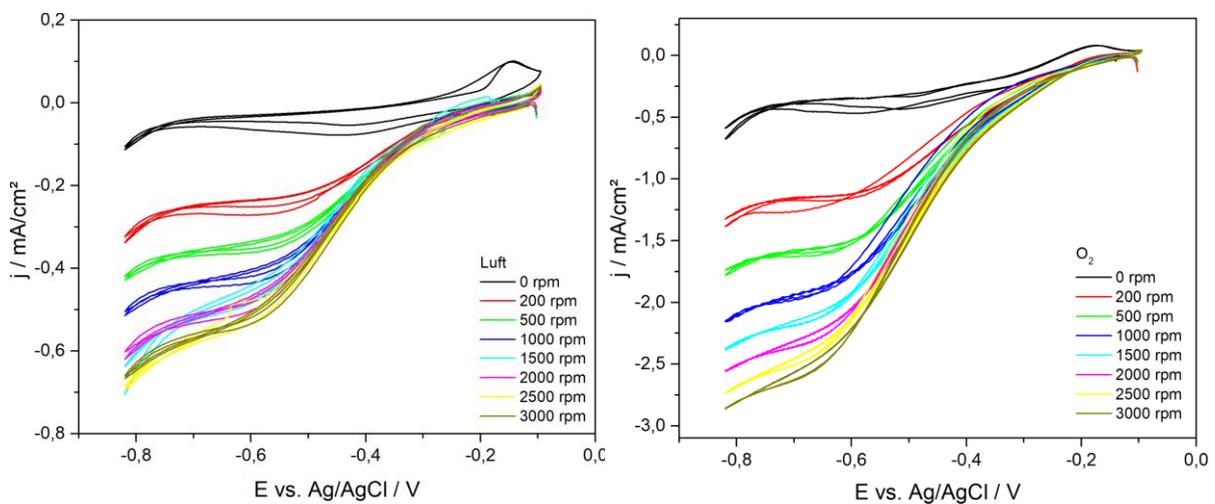


Abbildung 39 RDE Messungen von Cu_2Se auf Cu bei Luft und O_2 , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe

Die Absolutwerte des Stromflusses unterscheiden sich geringfügig zwischen den Messserien, im Allgemeinen ist zwischen Abbildung 38 und Abbildung 39 ein sehr ähnliches Verhalten des Stromverlaufes beobachtbar. In allen Messserien ist bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten ein kontinuierlicher Anstieg des Grenzstromes zu erkennen. Da bei diesen Messungen die Gegenelektrode nicht abgetrennt wurde, kann ein Rückkopplungseffekt nicht ausgeschlossen werden.

Bei genauerer Betrachtung tritt bei Messreihe 1 von Cu_2Se auf Cu bei O_2 -Atmosphäre (Abbildung 38) bei höheren Drehzahlen (ab 1500 rpm) im anodischen Bereich der Messung im Bereich von -0,23 V bis -0,37 V ein zweiter Diffusionsgrenzstrom auf. Die Grenzströme bei 2000 rpm wurden in Abbildung 40 durch eine schwarz-strichlierte Linie gekennzeichnet, die Pfeile geben den Messverlauf an.

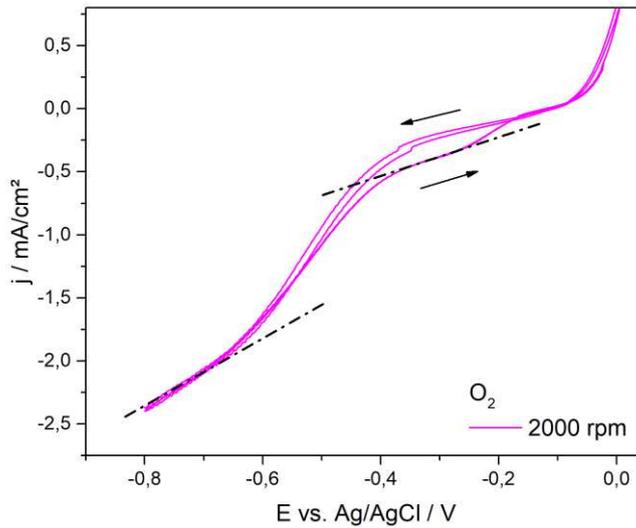


Abbildung 40 Ausschnitt aus der RDE Messung von Cu_2Se auf Cu bei O_2 mit 2000 rpm, Messreihe 1 (Abbildung 38)

Das Plateau tritt im anodischen Ast der Messkurve auf. Die Kupferselenid-Beschichtungen korrodieren normalerweise erst bei höheren Potentialen [73, 84, 85], weshalb dies als unwahrscheinlich gilt. In Anbetracht dessen, dass zuvor eine Dissoziation der Beschichtung vorliegt, da sich ab $-0,6 \text{ V}$ H_2Se bildet (Kapitel 3.4.1, RRDE Messungen in Abbildung 55), wäre es möglich, dass sich Kupferhydroxide bilden. Eine andere Erklärung wäre, wenn das Cu_2Se porös abgeschieden wurde, sodass O_2 zur Elektrode diffundieren kann und sich Cu_2O ausbildet. Die Tatsache, dass sich das Plateau an gleicher Stelle wie bei reinem Kupfer (Abbildung 34) befindet, spricht für diesen Aspekt.

Abgesehen vom Kurvenverlauf zeigt die gemessene Stromdichte des Diffusionsgrenzstroms bereits wertvolle Information über die stattfindende ORR.

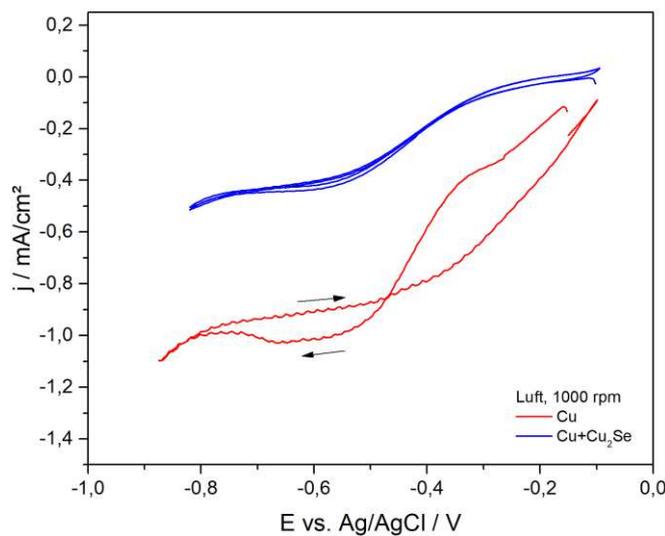


Abbildung 41 Vergleich der RDE-Messung von Cu und $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{Se}$ bei Luft, 1000 rpm

Vergleicht man die von $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{Se}$ erhaltenen Messdaten (Abbildung 39) direkt mit den Messdaten der Kupfer Messung (Abbildung 31) bei gleicher Atmosphäre und Drehzahl, so ist

erkennbar, dass sich der Stromfluss bei der Cu_2Se Beschichtung halbiert hat. Dies ist ein starkes Indiz für den 2-Elektronenmechanismus, da bei halber Stromdichte nur halb so viele Elektronen übertragen werden. Exemplarisch wurde in Abbildung 41 der Vergleich für die Rotationsgeschwindigkeit 1000 rpm dargestellt.

5.3.2. RDE von Cu_2Se auf Kupfer mit Abtrennung der Gegenelektrode

Um eine Rückkoppelung mit gebildetem Sauerstoff an der Gegenelektrode auszuschließen, wurde in weiterer Folge analog zu Abschnitt 5.2.2 die Gegenelektrode mittels Fritte vom Elektrolyten abgetrennt.

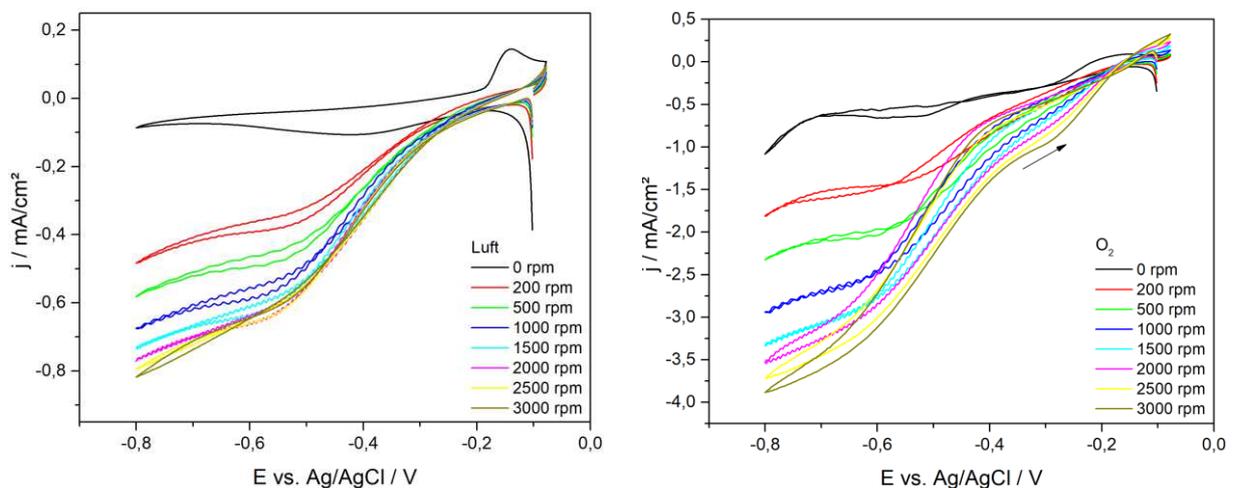


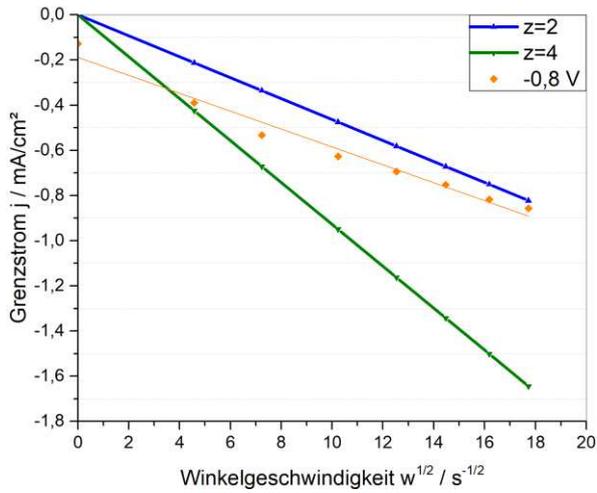
Abbildung 42 RDE Messung von $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{Se}$ bei Luft- und O_2 -Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s

Durch Abtrennung der Gegenelektrode konnte keine Stabilisierung des Diffusionsgrenzstroms erreicht werden (Abbildung 42). In weiterer Folge wurde eine dichtere Fritte verwendet, der Signalverlauf blieb jedoch unbeeinflusst. Daher kann eine Rückkopplung mit der Gegenelektrode ausgeschlossen werden. Dem ansteigenden Grenzstrom muss daher eine Reaktion an der Arbeitselektrode durch die Kupferselenidbeschichtung zu Grunde liegen. Es wird angenommen, dass dies auf die Bildung von H_2Se rückzuführen ist, welches sich bei Potentialen ab -0,6 V bildet.

Erneut kann zusätzlich zum Diffusionsgrenzstrom eine Oxidation unter O_2 -Atmosphäre bei etwa -0,3 V identifiziert werden.

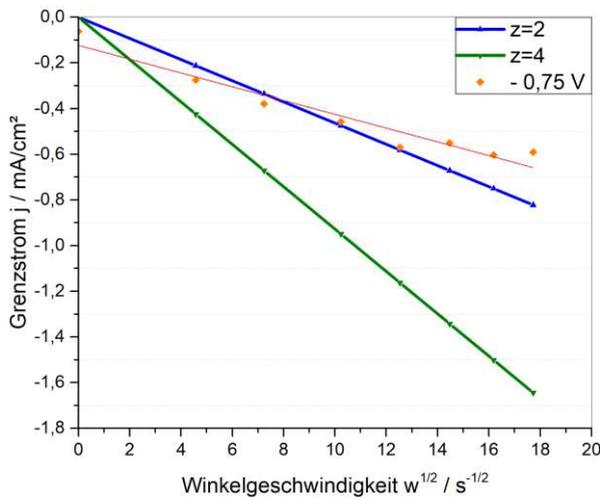
5.3.3. Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots

Mit den gewonnenen Daten der RDE-Messungen wurde eine Levich-Analyse (Abbildung 43-Abbildung 45) durchgeführt. Der ähnliche Stromverlauf beider Messreihen spiegelt sich auch in der Auswertung des Levich-Plots wider. Alle Messserien ergeben einen Elektronenübergang von kleiner 2.



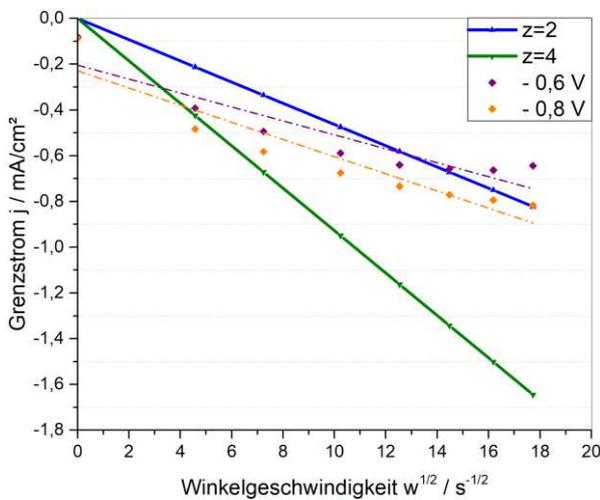
	Steigung	z
z=2	0,0464	2,00
z=4	0,0928	4,00
alle Werte		
-0,8 V	0,0396	1,71

Abbildung 43 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu₂Se bei Luftatmosphäre, Messreihe 1



	Steigung	z
z=2	0,0464	2,00
z=4	0,0928	4,00
alle Werte		
-0,75 V	0,0302	1,30
Ohne 3000 rpm		
-0,75 V	0,0330	1,42
Ohne 2000, 2500, 3000 rpm		
-0,75 V	0,0392	1,69

Abbildung 44 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu₂Se bei Luftatmosphäre, Messreihe 2



	Steigung	z
z=2	0,0464	2,00
z=4	0,0928	4,00
-0,6 V		
-0,6 V	0,0305	1,32
-0,8 V		
-0,8 V	0,0375	1,62

Abbildung 45 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu₂Se bei Luftatmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode

Für die Auswertung wurden jeweils die Messreihen bei Luftatmosphäre herangezogen. Bei genauerer Betrachtung sieht man bei der Messreihe 2 in Abbildung 39, dass sich bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten die Signale teilweise überlappen, was sich in einer schlechteren Korrelation im Levich-Plot widerspiegelt. Durch eine schrittweise Elimination der Datenpunkte mit höherer Fehlerwahrscheinlichkeit (hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten) kann der z-Wert in nahezu exakte Übereinstimmung mit Messreihe 1 gebracht werden.

In Anbetracht der Messdaten kann daher angenommen werden, dass es sich bei der ORR an Cu_2Se um eine indirekte Sauerstoffreduktion handelt, bei der Wasserstoffperoxid generiert wird. Einerseits wird dies durch die ermittelten z-Werte deutlich, andererseits kann dies auch graphisch aus den Zyklovoltammogrammen im direkten Vergleich zu Cu abgelesen werden (Abbildung 41).

5.3.4. RDE von Cu_2Se auf TiO_2 -Nanoröhrchen

Nachdem der Reaktionsmechanismus für die Applikation als antibakterielle Beschichtung eines Knochenimplantats relevant ist, ist es erforderlich die Reaktion des Cu_2Se auf dem eigentlichen Substrat, der nanostrukturierten Titanlegierung zu untersuchen. Nachfolgend ist ein Ausschnitt der Ergebnisse in Abbildung 46 und Abbildung 47 dargestellt.

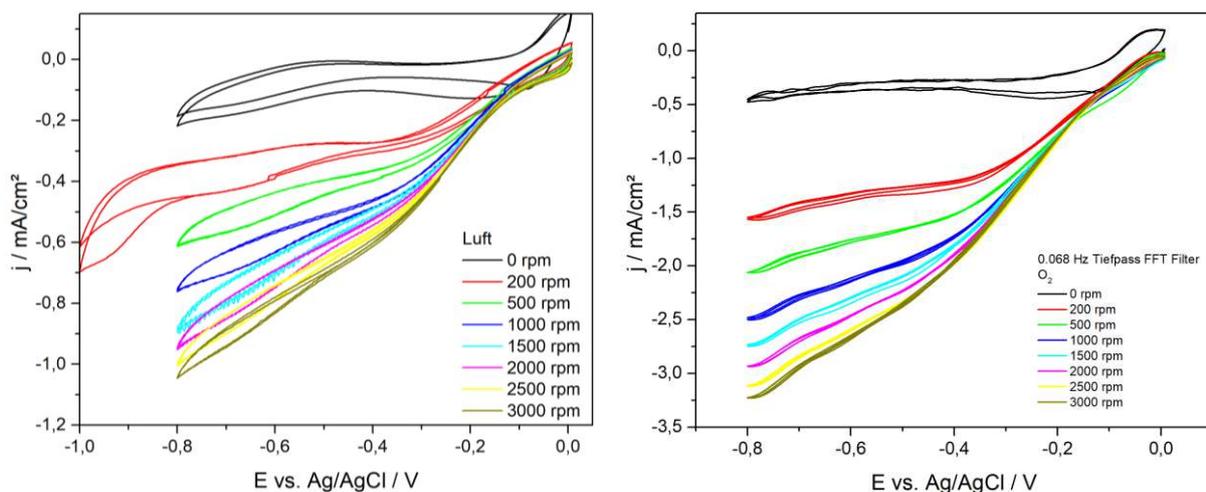


Abbildung 46 RDE Messungen von Cu_2Se auf pTNT bei Luft und O_2 , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 1, Messung bei O_2 mit FFT Tiefpass-Filter (0,068 Hz)

Nachdem die Messungen bei O_2 -Atmosphäre der Messreihe 1 (Abbildung 46) Rauschen aufweist, welches sich kontraproduktiv auf die Übersichtlichkeit auswirkt, wurde eine Glättung der Kurve vorgenommen. Dafür wurde der FFT-Filter mit Tiefpass bei 0,068 Hz angewandt.

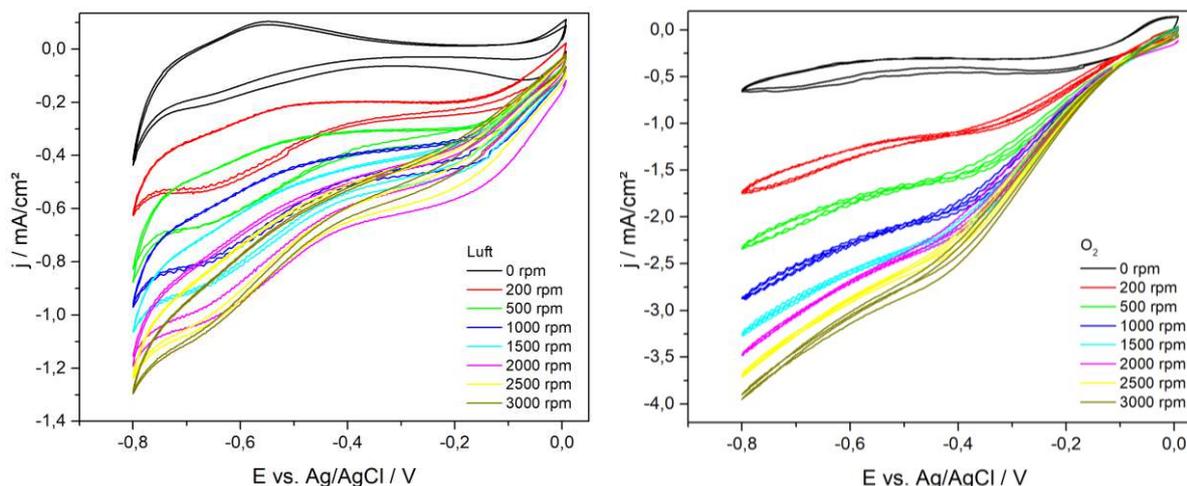


Abbildung 47 RDE Messungen von Cu_2Se auf pTNT bei Luft und O_2 , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 2

Augenscheinlich ist der merklich höhere kapazitive Stromanteil im Vergleich zur Messung $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{Se}$. Dies kann durch die Nanostrukturierung erklärt werden. Titandioxid ist ein Halbleiter, und besitzt daher eine gewisse Leitfähigkeit. Mit steigender Länge der Nanoröhrchen erhöht sich somit die Oberfläche und erhöht damit den kapazitiven Stromanteil. Die Nanostrukturierung hat somit einen großen Einfluss auf das RDE-Signal und auch auf die Wiederholbarkeit der Messungen, da fortschreitende negative Polarisierung das TiO_2 reduziert und somit den strukturellen Haftvermittler fürs Kupferselenid abbaut. Die Messungen von Cu_2Se auf reinem Cu-Substrat erweisen sich als deutlich robuster.

Nicht nur der kapazitive Strom zeigt Unregelmäßigkeiten, auch die Signalform lässt darauf schließen. Wenn man den Kurvenverlauf aus Abbildung 46 beim Umkehrpotential $-0,8\text{ V}$ betrachtet (Luftatmosphäre), so sieht man, dass der Diffusionsgrenzstrom erreicht wird und dann der Rücklauf eintritt. Bei der zweiten Messreihe (Abbildung 47) ist das Plateau des Diffusionsgrenzstromes jedoch nur recht kurz, bevor das Signal rasch ansteigt und auf eine H_2 -Entwicklung schließen lässt. Eine gleichzeitige Bildung von H_2Se wäre ebenfalls möglich. Bei der ersten Messreihe ist das erst viel später, bei -1 V der Fall (siehe roten Verlauf, 200 rpm). Vermutet wird, dass dieser Umstand der abgeschiedenen Cu_2Se Menge zuzuschreiben ist. Bei nur geringer Schichtdicke des Kupferselenids tritt frühzeitig eine Gasentwicklung bzw. TiO_2 -Reduktion ein, die Reaktivität des Substrates (siehe Abbildung 24) wird nur wenig gehemmt. Bei größeren Abscheidungsmengen können die Nanoröhrchen und dessen Eigenschaften besser maskiert und die Reduktion zu Ti(III) somit unterdrückt werden. Die Abscheidungsmenge hängt jedoch wiederum von der Nanostrukturierung ab, die Güte dessen beeinflussen die Abscheideparameter und Haftung der Beschichtung. Insgesamt präsentiert sich die Probenvorbereitung, insbesondere die Anodisierung der Probe, als empfindlich. Um robuste und stabile Zyklovoltammogramme zu erhalten, ist eine einheitliche und saubere Präparation essentiell.

Bei den Messungen in O₂-Atmosphäre sowie bei jenen bei höherer Drehzahl an Luft ist augenfällig, dass kein stabiler Diffusionsgrenzstrom erreicht wurde, da der Stromfluss stetig ansteigt. In Anbetracht der Messungen des reinen Cu und Cu+Cu₂Se mit und ohne Fritte kann dies auf zwei Ursachen rückgeführt werden. Einerseits bildet sich Sauerstoff an der Gegenelektrode, wodurch stets die O₂-Konzentration im Elektrolyten verändert wird. Andererseits wird der Umstand der Bildung von H₂Se an der Arbeitselektrode zugeschrieben. In Anbetracht von Abbildung 42 bei der auch bei O₂-Sättigung der Diffusionsgrenzstrom weiter ansteigt, ist letztere Möglichkeit deutlich wahrscheinlicher und ausschlaggebend.

Analog zu Messungen an beschichteten Kupferproben (Abbildung 40) tritt auch bei den vorliegenden Messreihen (Abbildung 46-Abbildung 47) ein weiterer Diffusionsgrenzstrom auf. Dieses Mal ist dieser beim kathodischen Scan und sogar bei der Messung unter Luft-Atmosphäre detektierbar. Exemplarisch wurde von beiden Messreihen die Messung bei 1000 rpm nochmal dargestellt, die vermeintlichen Diffusionsgrenzströme wurden wieder schwarz-strichliert gekennzeichnet.

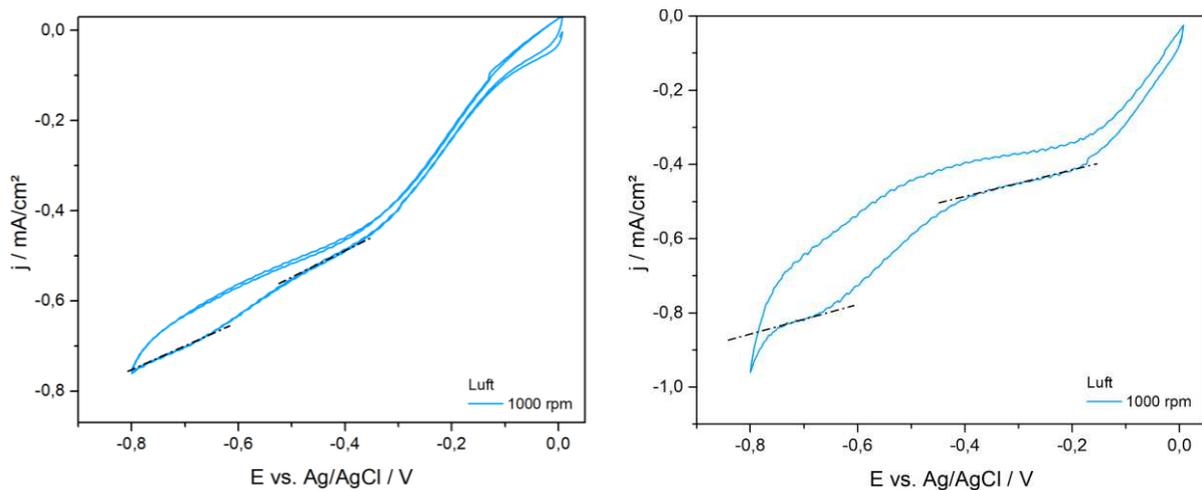


Abbildung 48 Ausschnitt aus der RDE Messung Cu₂Se auf pTNT bei Luft, 1000 rpm, Messreihe 1 links, Messreihe 2 rechts

Um Aufschluss darüber zu erhalten, wurde daher bei -0,4 V bzw. - 0,35 V eine weitere Levich-Auswertung (Abbildung 49 und Abbildung 50) durchgeführt.

5.3.5. Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots

Nachfolgend wurden für beide Messserien von pTNT+Cu₂Se sowohl die Diffusionsgrenzströme im Bereich von -0,75 V sowie im zweiten Bereich bei -0,35 V / -0,4 V ausgewertet.

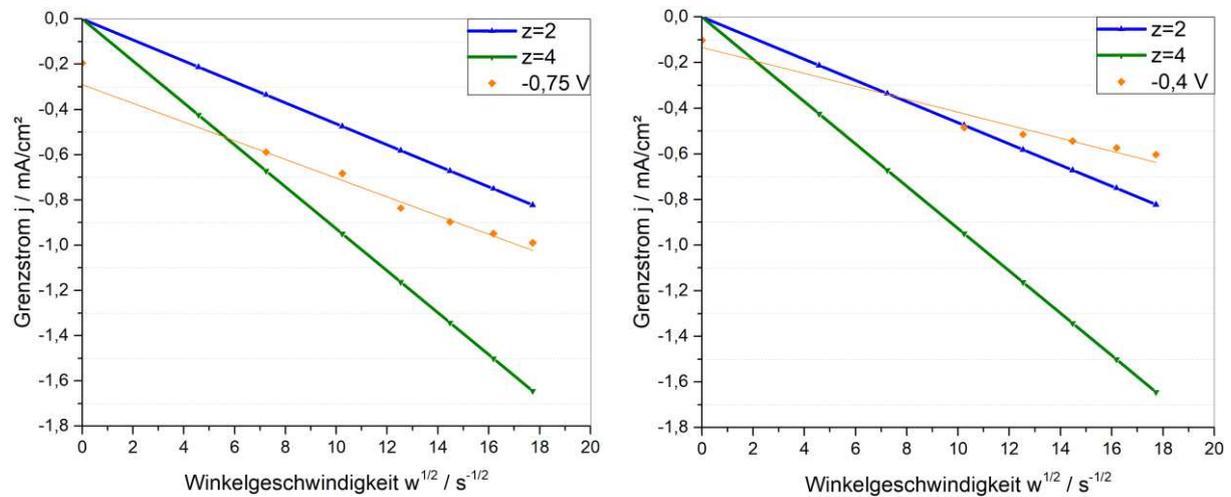


Abbildung 49 Levich-Plots von pTNT+Cu₂Se bei Luft, Messreihe 1

Beim ersten Levich-Plot musste der Datenpunkt von rpm=200 aus der Wertung herausgenommen werden, da dieser einen ungewöhnlich hohen Stromwert lieferte und somit als Ausreißer zu betrachten ist. Auch beim 2. Levich-Plot musste der Wert bei 200 rpm sowie 500 rpm entfernt werden, da bei den niedrigen Umdrehungen kaum eine Änderung in der Steigung wahrgenommen werden konnte.

In der Messreihe 2 konnten alle Datenpunkte zur Evaluierung herangezogen werden, wie folgend gezeigt ist.

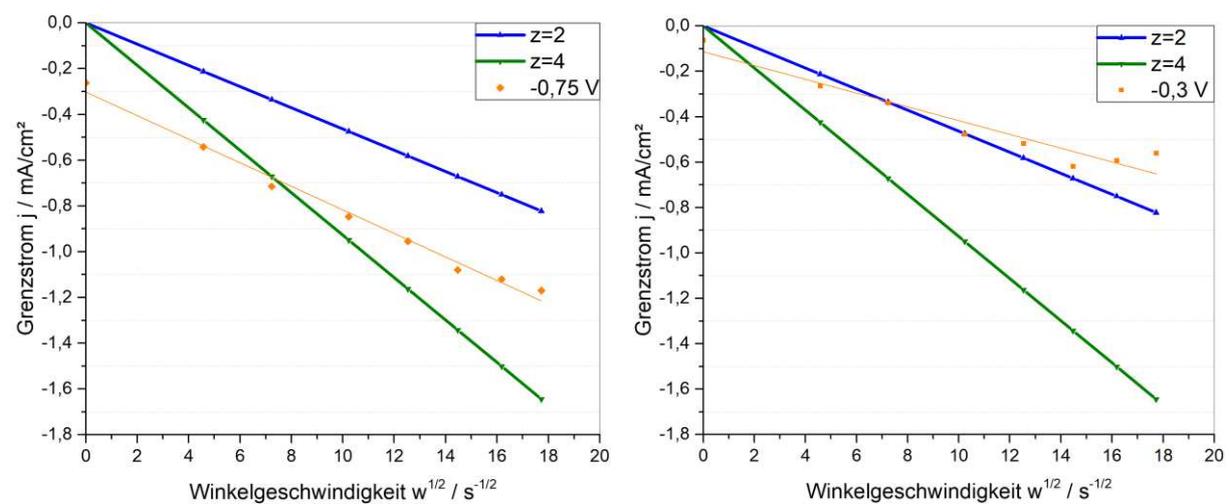


Abbildung 50 Levich-Plots von pTNT+Cu₂Se bei Luft, Messreihe 2

Tabelle 13 Ergebnisse des Levich-Plots für pTNT+Cu₂Se bei Luft, Messreihe 1 links, Messreihe 2 rechts

Messreihe 1	Steigung	z	Messreihe 2	Steigung	z
Diffusionsgrenzstrom 1			Diffusionsgrenzstrom 1		
-0,75 V	0,0453	1,95	-0,75 V	0,0515	2,22
Diffusionsgrenzstrom 2			Diffusionsgrenzstrom 2		
-0,4 V	0,0284	1,22	-0,3 V	0,0303	1,31

Obwohl der Signalverlauf beider Messserien Unterschiede aufweist, zeigt die Levich-Auswertung übereinstimmende Ergebnisse, welche in Tabelle 13 dargestellt sind.

Der schon bei Cu+Cu₂Se beobachtete 2-Elektronen-Übergang kann auch beim nanostrukturierten Ti6Al4V-Substrat beobachtet werden (z=1,95 bzw. z=2,22) und spricht für eine indirekte Sauerstoffreduktion, also einer H₂O₂ Entwicklung.

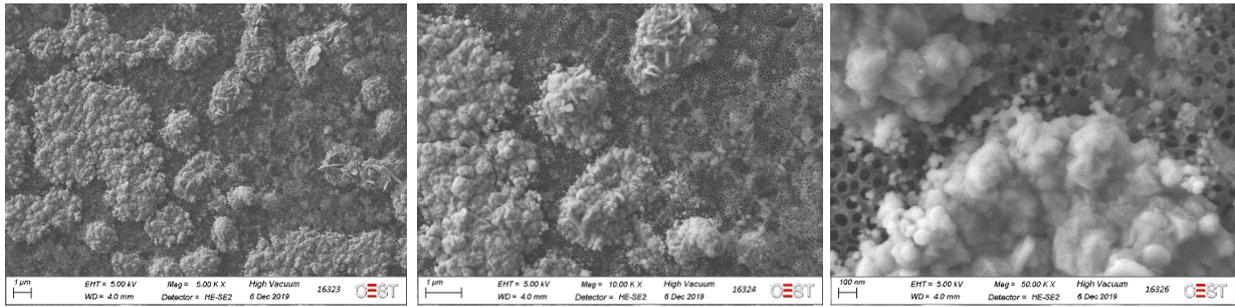
Der zweite charakteristische Bereich der pTNT+Cu₂Se Proben bei etwa -0,4 V zeigt hauptsächlich eine einwertige Reduktion. Aufgrund des vorliegenden Systems kommen dazu hauptsächlich die Kupferionen in Frage. Im Zuge der potentiostatischen Abscheidung wird nicht nur das gewünschte Cu₂Se gebildet, sondern es tritt auch Cu₃Se₂ auf. Somit liegen sowohl zweiwertige Kupferionen als auch einwertige Kupferionen vor; es sind somit zwei Reaktionen möglich. Einerseits könnte das Cu⁺ und andererseits das Cu²⁺ reduziert werden. Erstere Variante erscheint jedoch unwahrscheinlicher, da sich dabei elementares Cu bilden würde und dieses durch den charakteristischen, kupferfarbenen metallischen Glanz sichtbar wäre. Auch hinsichtlich des Potentials (Tabelle 10) ist die Reduktion von zweiwertigem Kupfer plausibler; Cu₂Se ist stabiler als CuSe. In Hinblick dessen wird angenommen, dass es sich um eine Reduktion von zweiwertigen Kupferionen handelt, wie nachfolgend in Gl. 28 dargestellt.



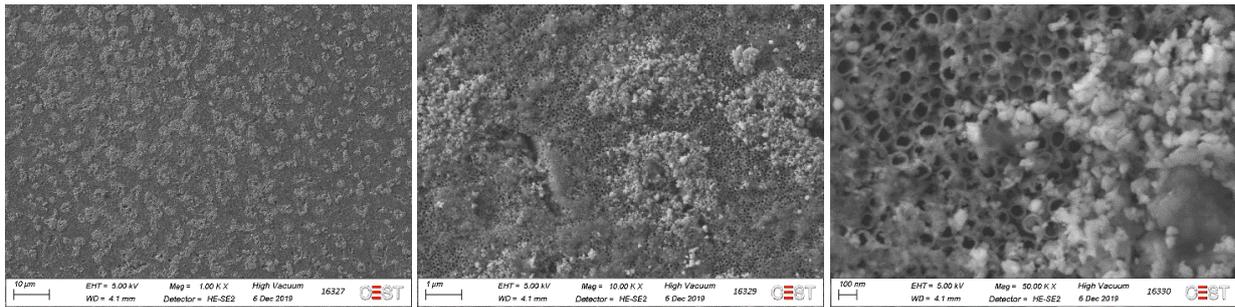
5.3.6. Evaluierung der Abscheidegüte mittels REM & EDX

Um die Güte der Abscheidung des Kupferselenids auf den Titanröhrchen zu bewerten, wurden REM Aufnahmen (Abbildung 51) angefertigt. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beurteilen zu können, wurden mehrere Proben mikroskopiert und diese mit den erhaltenen Zyklovoltammogrammen verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die Abscheidung nicht immer konsistent war und dies sich ebenfalls in den RDE-Messungen bemerkbar macht.

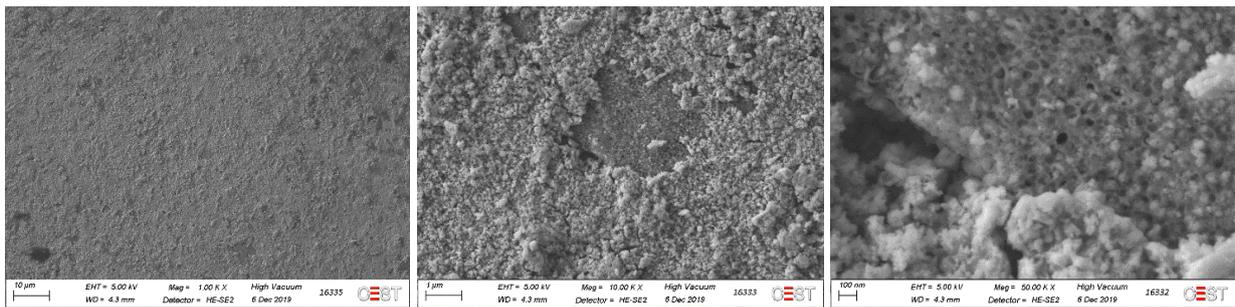
Probe 1 (5.000, 10.000, 50.000 – fache Vergrößerung)



Probe 2 (1.000, 10.000, 50.000 – fache Vergrößerung)



Probe 3 (1.000, 10.000, 50.000 – fache Vergrößerung)



Probe 4 (1.000, 10.000, 50.000 – fache Vergrößerung)

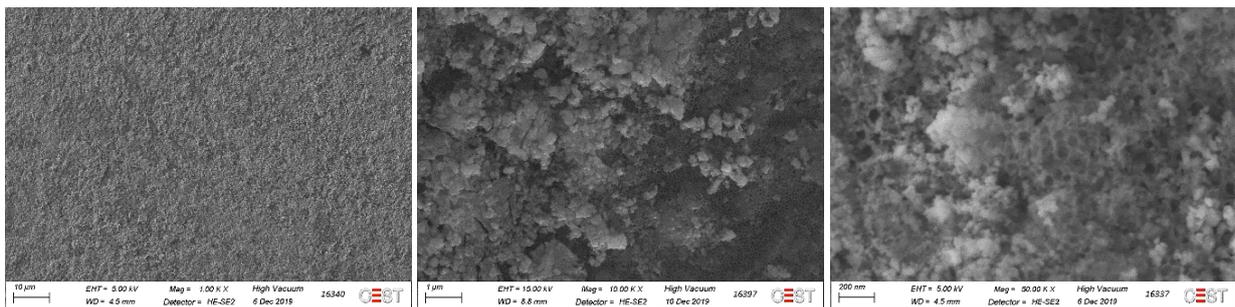


Abbildung 51 REM Aufnahmen nanostrukturierter Ti-Proben mit Cu_2Se in 1000x, 10.000x und 50.000x Vergrößerung

Anhand dieser Aufnahmen wird deutlich, dass keine gleichmäßige Abscheidung des Kupferselenids stattfindet. Probe 3 und 4 zeigen eine sehr ebene, gleichmäßige Beschichtung bei denen die TiO_2 -Nanoröhrchen kaum sichtbar sind. Bei Probe 1 und 2 hingegen wurde das Kupferselenid nur in einzelnen Teilbereichen inselartig abgeschieden. Es haben sich erhobene Agglomerate gebildet, welche auf den Nanoröhrchen aufliegen.

Die Qualität bzw. Quantität der Abscheidung zeigt sich auch in den vorhergehenden RDE Messungen. Jene Proben mit großflächiger Beschichtung zeigen charakteristische Signale (Probe 3 = Abbildung 46, Probe 4 = Abbildung 47), während bei jenen Proben bei denen nur eine inselförmige Abscheidung erfolgte, lediglich eine H₂-Entwicklung zu erkennen waren. In Anbetracht der Messungen der unbeschichteten Probe (Abbildung 24) ist dies nicht verwunderlich, bei einem verhältnismäßig großen Anteil freiliegender Nanoröhrchen dominiert die Wasserstoffentwicklung das Signal.

Eine Befüllung der Röhrchen scheint bei Probe 3 und 4 wahrscheinlich zu sein, bei Probe 1 und 2 können keine Aussagen getroffen werden. Um Klarheit zu schaffen, würden sich Messungen mithilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (FIB) anbieten, welche Querschnitte der Probe erzeugt und diese anschließend bildgebend darstellt.

Aufgrund der uneinheitlichen Abscheidungen wurde in weiterer Folge eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der die Parameter der Abscheidung variiert wurden, um bessere Ergebnisse zu erzielen. In Kapitel 5.7 wird näher darauf eingegangen.

Ergänzend zu den gezeigten REM Aufnahmen wurden ebenfalls EDX-Analysen durchgeführt. Für die Beschichtungen ist dabei vor allem relevant, in welchem Verhältnis das Cu und das Se zueinander liegen, um Rückschlüsse auf eine erfolgreiche Abscheidung ziehen zu können.

Tabelle 14 EDX Analysen von Cu und Se in at% der pTNT+Cu₂Se Proben aus Abbildung 51

Probe		Cu at%	Se at%	Verhältnis
1	Area	4,5	2	2,3:1
	Spot	-	-	
2	Area	15,7	9,3	1,7:1
	Spot	48,8	33,1	1,5:1
3	Area	16,6	7,2	2,3:1
	Spot	46,4	25,7	1,8:1
4	Area	12,7	5,5	2,3:1
	Spot	16,0	7,6	2,1:1

Durch die erhaltenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die elektrochemischen Abscheidungen erfolgreich verliefen und hauptsächlich das gewünschte einwertige Cu₂Se abgeschieden worden ist.

Bei Probe 2 ist zu vermuten, dass sich Cu₃Se₂, eine Mischung aus Cu₂Se und CuSe, abgeschieden hat, welche J. Sun im Zuge seiner Dissertation bereits mittels XRD Muster identifizieren konnte [7]. Normalerweise sollte sich bei einer Badtemperatur von < 80 °C lediglich das stabilere Cu₂Se abscheiden, geringe Kontaminationen können jedoch bereits zur Koabscheidung von Selen

und/oder Kupfer führen [73], was zur Umwandlung zu Cu_3Se_2 beiträgt. Zusätzlich kann während der kathodischen Polarisation das reduzierte, einwertige Kupfer sich entweder in Form von Cu_2Se stabilisieren oder zu elementarem Kupfer und zweiwertigem Kupfer disproportionieren.

Nachdem die REM-Aufnahmen nach den RDE Messungen durchgeführt wurden, wäre es möglich, dass auch bei den Proben 1, 3 und 4 anfänglich Anteile von CuSe vorlagen. Durch eine H_2Se -Entwicklung im Zuge der Messung würde ein Teil des Selens verloren gehen, weshalb sich das Verhältnis von Cu zu Se ändert. In Hinblick auf die gemessenen Daten und auf die nachfolgenden RRDE Analysen erscheint dies sogar sehr wahrscheinlich.

5.3.7. RRDE von Cu_2Se auf Kupfer

Für die Messungen mit RRDE in Budapest wurden die Proben nach der gleichen Methode präpariert wie für die RDE Messungen, lediglich der Probendurchmesser war nur halb so groß. Durch die Angabe in Stromdichte mA/cm^2 kann das Signal trotzdem vereinheitlicht und gut verglichen werden. Leider unterscheiden sich die an der Scheibe aufgenommenen Zyklovoltammogramme deutlich von den RDE-Messungen, was laut Theorie nicht so sein sollte. Weder bei der Messung unter Luft-als auch O_2 -Atmosphäre konnte der Grenzstrom erreicht werden. Aufgrund dessen wird vermutet, dass der Ohm'sche Widerstand zu hoch war.

Ein sogenannter IR-Drop ist auf den Widerstand der Elektrolytlösung zurückzuführen und stellt das Potential dar, welches benötigt wird, um Ionen durch die Flüssigkeiten zu transportieren. Häufig ist jedoch nicht die Leitfähigkeit des Elektrolyten ausschlaggebend, sondern die Position der Referenzelektrode zur Arbeitselektrode. Im Idealfall wird die RE mithilfe einer Luggin-Kapillare so nahe wie möglich an die WE gebracht. Durch den Ohm'schen Spannungsabfall werden die Ergebnisse verfälscht, da bei der zyklischen Voltammetrie das Peak-Potential verschoben wird, sich die Stromgrößen verringern und der Abstand zwischen Peaks vergrößert wird [48]. Daher ist es nicht verwunderlich, dass der Diffusionsgrenzstrom nicht auftritt, in diesem Falle hätten negativere Potentials gewählt werden müssen.

Nachdem die Zyklovoltammogramme des Pt-Rings jedoch unauffällig waren, wäre es auch möglich, dass ein Kontaktproblem zwischen Arbeitselektrode und Potentiostat, welche mit einer Sprungfeder verbunden sind, zu den verfälschten Daten führte. Dafür spräche auch der Umstand, dass bei den RRDE Messungen die Stromdichte erreicht wurde bzw. sogar überstieg, die bei den RDE Messungen im Grenzstrom-Bereich auftraten (im Vergleich mit 1000 rpm). Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Analyse der Zyklovoltammogramme des Pt-Rings (unter Vorbehalt) möglich ist.

Wie bereits erwähnt, zeigt die Form Messungen der Cu+Cu₂Se Disc nur wenig Ähnlichkeit mit den RDE Messungen aus Abbildung 38 und Abbildung 39, es wurden jedoch höhere Stromdichten gemessen.

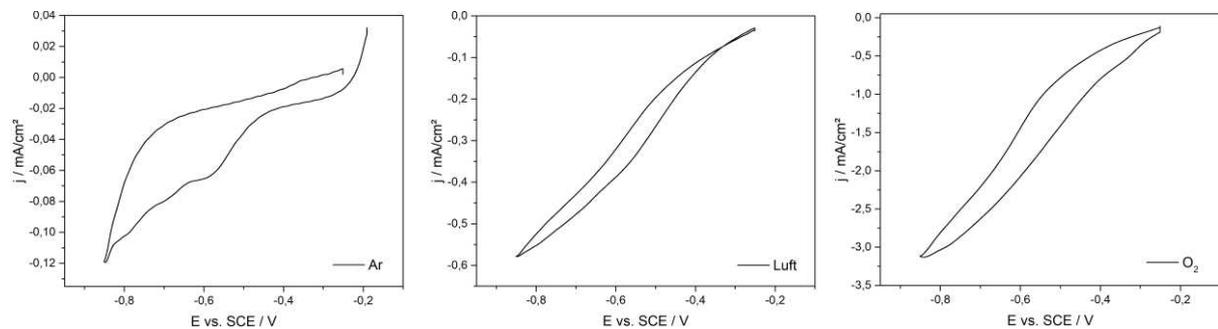


Abbildung 52 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Cu+Cu₂Se bei Ar (links), Air (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

Auffallend ist das Signal bei Ar-Atmosphäre, welches bei -0,6 V ein Plateau zeigt und auch nachfolgend kleine Schultern aufweist. Bei den Messungen bei Luft und O₂-Atmosphäre ist zwar auch eine Steigungsänderung im Bereich -0,5 V bis -0,6 V erkennbar, welche auf die Generierung von H₂Se deuten könnte, der erwartete Diffusionsgrenzstrom tritt jedoch nicht auf.

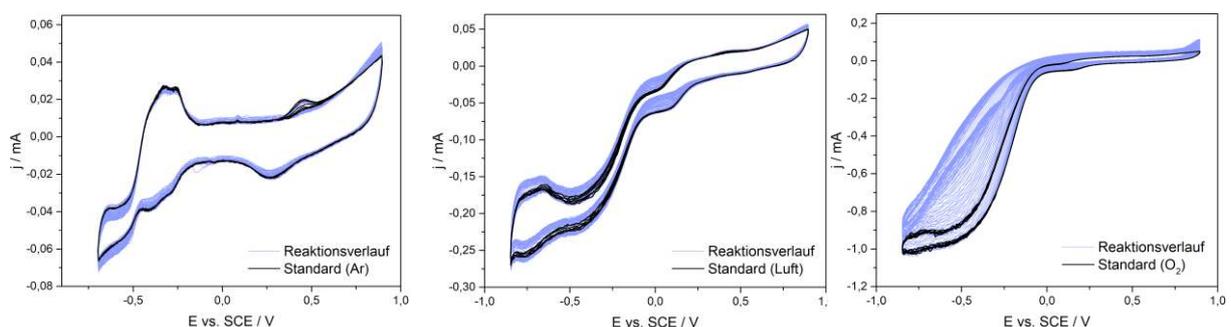


Abbildung 53 RRDE Messung des Pt-Rings (Cu+Cu₂Se-disc) bei Ar (links), Air (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Bei den Zyklovoltammogrammen des Platin-Rings ist ersichtlich, dass sich die Form des Signals im Vergleich zur Messung der TiO₂-Nanoröhrchen (Abbildung 28) deutlich verändert hat. Bei der Ar-Atmosphäre ist neben der reversiblen Redox-Reaktion von Cu (0,25 V bzw. 0,4 V) auch eine Verzerrung des linken Signal-Astes zu größeren Stromwerten beobachtbar.

Bei Luft-Atmosphäre hat das Zyklovoltammogramm generell die Standardform, das Plateau bei 0 V sticht jedoch heraus. Dies deutet auf eine Adsorption von einwertigem Cu am Pt-Ring hin. Das Plateau bei 0 V ist auch bei der O₂-Messung ersichtlich.

Nachdem schon zu Beginn der Messungen die Zyklovoltammogramme des Pt-Rings von denen der RRDE-Messung der Titanoxid-Nanostrukturierung abweichen, ist davon auszugehen, dass noch während der Sättigung der Elektrolytlösung mit Sauerstoff bereits ein Teil der Cu₂Se-Beschichtung in Lösung ging und anschließend an der Platinoberfläche adsorbierte. Zudem wird bereits bei der Messung unter Ar-Atmosphäre ein Anstieg des Stromflusses im positiven

Potentialbereich registriert, was auf eine Oxidation ohne Beteiligung von O_2 deutet. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Beschichtung teilweise auflöst.

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, erweist sich die Identifikation von Wasserstoffperoxid als schwierig. Während im negativen Potentialbereich der Shielding-Effekt auftritt, ist im positiven Potentialbereich eine Oxidation vorhanden. Ob es sich hierbei jedoch um das H_2O_2 oder H_2Se handelt bzw. ob beides vorliegt, ist anhand der vorhandenen Daten nicht eruierbar.

5.3.8. RRDE von Cu_2Se auf TiO_2 -Nanoröhrchen

Die Messungen an der Scheibe von Cu_2Se auf der nanostrukturierten Titanlegierung zeigen kaum Unterschiede zu den Messungen von Cu_2Se auf Kupfer. Die Signalform zeigt nicht die von den Ergebnissen der RDE erwarteten Charakteristika, die Stromstärken stimmen jedoch recht gut mit denen überein, welche an der RDE detektiert wurden (Abbildung 46 und Abbildung 47). Es wird ein Kontaktproblem zwischen Arbeitselektrode und Potentiostat vermutet. Auch hier ist die H_2Se Entwicklung bei der Ar-Messung durch ein Plateau bei $-0,6$ V erkennbar (Abbildung 53), es werden jedoch deutlich größere Mengen freigesetzt, wie an der Oxidation am Pt-Ring ersichtlich ist.

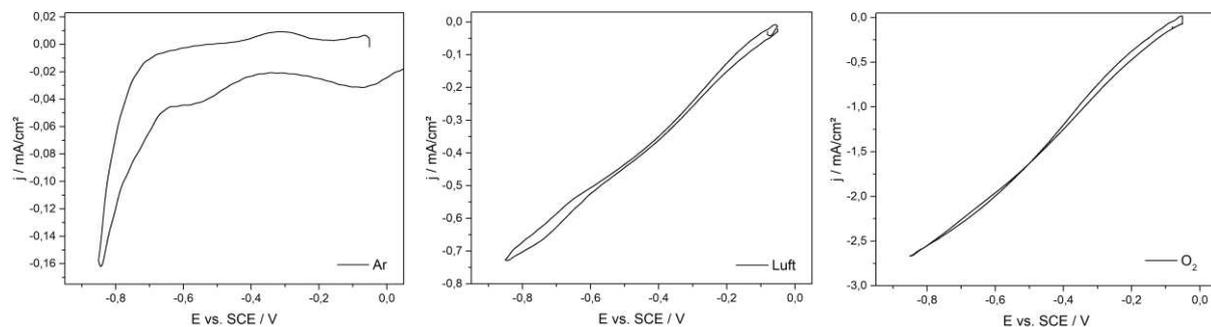


Abbildung 54 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe pTNT+ Cu_2Se bei Ar (links), Air (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

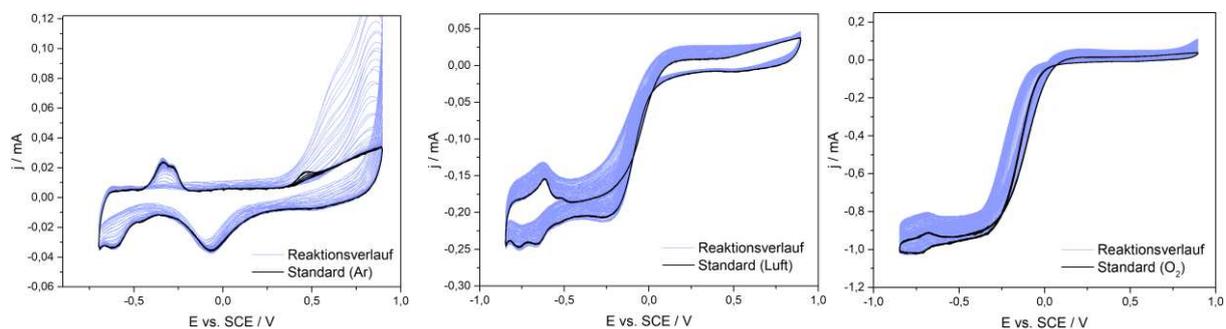


Abbildung 55 RRDE Messung des Pt-Rings (pTNT+ Cu_2Se -disc) bei Ar (links), Air (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Durch die starke Bildung von H_2Se , welche im Potentialbereich der Scheibe von $-0,5$ V bis $-0,85$ V besonders ausgeprägt ist, werden vermutlich auch einige Adsorptionsplätze am Pt-Ring belegt, was dadurch gekennzeichnet ist, dass der Doppelpick bei $-0,3$ V und die Schulter bei $-0,6$ V verschwinden.

Wie erwartet, treten sowohl bei der Luft- als auch O₂-Messung wieder Shielding-Effekte auf. Der Anstieg des Stromflusses bei 0,25 V bei Luftatmosphäre beträgt 20 µA, bei O₂-Atmosphäre konnte am gleichen Potential eine Erhöhung von 42 µA registriert werden. Im Vergleich dazu ist bei der H₂O₂ Referenz (Abbildung 22 und Abbildung 22) bei 0,25 V kaum eine Veränderung des Stromflusses beobachtbar. In den charakteristischen Bereichen ab 0,5 V bzw. 0,6 V ist jedoch ebenfalls ein Anstieg der Stromdichte vorhanden, weshalb eine Oxidation von Wasserstoffperoxid ebenfalls vorliegen kann.

5.3.9. Oberflächenanalyse mittels REM & EDX

Dass die fehlenden Charakteristika in den Zyklovoltammogramme der Arbeitselektrode auf Probleme im Messaufbau zurückzuführen sind, zeigen auch die REM-Aufnahmen der gemessenen Proben. Die Abscheidungen zeigen keine auffälligen Veränderungen.

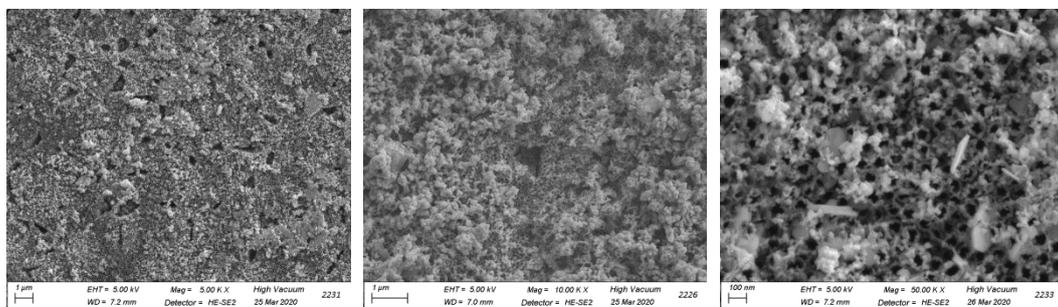
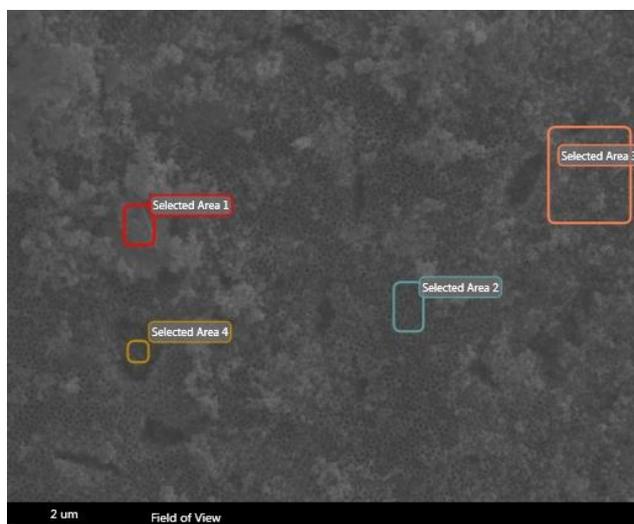


Abbildung 56 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen pTNT+Cu₂Se Probe bei Vergrößerungen 5.000x, 10.000x u. 50.000x

Die EDX Analysen zeigen, sich das Verhältnis von Cu zu Se auf 3:1 verschoben hat. Dies ist im Einklang mit den beobachteten Messung (Abbildung 54 und Abbildung 55) in denen eine Steigungsänderung bei -0,6 V und eine starke Oxidation am Pt-Ring insbesondere unter Ar-Atmosphäre stattfindet. Durch die Entwicklung von H₂Se wird Selen aufgelöst. Es ist somit nicht verwunderlich, dass sich die Relation von Cu zu Se hierdurch verschiebt.



Element	Atomic %
Area 1	
O K	38,8
Cu L	26,4
Se L	9,5
Ti K	25,3
Area 2	
Cu L	6
Se L	1,9
Area 3	
Cu L	10,6
Se L	3,9
Area 4	
Cu L	12,2
Se L	4,9

Abbildung 57 EDX Analyse der RRDE gemessenen pTNT+Cu₂Se Probe

5.4. Elektrochemische Untersuchung von Silber

Ebenso wie beim Kupfer wurde vor der Untersuchung der Ag_2Se -Beschichtung das reine Metall mittels RDE und RRDE gemessen. Während die antibakterielle Wirkung der Reinelemente auf der Freisetzung von Korrosionsprodukten und dessen Interaktion mit Zellgewebe beruht (Kapitel 1.3.2 und 1.3.3), erhofft man sich für die Selenverbindungen eine zytotoxische Wirkung durch Bildung von H_2O_2 . Dies soll anhand der elektrochemischen Untersuchungen eruiert werden.

5.4.1. RDE

Die durchgeführten RDE-Messungen an der reinen Silberelektrode (Abbildung 58) zeigen einheitliche Charakteristika in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit. Wie bereits bei Kupfer zu beobachten war, ist eine direkte Korrelation der Stromdichte mit der Sauerstoffkonzentration vorhanden.

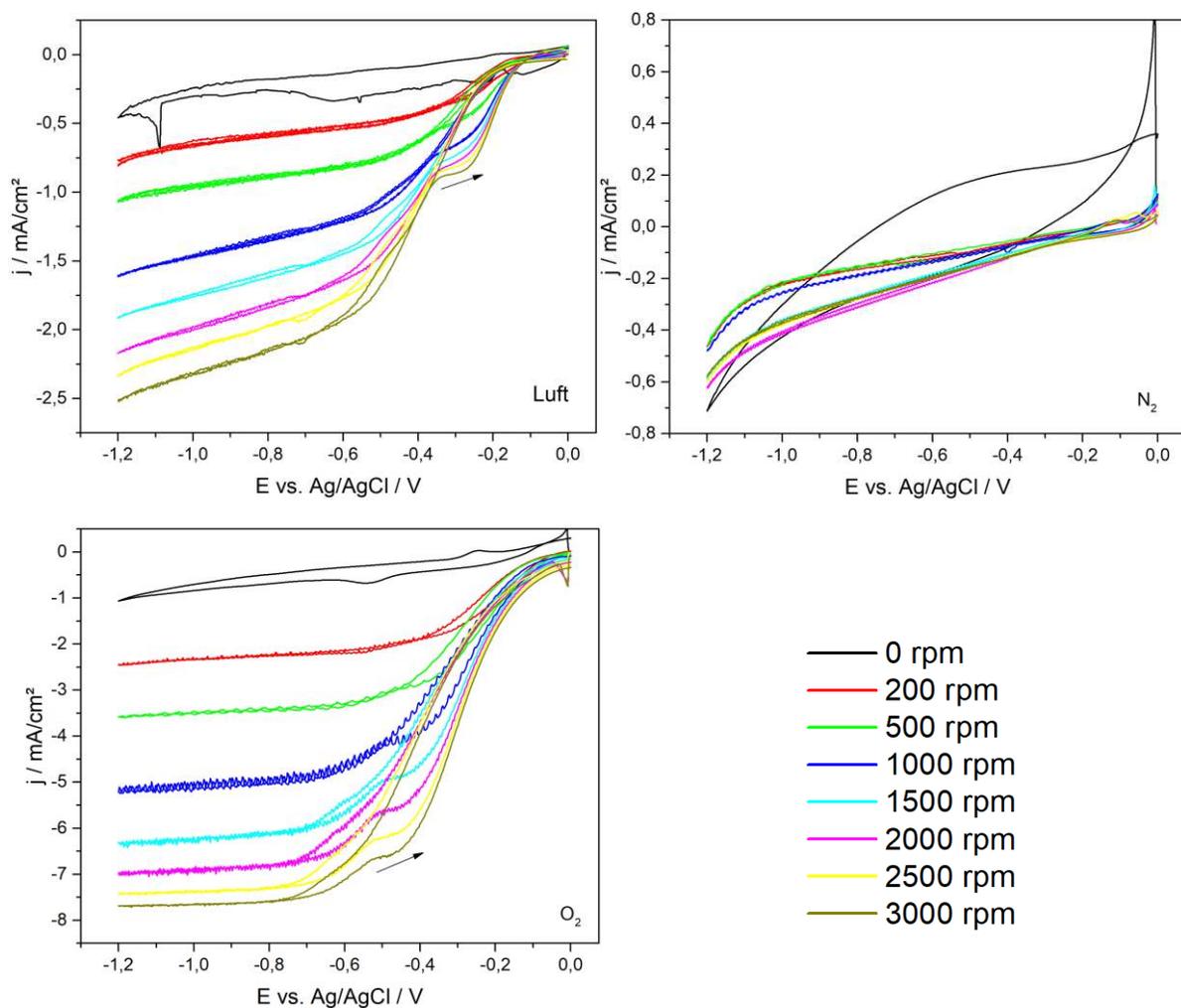


Abbildung 58 RDE Messungen von Ag-Substrat bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s

Sowohl bei der Messung unter Luft- als auch unter O₂-Atmosphäre ist der Diffusionsgrenzstrom gut erkennbar. Der weitere Anstieg des Plateaus bei der Luft-Messung ist durch eine O₂-Bildung an der Gegenelektrode erklärbar, wodurch keine stationären Konzentrationsbedingungen erhalten werden konnten. Messungen mit abgetrennter Gegenelektrode wurden ebenfalls durchgeführt und sind im nächsten Abschnitt (5.4.2) erläutert.

Auffällig ist, dass nach dem erwarteten Grenzstrom ein weiterer Grenzstrom in positiver Scanrichtung erkennbar ist. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Richtung des Messverlaufs durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

Analog zu den Kupfer-Analysen werden nachfolgend Tabellen angeführt, die die Potentiale beim Wechsel der Oxidationsstufen angeben, um mögliche Reaktionen zu identifizieren. Die Werte beruhen dabei auf den Daten der elektrochemischen Standardreihe.

Tabelle 15 Redoxpotentiale von Silber und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [86]

von / nach	Ag	Ag⁺	Ag²⁺	AgO⁺
Ox. Stufe	(0)	(1)	(2)	(3)
Ag	0	0,799	1,39	1,63
Ag⁺	0,799	0	1,98	2,04
Ag²⁺	1,39	1,98	0	2,1
AgO⁺	1,626	2,04	2,1	0

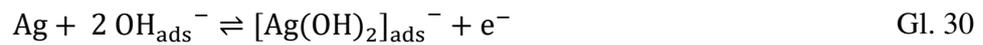
Tabelle 16 Redoxpotentiale von Silber und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 14; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [86]

von / nach	Ag	AgOH	AgO	Ag₂O₃
Ox. Stufe	(0)	(1)	(2)	(3)
Ag	0	0,342	0,473	0,611
AgOH	0,342	0	0,604	0,746
AgO	0,473	0,604	0	0,887
Ag₂O₃	0,611	0,746	0,887	0

Aufgrund des eingesetzten Elektrolyten (0,9 % NaCl) ist neben der Oxidbildung auch die Bildung von Silberchlorid relevant, welche in Gl. 29 dargestellt ist. Das Potential bezieht sich dabei auf die Standard-Wasserstoffelektrode bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0 und Ionenaktivitäten 1 mol/L [86].



Betrachtet man lediglich die Potentiale der Reaktionen und das gemessene Plateau bei etwa -0,3 V bzw. -0,45 V so erscheint die Bildung von AgCl am plausibelsten, jedoch wird hierbei die Adsorption einzelner Ionen nicht beachtet. Mittels zyklischer Voltammetrie von Ag in alkalischen Bedingungen konnten Abd et. El Rehim et al. [87] einen anodischen Peak bei etwa 100 mV vs. SHE beobachten, welcher mit der Ausbildung eines löslichen Komplexes $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ assoziiert wird.



Weitere Untersuchungen [88-90] zeigen, dass sich die Bildung einer Ag-OH Monoschicht aus zwei Schritten zusammensetzt: der Adsorption von OH^- Ionen und der Phasentransformation zur Monoschicht. Durch XPS Messungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) konnte gezeigt werden, dass OH^- Ionen an der Oberfläche sogar bei negativen Potentialen mit Ladungstransfer adsorbieren. Ebenfalls konnte dadurch beschrieben werden, dass die Konzentration von Cl^- an der Ag-Oberfläche mit steigendem pH abnimmt. Dies führt zum Rückschluss, dass die OH^- Ionen die Cl^- Ionen aus der inneren Helmholtz-Schicht der Doppelschicht verdrängen; OH^- Ionen sind somit stärker an die Oberfläche des Silbers gebunden als Cl^- Anionen.

In Anbetracht dieser Analysen wird die Ausbildung von OH-Adsorbaten als wahrscheinliche Ursache des Grenzstromes bei -0,3 V bzw. -0,45 V in Abbildung 58 betrachtet.

5.4.2. RDE mit Abtrennung der Gegenelektrode

Durch Abtrennung der Gegenelektrode konnte eine Rückkopplung mit gebildetem O_2 vermieden werden. In Folge dessen konnten auch unter Luftatmosphäre klar definierte, konstant bleibende Grenzströme erhalten werden.

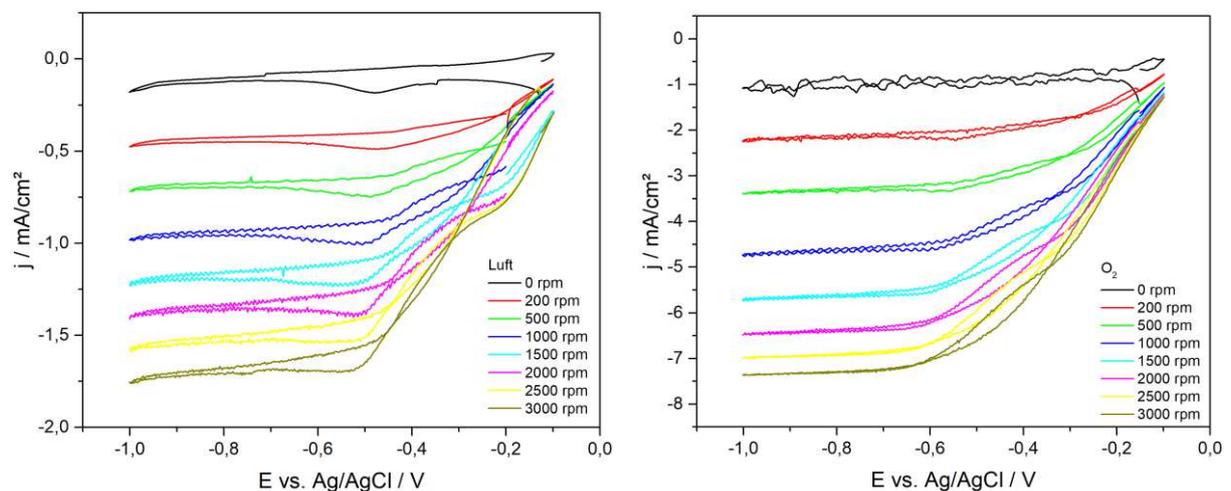


Abbildung 59 RDE Messung des Ag-Substrates bei Luft- und O_2 -Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s

Abbildung 59 zeigt im Bereich von etwa -0,3 V (Luft) bzw. -0,35 V (O₂) ebenfalls eine Steigungsänderung, welche allerdings nicht so prägnant ausgeprägt ist wie in Abbildung 58. Nichtsdestotrotz kann dies auf die gleiche Ursache, der Ausbildung einer Adsorbatschicht aus Ag-OH, zurückgeführt werden.

5.4.3. Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots

Nachfolgend sollen die Levich-Plots der gemessenen Daten (Abbildung 58 und Abbildung 59) Rückschlüsse auf das katalytische Verhalten von Silber liefern.

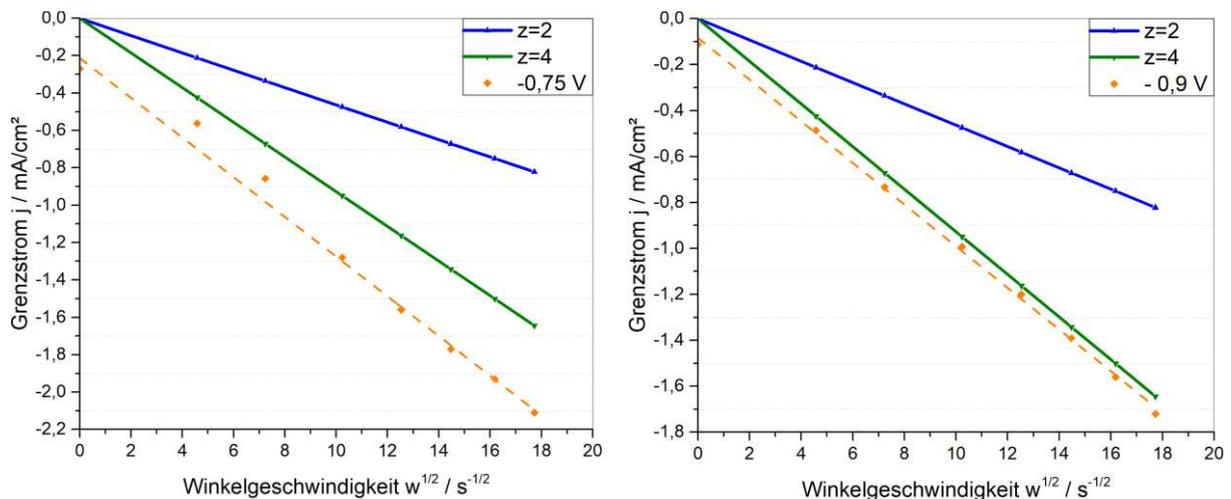


Abbildung 60 Levich-Plots von Ag bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte)

Aufgrund der stetig ansteigenden Grenzströme bei freier Gegenelektrode ist eine Auswertung des Levich-Plots bei fixem Potential nicht ganz exakt, da die Diffusionsgrenzströme bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Potentialen einsetzen und kontinuierlich ansteigen. Dadurch erscheinen auch die Werte bei 200 und 500 rpm im linken Teil der Abbildung als Ausreißer. Die Levich Auswertung wurde sowohl mit den besagten Werten ($z=4,71$) als auch ohne ($z=4,58$) durchgeführt.

In jedem Fall kann von einem 4-Elektronentransfer ausgegangen werden, wie auch durch die Messung mit abgetrennter Gegenelektrode ($z=3,90$) erkenntlich ist. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angeführt.

Tabelle 17 Berechneter Elektronentransfer für reines Silber anhand des Levich-Plots

	Steigung	z
z=2	0,0464	2,00
z=4	0,0928	4,00
Freie Gegenelektrode alles		
-0,75 V	0,1093	4,71
Freie Gegenelektrode ohne 200+500 rpm		
-0,75 V / 1 V	0,1062	4,58

Abgetrennte Gegenelektrode		
-0,9 V	0,0905	3,90

Ein Abgleich mit bestehender Literatur zeigt, dass die ORR bei Silber sowohl über den 2-Elektronenmechanismus als auch über den 4-Elektronenmechanismus verläuft und neben dem pH-Wert [91] auch stark von der Vorbehandlung des Materials [92], der Kristallorientierung [93] und der Partikelgröße [94] abhängig ist. Insgesamt dominiert jedoch der 4-Elektronentransfer eine Bildung von H_2O_2 erfolgt nur im geringen Ausmaß von $< 2\%$.

Singh und Buttry [95] zufolge ist der Anteil des 2-Elektronenmechanismus bei polykristallinen Elektroden höher als bei einem Einkristall, da eine höhere Anzahl von Defekten vorliegt an denen OH_{ad} adsorbieren kann. Compton und seine Kollegen [96] konnten zeigen, dass bei Silber eine Serie von 2-Elektronenmechanismen abläuft. Wenn der Abstand zwischen Silberpartikeln klein ist, dann wird gebildetes H_2O_2 von den Nachbarpartikeln sofort weiter reduziert.

In Anbetracht der erläuterten Forschungsergebnisse ist es wahrscheinlich, dass trotz Vorliegen eines insgesamt 4-Elektronentransfers Wasserstoffperoxid gebildet wird, welches jedoch sofort weiter reduziert wird. Dies konnte durch die Messungen an der RRDE (Abbildung 62) bestätigt werden, in denen eine Oxidation von Reaktionsprodukten stattfindet.

5.4.4. RRDE

Während bei den RDE Messungen konstante Diffusionsgrenzströme erhalten wurden, ist dies bei der RRDE Messung nicht der Fall. Die Stromflüsse sind etwas geringer als bei der RDE (Abbildung 58: Luft $1,5 \text{ mA/cm}^2$, O_2 5 mA/cm^2) im Allgemeinen jedoch vergleichbar.

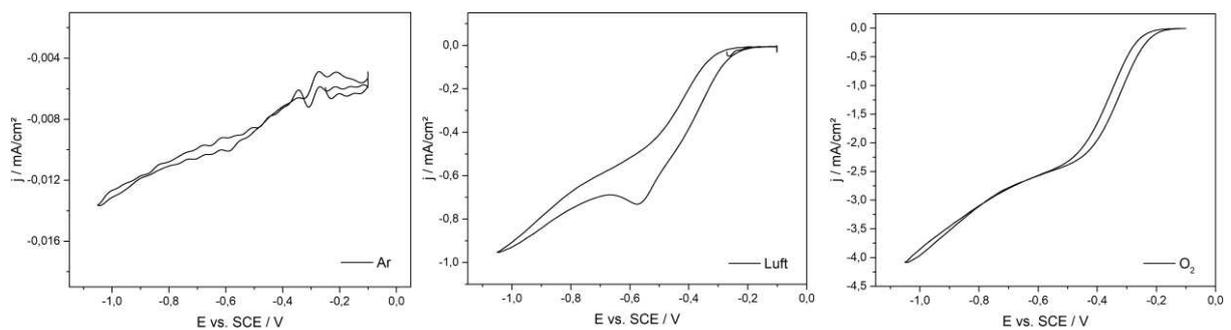


Abbildung 61 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Ag bei Ar (links), Luft (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

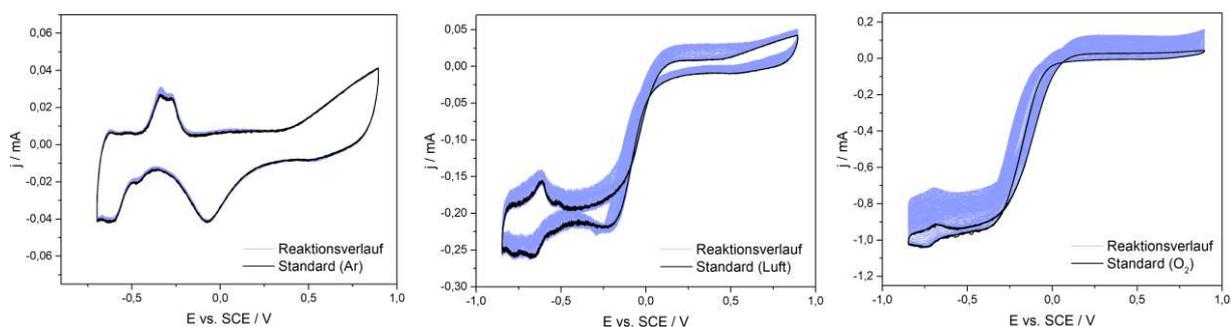


Abbildung 62 RRDE Messung des Pt-Rings (Ag-disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

An den Messverläufen am Pt-Ring tritt erneut der Shielding-Effekt auf, sowie ein Anstieg der Stromdichte im positiven Potentialbereich um $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei $0,25 \text{ V}$, wodurch eine Oxidation gekennzeichnet wird. Eine Entwicklung von H_2O_2 und anschließender Oxidation am Pt-Ring ist wahrscheinlich. Sollte sich zudem tatsächlich $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ bilden (Gl. 30), wäre eine Oxidation von Ag^+ ebenfalls möglich. Eine Oxidation des im Elektrolyten vorhandenen Chlorids wird ausgeschlossen, die Bildung von Chlorgas erfolgt erst bei deutlich positiveren Potentialen ab $1,36 \text{ V}$ (vs. SHE) [97].

5.4.5. Oberflächenanalyse mittels REM & EDX

Aufgrund einer optisch erkennbaren Ablagerung an der Probenoberfläche nach den RRDE Messungen, wurde die reine Silberprobe ebenfalls mittels REM und EDX analysiert. Dabei zeigt sich, dass das Chlorid aus dem Elektrolyten mit dem Silber reagiert und sich in Form von AgCl großflächig abgeschieden hat.

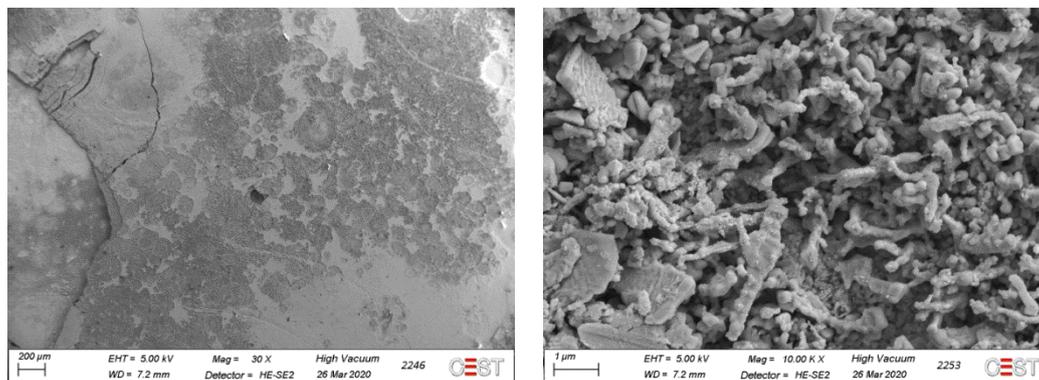
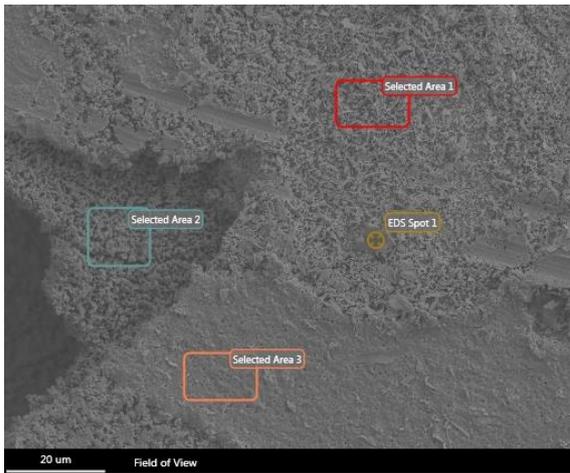


Abbildung 63 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen Ag-Probe bei Vergrößerungen 30x und 10.000x

Die EDX-Analysen der ausgewählten Flächen (Abbildung 64) konnten eindeutig mit AgCl bestimmt werden. Dies ist insofern nicht überraschend, da bereits die optisch erkennbare Veränderung der Oberfläche darauf schließen lässt. Nichtsdestotrotz ist vor allem die große Menge des Silberchlorids verwunderlich, da sich die Analysen ausschließlich im negativen Potentialbereich bewegen. Eine mögliche Erklärung wäre ein Bedienfehler des Programms, wodurch die Probe kurzzeitig stark positiv polarisiert wurde.



Element	Atomic %
Area 1	
Cl K	49,2
Ag L	50,8
Area 2	
Cl K	53,8
Ag L	46,2
Area 3	
Cl K	53,7
Ag L	46,3

Abbildung 64 EDX Analyse der RRDE gemessenen Ag-Probe

5.5. Elektrochemische Untersuchung von Silberselepid (Ag_2Se)

5.5.1. RDE von Ag_2Se auf Silber

Um das Verhalten des Silberselepid unabhängig von den Nanoröhren zu betrachten, wurde reines Silber mit potentiostatischen Pulsen mit Ag_2Se beschichtet. Die Proben lieferten anhand der RDE Messungen folgende Zyklovoltammogramme:

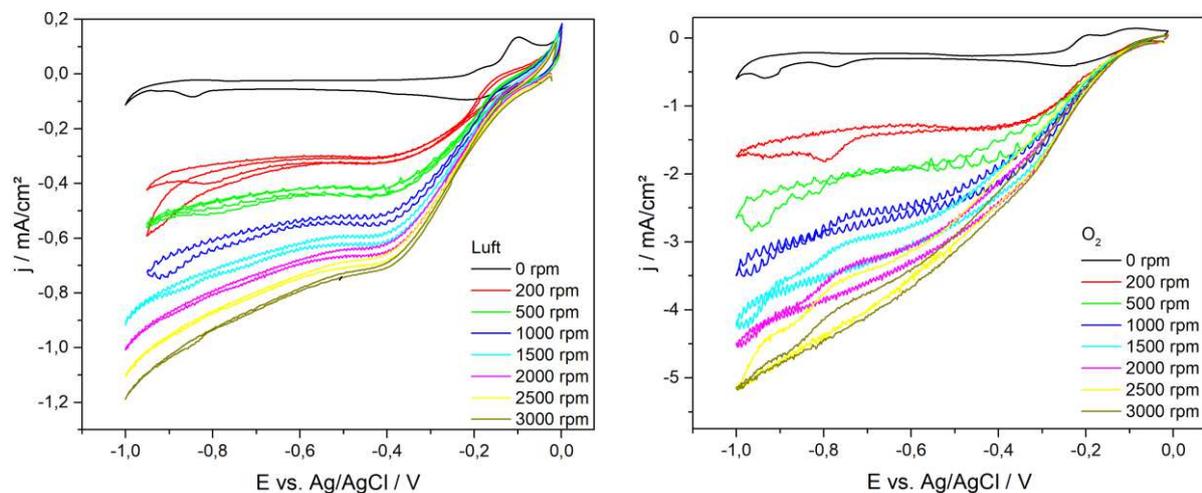


Abbildung 65 RDE Messungen von Ag_2Se auf Ag bei Luft und O_2 , 0-3000 rpm, 10mV/s

Abbildung 65 zeigt deutlich die erreichten Diffusionsgrenzströme. Aufgrund des kleinen Peaks bei -0,9 V bei 1000 rpm, Luft wurde der Messbereich in weiterer Folge auf -1 V erweitert, der Signalverlauf blieb dabei im negativen Scan Bereich unauffällig. In positiver Richtung kann ab -0,2 V eine Oxidation beobachtet werden. Diese ist bei niedrigeren Drehzahlen prominenter, bei höheren Drehzahlen ist die Steigungsänderung nur noch wenig sichtbar. Für eine genauere Betrachtung wurden einzelne Messungen nochmals dargestellt, die schwarzen Pfeile zeigen die Richtung des Messverlaufs:

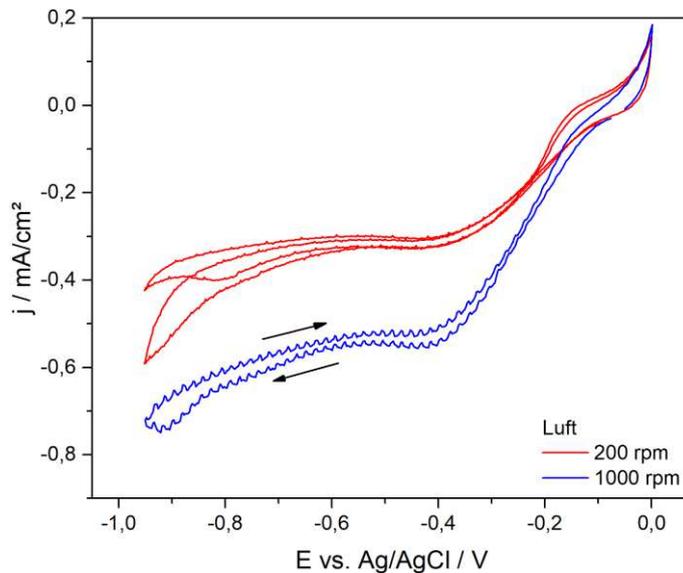


Abbildung 66 Einzelne RDE Messungen von Ag_2Se auf Ag bei Luft, 200 rpm und 1000 rpm

Ähnlich wie bei reinem Silber könnte dies auf eine Adsorption von OH^- Ionen mit Ladungsübertragung zurückzuführen sein. Ab $-0,05 \text{ V}$ ist ein deutlicher Anstieg der Kurve ersichtlich, dieser könnte auf die Ausbildung eines löslichen Komplexes $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ (Gl. 30) zurückzuführen sein.

Die Messungen unter O_2 -Atmosphäre zeigen viele Schultern und Steigungsänderungen, was auf mehrere Reaktionen hindeuten könnte. Bei genauerer Betrachtung (Abbildung 67) wird sichtbar, dass diese Charakteristika sich zwar an den gleichen Positionen befinden, aber sich nicht gleich verhalten, da diese teilweise im Hinlauf und teilweise im Rücklauf auftreten.

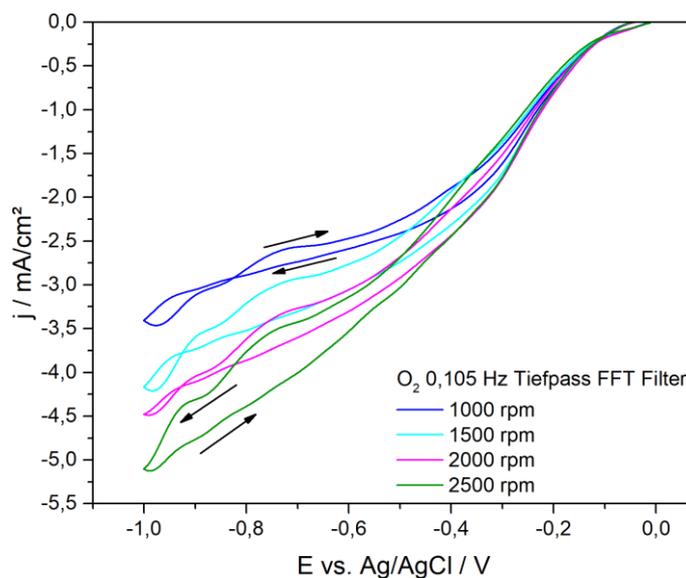


Abbildung 67 Einzelne RDE Messungen von Ag_2Se auf Ag bei O_2 , mit 0,105 Hz Tiefpass Filter geglättet

Der Signalverlauf könnte durch Fehler in der Signalanalyse erklärt werden, die auftreten, wenn im abzutastenden Signal Frequenzanteile vorkommen, die höher sind als die halbe

Abtastfrequenz (Nyquist-Frequenz). Dies wird als Aliasing bzw. Alias-Effekt bezeichnet. Ein kontinuierliches Ausgangssignal (Abbildung 68, schwarze Linie) wird mit einer ungeeigneten Abtastfrequenz, die kleiner als vom Abtasttheorem gefordert ist, diskretisiert. Aus den erhaltenen Messwerten (Kreise) entsteht durch Interpolation ein verfälschtes Signal mit deutlich zu großer Periode (rote Linie). Ebenso dafür spricht, dass bei 0 rpm an den gleichen Potentialen gleichfalls Signalveränderungen auftreten.

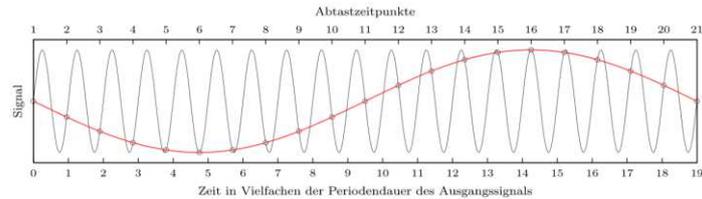


Abbildung 68 Grafische Darstellung des Alias-Effekts [98]

In Anbetracht dessen werden die Signaländerungen von Abbildung 65, rechts nicht als an der Elektrode ablaufende Reaktionen interpretiert, sondern als Resultat des beschriebenen Alias-Effekts.

5.5.2. RDE von Ag_2Se auf Silber mit Abtrennung der Gegenelektrode

Analog zu den vorgehenden Untersuchungen, wurde in weiterer Folge die Gegenelektrode mittels Fritte vom Elektrolyten abgetrennt, um eine Rückkoppelung mit Sauerstoff, welches an der Gegenelektrode gebildet wird, auszuschließen. Aufgrund der schwierigen Abdichtung der sehr dünnen Ag-Scheibe im Probenhalter, konnte nur die Messserie mit Luft durchgeführt werden, bevor sich die Fixierung der Elektrode löste.

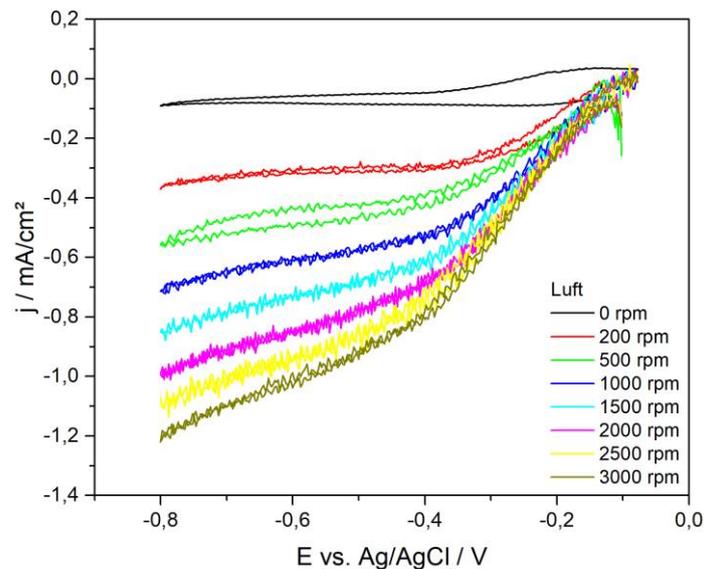


Abbildung 69 RDE Messung von $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{Se}$ bei Luft mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s

Im Vergleich zur reinen Ag-Elektrode (Abbildung 59) wurde trotz abgetrennter Gegenelektrode kein konstant bleibender Diffusionsgrenzstrom detektiert. Bereits bei Cu+Cu₂Se (Abbildung 42) war ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Dies wurde auf die Bildung von H₂Se zurückgeführt und trifft nun bei Ag₂Se ebenso zu.

Betrachtet man nun eine exemplarisch ausgewählte Messung bei rpm=500, so ist bereits anhand der Stromdichte ein großer Unterschied zwischen der Messung von Ag (Abbildung 58) und Ag+Ag₂Se (Abbildung 69) erkennbar.

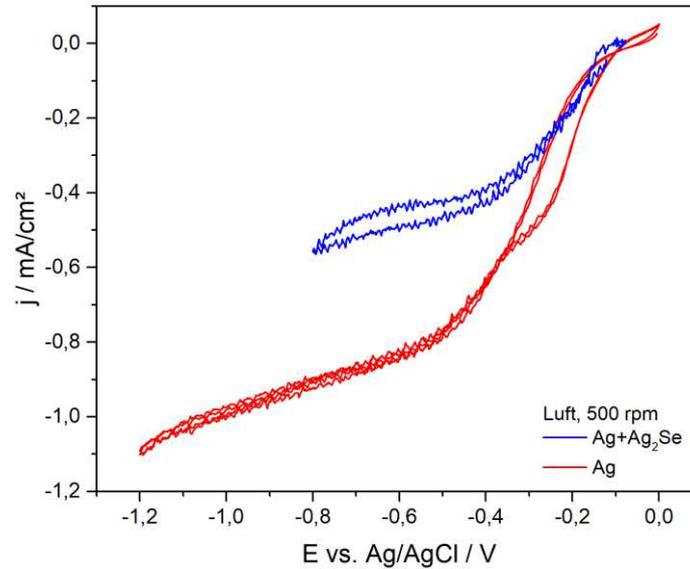


Abbildung 70 Vergleich der RDE Messung von Ag und Ag+Ag₂Se bei Luft, 500 rpm

Obwohl der Messbereich anders eingestellt wurde, ist der Grenzstrom gut erkennbar. Es zeigt sich, dass die Ag₂Se Beschichtung zu einer annähernden Halbierung des Stromflusses führt (Tabelle 18). Eine Halbierung des Stromflusses bedeutet, dass bei der umgesetzten Reaktion (ORR) nur die Hälfte der Elektronen transferiert werden. Daher kann angenommen werden, dass die Beschichtung Ag₂Se einen 2-Elektronenmechanismus katalysiert.

Tabelle 18 Vergleich der gemessenen Stromdichte j bei Ag und Ag+Ag₂Se

Potential	Substrat	Stromdichte j mA/cm ²
-0,5 V	Ag	0,48
	Ag+Ag ₂ Se	0,81
-0,8 V	Ag	0,55
	Ag+Ag ₂ Se	0,92

5.5.3. Bestimmung des Elektronentransfers mittels Levich-Plots

Anhand der Messungen von Ag_2Se auf Ag (Abbildung 65 und Abbildung 69) konnten aussagekräftige Levich-Plots angefertigt werden.

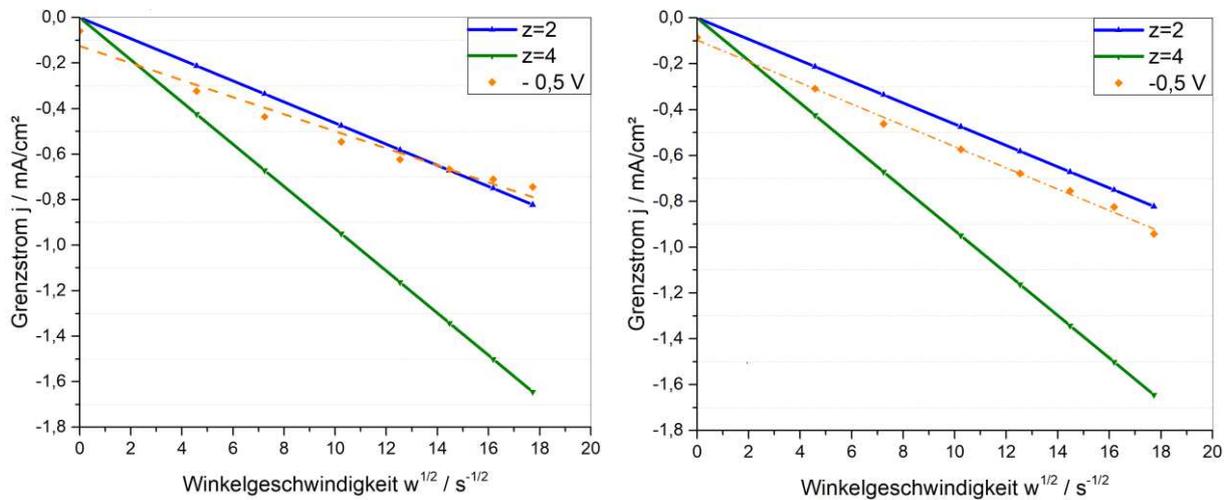


Abbildung 71 Levich-Plots von $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{Se}$ bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte)

Nachdem der Grenzstrom in Abbildung 65 stetig ansteigt, erfolgte die Levich-Analyse bei einem Potential von $-0,5\text{ V}$, wo noch keine Überlagerung der Messung durch gebildetes H_2Se stattfindet. Abbildung 71 zeigt, dass die Daten beider Messserien mit den theoretischen Werten des 2-Elektronentransfers gut übereinstimmen. Dabei ist besonders die nahezu perfekte Korrelation der Messung mit abgetrennter Gegenelektrode (Abbildung 71, rechts) hervorzuheben, welche einen z -Wert von 2.01 (Tabelle 19) ergibt.

Tabelle 19 Berechneter Elektronentransfer für Ag_2Se auf Ag anhand des Levich-Plots

	Steigung	z
$z=2$	0,0464	2,00
$z=4$	0,0928	4,00
Freie Gegenelektrode		
-0,5 V	0,0375	1,62
Abgetrennte Gegenelektrode		
-0,5 V	0,0465	2,01

Die Auswertung lässt darauf schließen, dass ein 2-Elektronentransfer stattfindet. Damit kann die Vermutung, dass eine indirekte Sauerstoffreduktion mit Bildung von H_2O_2 an den Ag_2Se -Partikeln stattfindet, bestätigt werden. Die Verbindung Ag_2Se kann somit über diesen Mechanismus zytotoxisch wirken.

5.5.4. RDE von Ag₂Se auf TiO₂-Nanoröhrchen

Die Messungen der Silberselepid-Beschichtung auf der nanostrukturierten Oberfläche erweisen sich als äußerst sensibel. Obwohl das Signal für Ag+Ag₂Se charakteristische Eigenschaften zeigt, konnte ein derartiges Zykl voltammogramm bei pTNT+Ag₂Se nicht erhalten werden. Die Annahme ist, dass durch abnormale Abscheidung des Ag₂Se die Reaktionen behindert wurde. Die erhaltenen Daten zeigen starke Ähnlichkeit zur Messung des unbeschichteten TiO₂-Ti6Al4V Substrats in Abbildung 24.

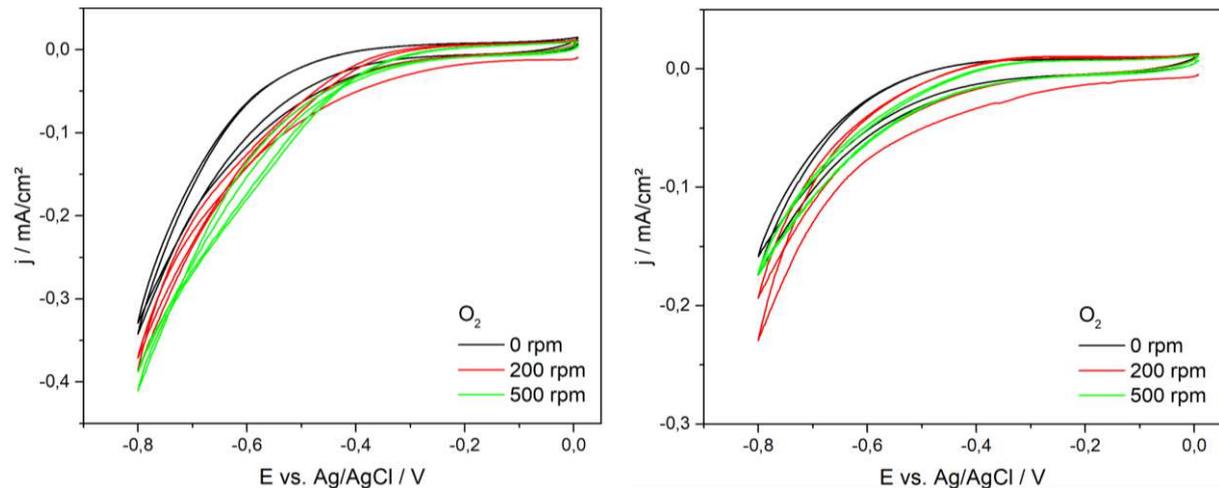


Abbildung 72 RDE Messungen von Ag₂Se auf pTNT bei 0-500 rpm und O₂-Atmosphäre

Ein erhöhter Anteil von amorphem Selen, das sich während der Abscheidung ebenfalls abgelagert und durch nachfolgende EDX Analyse (Kapitel 5.5.5) nachgewiesen werden konnte, könnte der Grund für das Fehlen charakteristischer Signale sein.

5.5.5. REM & EDX

Da bei den RDE Messungen der Ag₂Se beschichteten TiO₂-Nanoröhrchen keine repräsentativen Messungen erhalten werden konnten, wurden REM-Aufnahmen der bereits gemessenen Probe angefertigt. Es lag zwar eine inhomogene Bedeckung vor, insgesamt waren die Beschichtungen jedoch unauffällig.

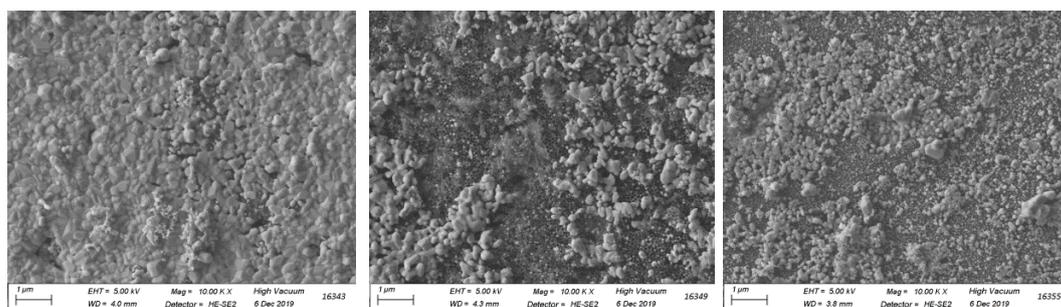


Abbildung 73 REM-Aufnahmen verschiedener gemessener RDE-Proben von pTNT+Ag₂Se bei 10.000x Vergrößerung

Simultan zu den REM-Messungen wurden EDX-Analysen durchgeführt. Analog zu der Auswertung von Cu₂Se sind in Tabelle 20 die prozentuellen Anteile von Ag und Se aus vier verschiedenen Proben gelistet, um einen Überblick der Beschichtungen erhalten zu können.

Tabelle 20 EDX Analysen von Ag und Se in at% der pTNT+Ag₂Se Proben

Probe		Ag at%	Se at%	Verhältnis
1	Area	16,3	10,2	1,6:1
	Spot	35,8	20,7	1,7:1
	Spot	27,5	16,7	1,6:1
2	Area	6,8	4,7	1,4:1
	Spot	20,0	11,9	1,7:1
3	Area	10,5	6,8	1,5:1
	Spot	-	-	-
4	Area	25,9	16,1	1,6:1
	Spot	46,3	26,0	1,8:1

Die Relation von Ag zu Se zeigt, dass nicht nur das erwartete Ag₂Se vorliegt, sondern vermutlich auch überschüssiges, amorphes Selen vorhanden ist. Dies könnte auf eine Verarmung von Ag im Elektrolyten während der Abscheidung zurückzuführen sein und liefert eine weitere mögliche Erklärung, warum keine aussagekräftigen RDE Signale erhalten werden konnten, da amorphes Selen isolierend ist.

5.5.6. RRDE von Ag₂Se auf Silber

Bei den Analysen mittels RRDE zeigen erneut die Messungen der Scheibe ein anderes Signal als von der RDE und Literatur erwartet. Die Zyklovoltammogramme erweisen sich insgesamt als wenig repräsentativ, es wird ein Kontaktfehler zwischen Scheibe und Potentiostat vermutet.

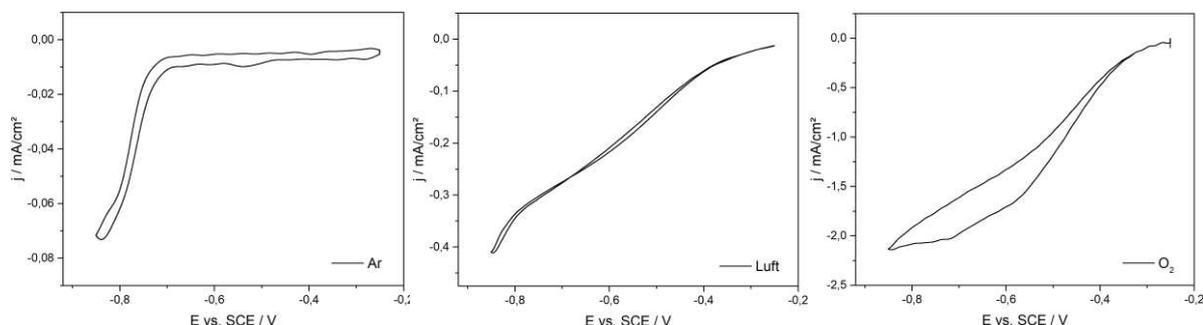


Abbildung 74 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Ag+Ag₂Se bei Ar (links), Luft (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

Ähnlich wie bereits zuvor bei der Cu₂Se Beschichtung auf pTNT (Abbildung 55) findet eine Oxidation am Pt-Ring statt (Abbildung 75); die Ursache scheint im gleichen Ursprung zu liegen:

der Bildung von H_2Se . Insbesondere unter Ar-Atmosphäre ist die Oxidation sehr stark ausgeprägt. Während zu Beginn der Polarisierung nur sehr kleine Stromanstiege im positiven Bereich erkennbar waren, nimmt der Vergrößerung ab $-0,7\text{ V}$ (Scheibe) signifikant zu.

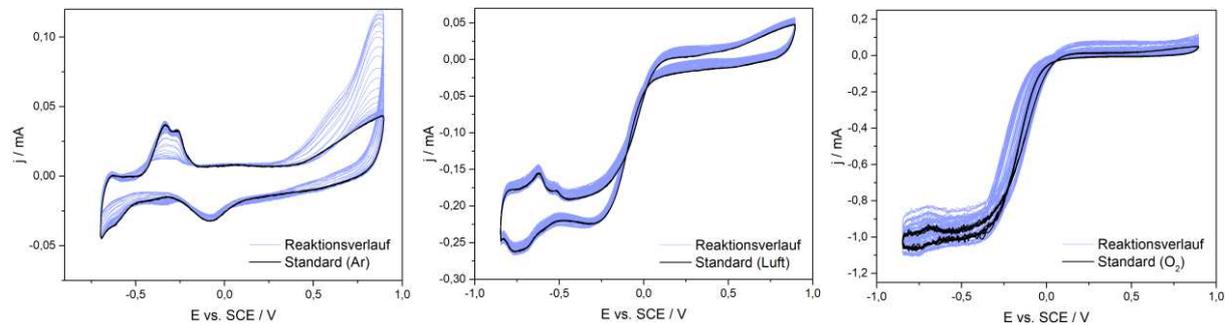


Abbildung 75 RRDE Messung des Pt-Rings ($\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{Se}$ -disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O_2 (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Wie bei den vorherigen Messungen kann unter Luft- und O_2 -Atmosphäre gleichzeitig eine Oxidation von H_2O_2 vorhanden sein, welche sich ebenfalls durch einen Stromanstieg im positiven Potentialbereich, insbesondere in der Nähe des Umkehrpotentials, auszeichnen würde. Eine eindeutige Identifikation bzw. Unterscheidung zu H_2Se ist nicht möglich; es kann daher nur vermutet werden, dass an den Ag_2Se -Partikeln Wasserstoffperoxid generiert wird.

5.5.7. Oberflächenanalyse mittels REM & EDX

Erneut werden größere Mengen an AgCl mittels EDX detektiert (Abbildung 77), die Abscheidungen dessen sind anhand der REM-Aufnahmen sichtbar (Abbildung 76).

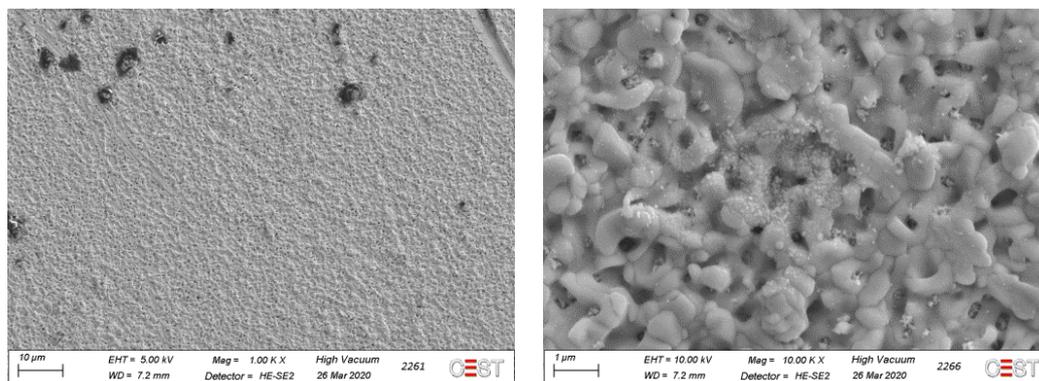
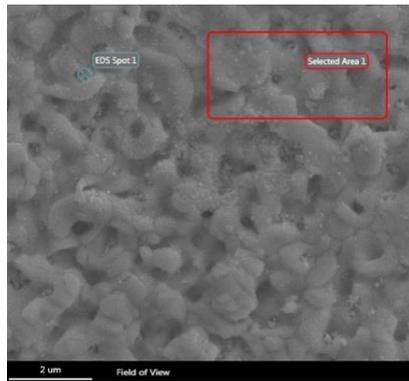


Abbildung 76 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{Se}$ Probe bei Vergrößerungen 1.000x u. 10.000x

Das detektierte Silberchlorid ist ein weiteres Indiz dafür, dass bei den RRDE Messungen Komplikationen auftraten; nach den durchgeführten RDE Messungen konnten keine AgCl Abscheidungen identifiziert werden.



Element	at %
Area	
Se L	2,1
Cl K	46
Ag L	52
Spot	
Se L	8,7
Cl K	32,1
Ag L	59,1

Abbildung 77 EDX Analyse der RRDE gemessenen Ag+Ag₂Se Probe

5.5.8. RRDE von Ag₂Se auf TiO₂-Nanoröhrchen

Die durchgeführten RRDE Messungen der Scheibe von Ag₂Se auf pTNT zeigen wider Erwarten andere Charakteristika als die Messungen von Ag₂Se auf Ag (Abbildung 74) sowie die Messungen der reinen Nanoröhrchen (Abbildung 27). Aufgrund dessen und der Annahme eines Kontaktproblems, können die Ergebnisse aus Abbildung 78 nicht weiter interpretiert werden.

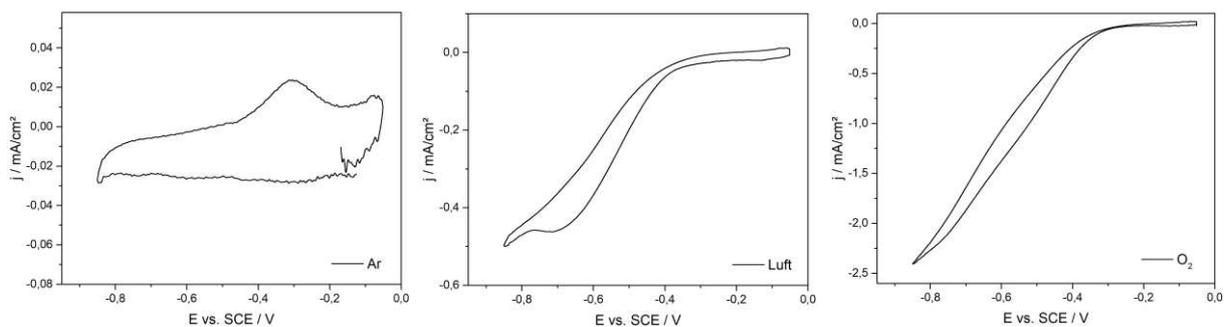


Abbildung 78 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe pTNT+Ag₂Se bei Ar (links), Luft (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s

Die Zyklovoltammogramme des Pt-Rings in Abbildung 79 zeigen, dass eine geringere H₂Se Entwicklung als bei Ag+Ag₂Se (Abbildung 75) auftritt. Ein derartiger Unterschied im Stromfluss unter Ar-Atmosphäre konnte bereits bei der Cu₂Se-Beschichtung beobachtet werden. Dies könnte darauf rückzuführen sein, dass einerseits die Abscheidungen noch nicht so reproduzierbar sind wie erhofft, oder dass Platin sensibel auf Se reagiert. Dies wäre insofern möglich, da bereits bei den elektrochemischen Abscheidungen beobachtet wurde, dass die Pt-Gegenelektrode öfter eine gelbliche Färbung zeigt.

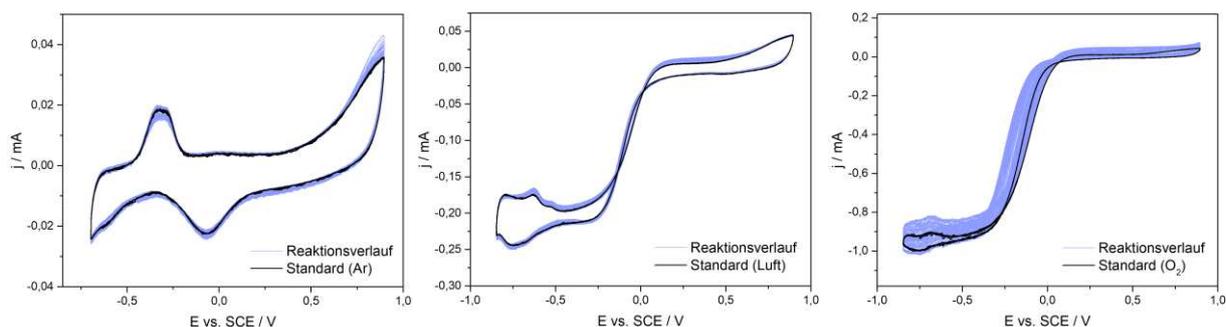


Abbildung 79 RRDE Messung des Pt-Rings (pTNT+Ag₂Se-disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s

Erneut ist der Shielding Effekt dadurch zu erkennen, dass bei Messung unter Luft und O_2 der Stromfluss im negativen Potentialbereich geringer wird. In Hinblick auf Oxidation im positiven Potentialbereich ist der Stromanstieg unter Luft nur schwer zu erkennen, weshalb der für die H_2O_2 Oxidation relevante Bereich in vergrößerter Form in Abbildung 80 dargestellt wird.

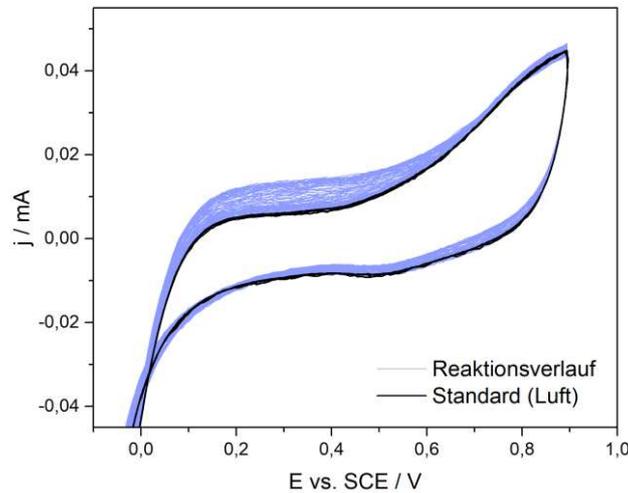


Abbildung 80 Vergrößerte Ansicht des charakteristischen Bereichs der RRDE Messung am Pt-Ring unter Luft

Die vergrößerte Ansicht lässt alle Charakteristika erkennen, welche in der H_2O_2 -Referenz (Abbildung 22) abgebildet sind, was ein starkes Indiz für das Vorhandensein von Wasserstoffperoxid ist. Jedoch wurde bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben, dass sich die definitive Identifikation von Wasserstoffperoxid als schwierig erweist, da eine Unterscheidung zu H_2Se nicht möglich ist. Eine Generierung von H_2O_2 wird jedoch vermutet.

5.5.9. Oberflächenanalyse mittels REM & EDX

Im Vergleich zu $Ag+Ag_2Se$ (Abbildung 76) ist eine deutlich rauere Oberfläche sichtbar, der Beschichtungsgrad ist insgesamt auch weniger deckend. Insgesamt zeigt sich die Ag_2Se Beschichtung jedoch unauffällig, eine Messung mittels RRDE hätte somit möglich sein sollen.

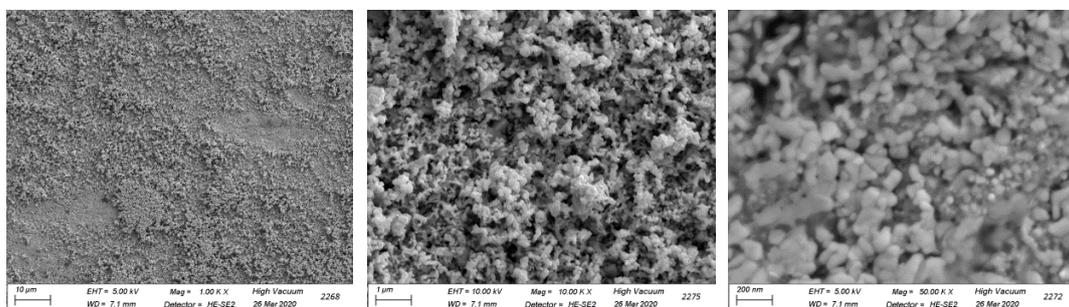


Abbildung 81 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen pTNT+ Ag_2Se Probe, Vergrößerungen 1.000x, 10.000x u. 50.000x

Während die Beschichtung als Ganzes ohne besondere Merkmale erscheint, sind bei höherer Auflösung kleinere Abscheidungen zwischen den Ag_2Se -Partikel erkennbar. Diese können

nachfolgend (Abbildung 82) als Silberchlorid identifiziert werden. Die Mengen sind zwar geringer als bei Ag+Ag₂Se, stellen aber trotzdem die Korrektheit der RRDE Messung in Frage.



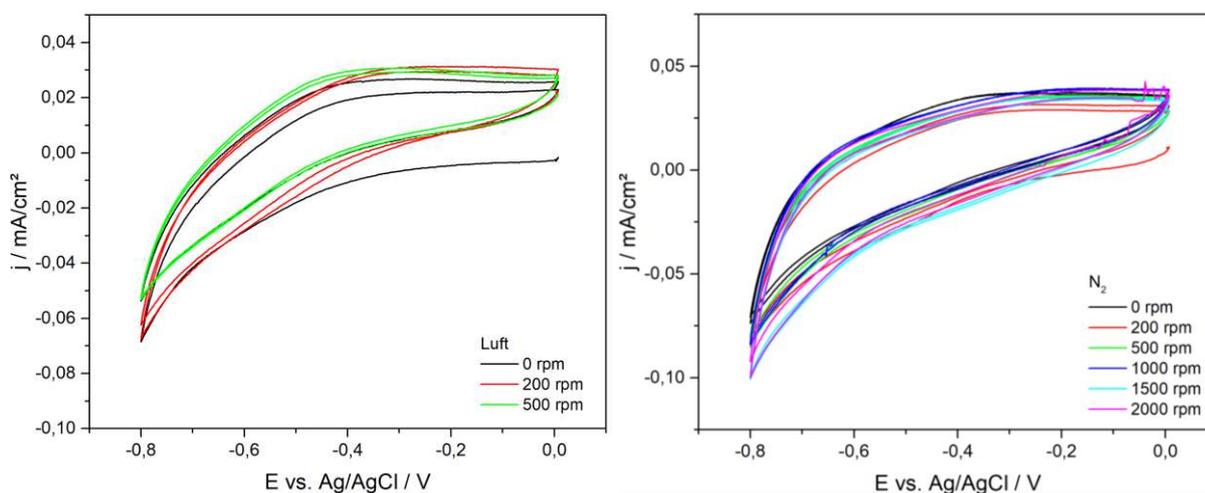
Element	at %
Area	
Se L	25,2
Cl K	10
Ag L	61,1
Ti K	3,8
Spot	
Se L	14
Cl K	15,8
Ag L	59,3
Ti K	10,9

Abbildung 82 EDX Analyse der RRDE gemessenen pTNT+Ag₂Se Probe

5.6. Elektrochemische Untersuchung von Selen

5.6.1. RDE

Um den von Selen katalysierten Reaktionspfad der ORR aufzuklären, wurden Untersuchungen mit der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt (Abbildung 83). Jedoch konnten keine Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus getroffen werden, weshalb die Frage nach der antibakteriellen Wirkung des reinen Selens weiter offen steht.



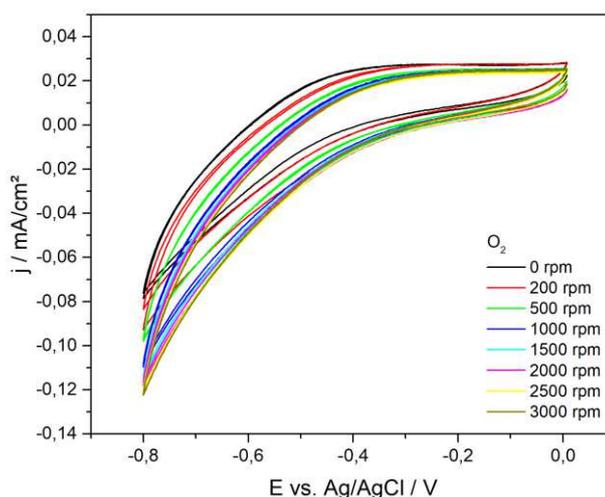


Abbildung 83 RDE Messungen von Se auf pTNT bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s

Die Messungen an Selen beschichteten Proben (Abbildung 83) weisen unabhängig von der Atmosphäre den gleichen Signalverlauf auf, welcher weder wesentliche Charakteristika der Sauerstoffreduktion enthalten noch einen erreichten Grenzstrom zeigen. Ein Blick auf die Stromstärken zeigt zudem, dass der gemessene Strom äußerst gering ist. Dies ist unüblich, da in der Regel die Stromstärke bei O_2 Atmosphäre deutlich höher ist als bei inerter Umgebung. Der Anstieg des Stromes im Bereich von -0,4 V bis -0,8 V könnte zwei plausible Ursachen haben. Einerseits kann das Se zu H_2Se reduziert worden sein, andererseits kann eine Reduktion der Titanoxid-Nanoröhrchen unter Wasserstoff-Entwicklung stattgefunden haben. Eine Kombination beider Mechanismen ist ebenfalls möglich. In Anbetracht der Ergebnisse von Cu_2Se und Ag_2Se ist davon auszugehen, dass beide Reaktionen parallel ablaufen.

Jedenfalls lassen sich sowohl die direkte als auch die indirekte Sauerstoffreduktion ausschließen.

Eine fehlende Reaktion lässt sich leicht mit den generellen Eigenschaften von Selen erklären. Selen tritt in vielen Modifikationen auf; das elementare, rote Selen, welches durch die angewandte elektrochemische Abscheidung generiert wird, ist nicht nur amorph sondern auch ein Isolator [99]. Somit sind die Grundvoraussetzungen der rotierenden Scheibenelektrode nicht mehr gegeben, da an der Arbeitselektrode keine Reaktion induziert werden kann. Auch Jarzabek et al. [100] konnten bereits zeigen, dass amorphes Selen die Elektrode passiviert und in Folge dessen für die geringen Stromwerte verantwortlich ist.

Als mögliche Alternative wurde versucht, das amorphe, rote Selen durch eine thermische Behandlung in die thermodynamisch-stabile Form des grauen Halbleitermetalls umzuwandeln und anschließend die RDE- Messungen durchzuführen. Vorhergehende Versuche von J. Sun [7] zeigten, dass unter normaler Luft-Atmosphäre ein deutlicher Verlust von Se auftritt, da Selen zu Selentrioxid reagiert, welches bereits ab 100 °C sublimiert. Um dies zu unterbinden, wurde die thermische Behandlung unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. In zwei Versuchsreihen wurde das

Material für 1 h bzw. 2,5 h bei 120°C erhitzt. Die rötliche Färbung verblasste zwar, war aber dennoch schwach erkennbar. Die RDE-Messungen zeigten ebenfalls keine erfolgreichen Resultate. Auf weitere Versuche der Modifikationsumwandlung wurde verzichtet.

Das in dieser Form vorliegende Selen eignet sich somit nicht für eine Untersuchung mittels RDE (oder RRDE), weshalb die Sauerstoffreduktion in dieser Form nicht erforscht werden kann.

Von weiteren Untersuchung, wie REM Aufnahmen wurden daher ebenfalls Abstand genommen. Anhand der roten Färbung konnte jedoch optisch mit freiem Auge erkannt werden, dass eine erfolgreiche Abscheidung des elementaren, jedoch amorphen, Selens stattgefunden hat.

5.7. Abscheideparameter

Nachdem bei den RDE-Messungen nicht jede Probe ein charakteristisches Signal lieferte, lag ein Fokus darauf, die Abscheideparameter anzupassen, um eine möglichst homogene Beschichtung zu erhalten. Zusätzlich wurde versucht, Aussagen darüber zu treffen, ob die Nanopartikel sich nur oberflächlich abscheiden lassen oder auch in die TiO₂-Nanoröhrchen gelangten, womit eine längerfristige, antibakterielle Wirkung im Implantat erhalten werden kann.

Die Variationen der Parameter beliefen sich dabei hauptsächlich auf die Pulsdauer (Uptime und Lowtime), sowie der Pulsanzahl. Die Proben wurden anschließend mittels REM-Aufnahmen analysiert.

5.7.1. Cu₂Se

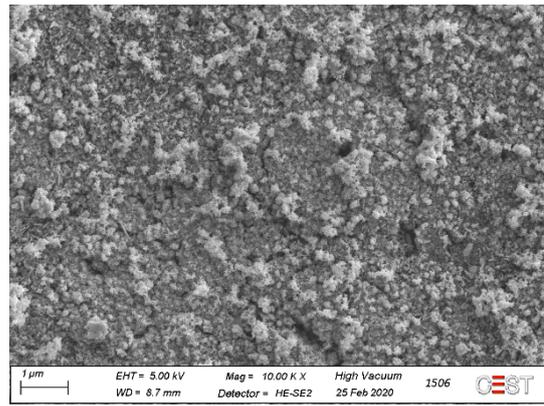
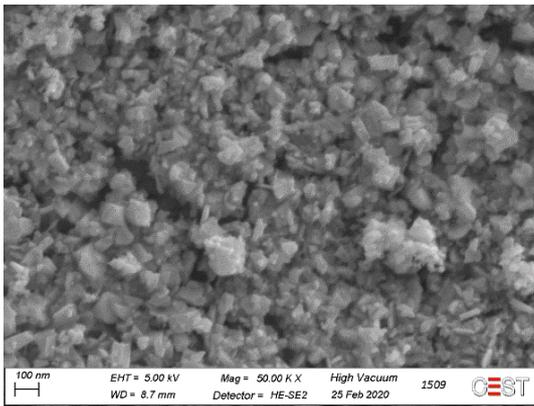
Für die Untersuchung der Kupferselenid-Beschichtung auf dem nanostrukturierten Ti6Al4V wurden folgende Varianten durchgeführt:

Tabelle 21 Variierte Parameter für die Abscheidung von Cu₂Se auf pTNT

	Pulstime Up /ms	Pulstime Low /ms	Anzahl Pulse
3x	250	1000	500
4x	500	1000	500
3x	1000	1000	500
1x	500	500	500
2x	500	1000	250
1x	1000	500	250
2x	500	500	250
2x	1000	1000	250

Bei Betrachtung der REM Aufnahmen fiel vor allem ein Aspekt auf, der recht unerwartet ist: bei geringerer Pulsanzahl (250) ist der Bedeckungsgrad höher und dichter als bei 500 Pulsen. Dies kann im direkten Vergleich bei den gleichbleibenden Parametern Uptime 1000 ms und Low 1000 ms dargestellt werden (Abbildung 84):

250x



500x

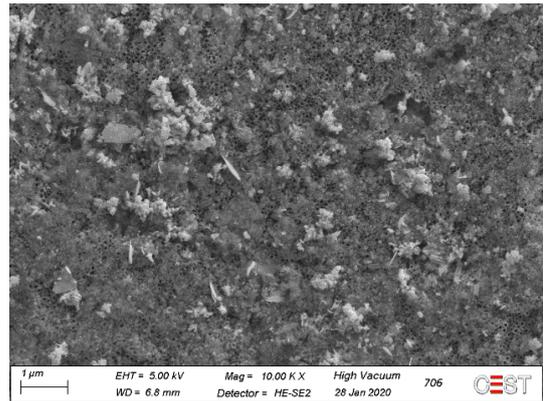
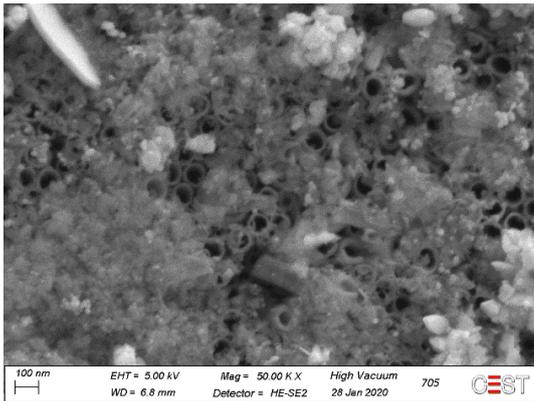


Abbildung 84 REM Aufnahmen von pTNT+Cu₂Se mit 1000/1000 Up/Low bei 250 und 500 Pulsen

Dies ist insofern überraschend, da normalerweise mit zunehmender Anzahl an Pulsen größere Mengen abgeschieden werden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass durch die längere Aussetzung von kathodischen Pulsen Bestandteile korrodieren und dabei die Beschichtung teilweise aufgebrochen wird.

Obwohl mehr abgeschieden wird, eignet sich die Einstellung mit 250 Pulsen nicht für diese Anwendung, da durch die großflächige Bedeckung die Morphologie der Nanoröhrchen überdeckt wird und somit die Antihafteffekte gegenüber Bakterien verloren gehen.

Insgesamt konnte ebenfalls beobachtet werden, dass bei gleichbleibender Low-Dauer der Bedeckungsgrad mit zunehmendem Up-Wert zunimmt (Abbildung 85).

250/1000, 500x

500/1000, 500x

1000/1000, 500x

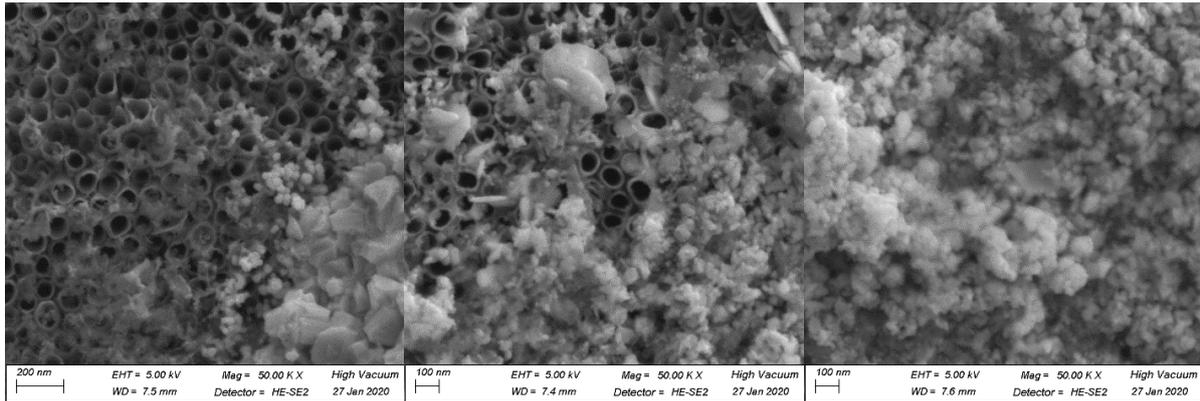


Abbildung 85 REM Aufnahmen bei 50.000x Vergrößerung von pTNT+Cu₂Se mit 500 Pulsen und x ms Up/1000 ms Low Up

Bei den Messungen mit 1000 ms/1000 ms, 500x wird ebenfalls eine sehr deckende Schicht erhalten, weshalb die Einstellung zur Befüllung der Nanoröhrchen eher ungeeignet erscheint. Um die Nanoröhrchen wirksam als Reservoir zu nutzen und gleichzeitig ihre Morphologie zu erhalten, wird empfohlen, entweder mit 500 ms/500 ms, 500x oder 500 ms/1000 ms, 500x zu pulsen (Abbildung 86).

500 ms/500 ms, 500x

500 ms/1000 ms, 500x

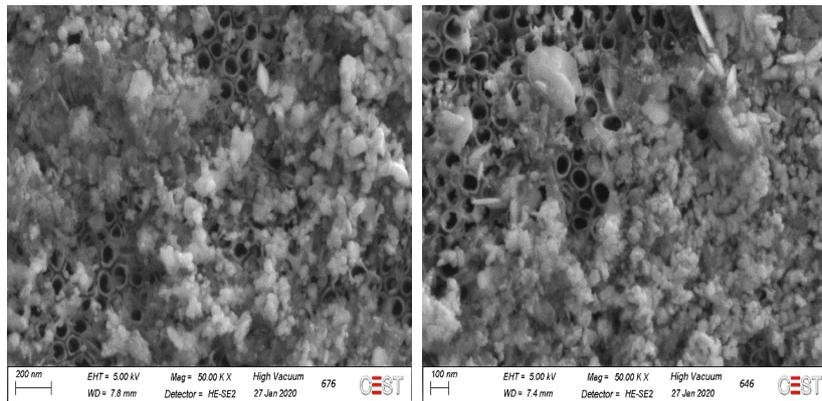


Abbildung 86 Empfohlene Parameter für die Abscheidung von Cu₂Se mit potentiostatischen Pulsen

Zusätzliche Untersuchungen mit präparierten Probenquerschnitten (FIB, fokussierter Ionenstrahl) wären hilfreich, um vor allem die Eindringtiefe der Beschichtung in die Nanoröhrchen bestimmen zu können.

5.7.2. Ag₂Se

Die Abscheidegüte von Ag₂Se ähnelt jener von Cu₂Se sehr, weshalb nur ein paar Parameter variiert wurden, um diese Beobachtung zu bestätigen.

Tabelle 22 Variierte Parameter für die Abscheidung von Ag₂Se auf pTNT

	Pulstime Up /ms	Pulstime Low /ms	Anzahl Pulse
2x	250	1000	500
2x	500	1000	500
2x	1000	1000	500

Der Deckungsgrad der Beschichtung steigt mit zunehmendem Up-Wert (Tabelle 22). Zudem treten bei 250/1000 inselartige Agglomerate der Beschichtung auf, während die bei 1000/1000 deutlich feiner verteilt ist, wie die Aufnahmen in kleinerer Vergrößerung (Abbildung 88) zeigen.

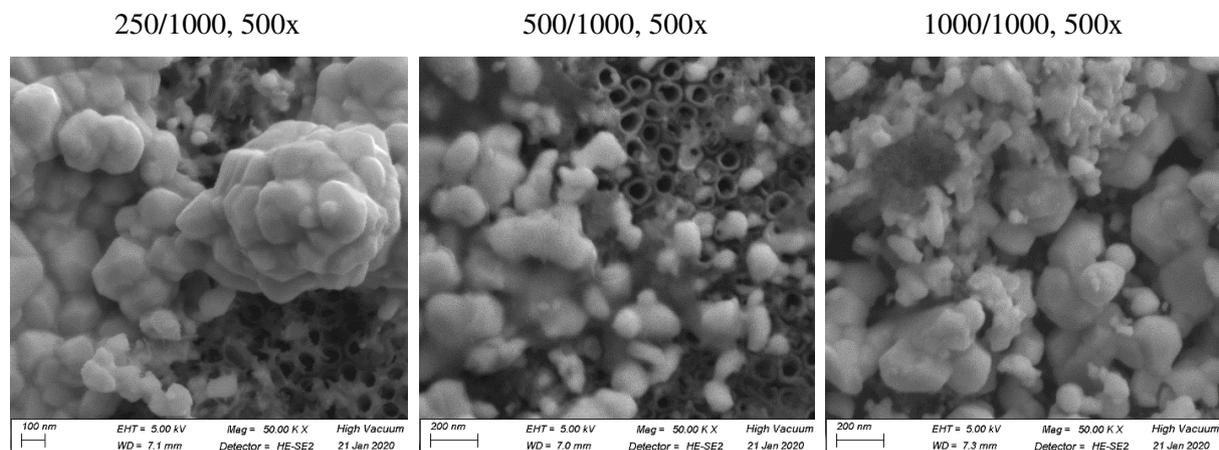


Abbildung 87 REM Aufnahmen bei 50.000x Vergrößerung von pTNT+Ag₂Se mit 500 Pulsen und x ms Up/1000 ms Low

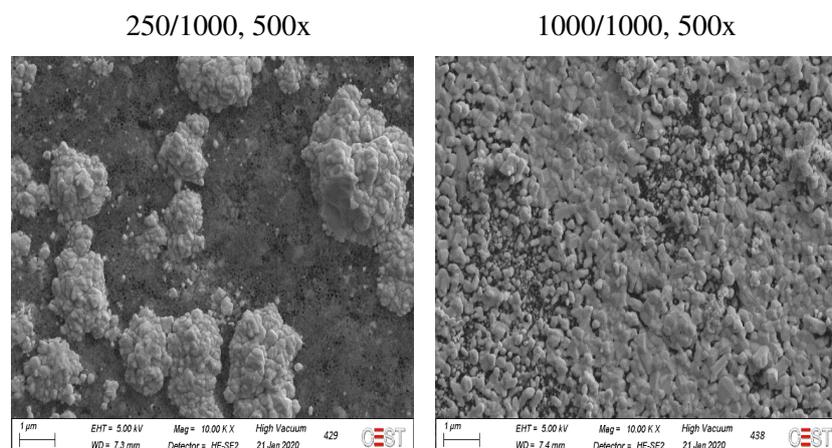


Abbildung 88 REM Aufnahmen bei 10.000x Vergrößerung von inselartiger (250 ms/1000 ms, 500x) sowie flächendeckender Beschichtung (1000 ms/1000 ms, 500x)

Auch für die Beschichtung von Ag₂Se scheint die Beschichtung mit 500/1000, 500x die passendste Option zu sein.

6. Zusammenfassung

6.1. Resumé

Infektionen an biomedizinischen Ti6Al4V Implantaten stellen ein großes Risiko für Komplikationen und Revisionseingriffe dar. Da vermehrt antibiotikaresistente Bakterien an den Infektionen involviert sind, herrscht großer Bedarf an alternativen Wirkmechanismen. J. Sun hat im Zuge seiner Dissertation [7] an einem System gearbeitet, welches durch TiO₂-Nanoröhrchen und der daraus resultierenden Struktur einerseits antihaftend wirkt und andererseits die Möglichkeit für „Biocide Release“ gibt. Um letzteren Aspekt zu nutzen, wurden die Verbindungen Se, Ag₂Se und Cu₂Se aufgrund knochenwachstumsfördernder sowie antibakterieller Eigenschaften auf den TiO₂-Nanoröhrchen abgeschieden. In-vitro Experimente mit dem Bakterienstamm Staphylococcus epidermidis konnten die antibakterielle Wirkung des Systems bestätigen.

Um den Wirkmechanismus von Se, Ag₂Se und Cu₂Se zu erforschen, wurde im Zuge dieser Arbeit die Sauerstoffreduktion untersucht. Um den Elektronentransfer der Reaktion bestimmen zu können, und somit Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden Messungen mittels rotierender Scheibenelektrode (RDE) sowie rotierender Ring-Scheibenelektrode (RRDE) an den verschiedenen Atmosphären N₂/Ar, Luft und O₂ durchgeführt. Als Elektrolyt wurde isotonische Kochsalzlösung mit 9 g/L NaCl verwendet, um in-vivo Bedingungen zu simulieren. Der gemessene Potentialbereich erstreckte sich von 0 V bis -1 V vs. Ag/AgCl (RDE) bzw. SCE (RRDE).

Anhand der Zyklovoltammogramme, die durch die RDE-Messungen erhalten wurden, konnten die Diffusionsgrenzströme in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeiten (0 – 3000 rpm) detektiert werden. Unter Anwendung der Levich-Gleichung wurden Plots angefertigt. Aus der resultierenden Steigung konnte anschließend die Anzahl der übertragenen Elektronen z bestimmt werden.

Tabelle 23 Ergebnisse der Levich-Plots

	z		z
Cu	3,64-3,91	Ag	4,58-4,71
Cu+Cu ₂ Se	1,62-1,71	Ag+Ag ₂ Se	1,62-2,31
pTNT+Cu ₂ Se	1,95-2,22	pTNT+Ag ₂ Se	-

Die Auswertungen zeigen, dass sowohl Cu₂Se als auch Ag₂Se einen 2-Elektronenmechanismus katalysieren, was für eine indirekte Sauerstoffreduktion unter Bildung von H₂O₂ spricht.

6.2. RRDE

In Bezug auf die RRDE Messungen konnte eruiert werden, dass es bei beiden Selenidbeschichtungen ab $-0,6$ V vs. SCE zur Bildung von H_2Se Gas kommt, welches anschließend am Pt-Ring oxidiert wird. Aussagen über gebildetes Wasserstoffperoxid sind nur schwer zu treffen, da es zur Überlagerung von mehreren Reaktionen am Ring kommt. Allgemein wäre ein Elektrolytwechsel vorteilhaft, da einerseits das Chlorid leicht an Oberflächen adsorbiert, wodurch Reaktionen blockiert werden, und andererseits der Scanbereich des Pt-Rings aufgrund der Oxidation von Chlorverbindungen deutlich eingeschränkt werden musste und somit wertvolle Informationen nicht erhalten werden konnten. Insgesamt fällt auch auf, dass viele Messungen an der Scheibe deutlich von den Messungen an der RDE abweichen; theoretisch sollten diese jedoch übereinstimmen. Da dies jedoch nicht bei allen Messungen der Fall ist und die Zyklovoltammogramme des Pt-Rings plausible Ergebnisse zeigen, wird vermutet, dass es zu Kontaktproblemen zwischen der Arbeitselektrode und dem Potentiostaten gekommen ist.

Prinzipiell dienen die Zyklovoltammogramme der RRDE als gute Ergänzung zu den bestehenden Resultaten aus der RDE. Generell liegt der Hauptfokus jedoch auf den RDE Messungen, welche durch eine deutlich größere Datenlage repräsentativer sind. Zudem konnte durch Abgleich der aus den RDE Messungen erhaltenen z-Werte von Cu und Ag die Zuverlässigkeit des Messsystems und der Auswertung bestätigt werden.

6.3. REM & EDX

Die Vielzahl an gemessenen Daten wurde durch eine anschließende REM- und EDX Analyse begleitet. Dabei konnte beobachtet werden, dass die TiO_2 -Nanostrukturierung der Ti6Al4V Oberfläche mit den beschriebenen Parametern in Kapitel 3.3 gut funktionierte. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass die elektrochemische Beschichtung sensibel auf die Abscheidebedingungen ist und Diskrepanzen im Bedeckungsgrad aufweist, was sich an den Messungen widerspiegelt. Es wird angenommen, dass die Länge der TiO_2 -Nanoröhrchen eine erhebliche Rolle spielt, da die Abscheidungen auf den reinen Cu bzw. Ag Substraten deutlich einheitlicher waren und verlässlichere RDE-Messergebnisse lieferten.

Betreffend der Abscheidung von Cu_2Se auf den TiO_2 -Nanoröhrchen konnte anhand der Relation von Cu zu Se (Tabelle 14) gezeigt werden, dass zum Großteil das einwertige Cu_2Se vorhanden war, aber vereinzelt auch das CuSe mit zweiwertigem Kupfer vorlag, welches weniger stabil ist. Aufgrund dessen konnte in den Zyklovoltammogrammen (Abbildung 46 und Abbildung 47) ein weiteres Plateau im Rücklauf bei ca. $-0,35$ V identifiziert werden, welches auf die Reduktion von Cu^{2+} auf Cu^+ rückzuführen ist ($z=1,2-1,3$, Abbildung 49 und Abbildung 50).

Im Hinblick auf die Ag_2Se Beschichtung auf der nanostrukturierten Oberfläche deutet ein durchschnittliches Verhältnis von 1,6:1 (Tabelle 20) darauf hin, dass neben der gewünschten Ag_2Se Verbindung zusätzlich amorphes Se abgeschieden wurde. Dies könnte aufgrund der isolierenden Eigenschaften ebenfalls dazu beigetragen haben, dass im Zusammenhang mit den Nanoröhrchen keine charakteristischen Zyklovoltammogramme erhalten werden konnten.

6.4. Kupfer

Neben der Bestimmung der vorliegenden indirekten Sauerstoffreduktion von Ag_2Se und Cu_2Se konnte das katalytische Verhalten der Materialien grundsätzlich beschrieben werden. Im Falle von reinem Kupfer konnte beobachtet werden, dass sich dieses im vorliegenden System in Form von CuCl_2^- Komplexen ab Potentialen von $-0,1 \text{ V}$ löst. Zusätzlich wurden sowohl Oxidationsreaktionen zu Cu_2O sowie ein Wechselspiel von Adsorptionsprozessen (Cl^- vs. OH^-) erkannt. Obwohl beim Cu eine direkte ORR mit $z=3,64-3,91$ diagnostiziert wurde, findet simultan auch immer mit einem geringen Anteil eine indirekte ORR statt. Dies konnte mittels RRDE Messung durch die Oxidation von H_2O_2 am Pt-Ring bestätigt werden.

Anhand der RDE Messungen von reinem Kupfer und reinem Silber konnte eine Rückkopplung mit den Reaktionsprodukten der Gegenelektrode identifiziert werden. Durch Abtrennung der Gegenelektrode mittels poröser Fritte konnte eine stabile Sauerstoffkonzentration erhalten werden, da sich das an der CE gebildete Gas nicht mehr mit dem Elektrolyten vermischen konnte.

6.5. Kupferselenid (Cu_2Se)

Die Zyklovoltammogramme der Cu_2Se Beschichtung zeigen, dass neben der katalysierten indirekten ORR auch andere Reaktionen ablaufen. Einerseits tritt ein Eielektrontransfer auf, welcher der Reduktion des zweiwertigen Kupfers in Cu_3Se_2 zuzuschreiben ist. Zusätzlich ist ab $-0,6 \text{ V}$ eine Bildung von H_2Se beobachtbar, welche insbesondere bei der RRDE Messung ersichtlich und durch die nachfolgende EDX Analyse bestätigt wird. Die Auflösung der Kupferselenid-Beschichtung, welche ebenfalls durch die Adsorption von Cu^+ am Pt-Ring ersichtlich ist, wirft die Frage nach der Langzeitstabilität auf. In der vorgesehenen Anwendung sollten idealerweise nur geringe Mengen in Lösung gehen, um eine nachhaltige antibakterielle Wirkung zu erzielen und Gewebsanreicherung zu vermeiden. Um die Stabilität der Verbindung (sowie von Ag_2Se) zu untersuchen, wurden ICP-OES Analysen des Elektrolyten nach RDE/RRDE Messungen in Auftrag gegeben. Die Durchführung dessen wurde jedoch durch die COVID-19 Maßnahmen verzögert und kann daher nicht mehr im Zuge dieser Arbeit betrachtet werden.

6.6. Silber

Genauso wie bei Cu konnte für das Silber ebenfalls eine ORR mit 4-Elektronentransfer ($z=4,58-4,71$) diagnostiziert werden. Auch bei Silber wird angenommen, dass es sich dabei um eine 2-stufige Reduktion handelt, die Detektion von H_2O_2 an der RRDE untermauern diesen Umstand. Zusätzlich wird vermutet, dass es sich bei der Reaktion bei $-0,35$ V (RDE) um die Bildung von Ag-OH Adsorbaten handelt, welche bereits bei negativen Potentialen auftreten. Als Alternative könnte ebenfalls eine Bildung von AgCl erfolgen, wofür die EDX Analysen nach den RRDE Messungen sprechen würde. Nach den RDE Messungen konnte jedoch keine so starke optische Veränderung an der Ag-Oberfläche beobachtet werden wie an der RRDE, weshalb angenommen wird, dass sich AgCl nur in sehr geringen Mengen bildet.

6.7. Silberselenid (Ag_2Se)

Die erhaltenen Daten von Ag+ Ag_2Se implizieren, dass mit $z=1,62-2,31$ eine indirekte Sauerstoffreduktion katalysiert wird. Auf der nanostrukturierten TiO_2 -Oberfläche konnten keine charakteristischen Signale erhalten werden, was dafür spricht, dass die Verbindung weniger katalytisch aktiv ist als Cu_2Se . Dennoch wird davon ausgegangen dass die Ag_2Se Beschichtung auch auf pTNT gleich katalytisch wirkt wie auf Ag und dass somit H_2O_2 im Zuge eines Zweielektronentransfers der ORR generiert wird.

Die RRDE Messungen zeigen, dass die Beschichtung ebenfalls teilweise dissoziiert und sich größere Mengen an H_2Se bilden. Zusätzlich konnte an der Oberfläche AgCl detektiert werden. Ein Plateau im anodischen Bereich während der RDE-Messung könnte die Reaktion zu AgCl zeigen, es wird jedoch vermutet, dass es sich dabei wie bei reinem Silber um eine Ausbildung einer Adsorbatschicht handelt.

6.8. Selen

Aufgrund der isolierenden Eigenschaften des abgeschiedenen, elementaren, roten Selens, war es nicht möglich aussagekräftige Messdaten der Se-Beschichtung zu erhalten, da nur sehr geringe Stromflüsse messbar waren (Abbildung 83). Eine nachträgliche Umwandlung in die thermisch-dynamisch stabile Modifikation des grauen Halbleitermetalls erweist sich als schwierig, da bereits ab 100 °C das Se zu Selentrioxid reagiert, welches anschließend sublimiert. Es wurden Versuche einer thermischen Nachbehandlung des abgeschiedenen Selens unter Inertgas (N_2) durchgeführt, es konnten jedoch weiterhin keine erfolgreichen CVs erhalten werden. Auf weitere Untersuchungen des Selens wurde verzichtet.

6.9. Titan-Substrat

Die RDE Messungen zeigen deutlich, dass die Nanoröhrchen ab -0,4 V reduziert werden. Dieser Umstand erschwert die Untersuchungen von $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Ag}_2\text{Se}$ auf pTNT, da einerseits eine Strukturbeeinflussung möglich ist und andererseits die Reduktion sehr dominant ist und weitere Reaktionen überlagert.

6.10. Abscheideparameter

In Anbetracht der Wichtigkeit der optimalen elektrochemischen Abscheidung der Selenide wurden Versuche mit variierenden Pulsparametern durchgeführt, um optimale Beschichtungen zu erhalten. Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass die Güte der Abscheidung auch bei gleichen Abscheidungsparametern abweicht, was eine Abhängigkeit von der Nanostrukturierung impliziert. Insgesamt konnte jedoch gefunden werden, dass es bei geringen Up-Zeiten (250 ms) zu einer inselartigen Agglomeration der Beschichtung kommt, während längere Up-Pulse (1000 ms) zu einer gleichmäßigeren Abscheidung führen. Für die Selenidverbindungen Ag_2Se und Cu_2Se wird empfohlen, 500up/1000low oder 1000up/1000low bei 500 Pulsen anzuwenden. Aussagen über die Eindringtiefe in die TiO_2 -Nanoröhrchen konnten nicht getroffen werden, dafür wären zusätzliche Untersuchungen mit präparierten Probenquerschnitten (FIB) empfehlenswert.

6.11. Conclusio

Alles in allem konnte die Probenpräparation nach den von J. Sun [7] beschriebenen Methoden erfolgreich durchgeführt werden. Die Untersuchungen mit der RRDE zeigten, dass sich ein Teil der Beschichtung bei negativeren Potentialen ab -0,6 V zersetzt und sich H_2Se bildet. Insgesamt ist jedoch eine Langzeitstabilität gegeben, da diese negativen Potentiale unter normalen Umständen nicht auftreten und auch die REM-Aufnahmen der gemessenen RRDE Proben lassen keine Unterschiede im Beschichtungsgrad erkennen. Angesichts der Messungen mit der RDE und den daraus resultierenden Levich-Plots konnte ein 2-Elektronentransfer für die Verbindungen Ag_2Se und Cu_2Se nachgewiesen werden, was stark auf eine indirekte Sauerstoffreduktion unter Bildung von H_2O_2 deutet. Eine antibakterielle bzw. zytotoxische Wirkung aufgrund von gebildetem Wasserstoffperoxid scheint somit wahrscheinlich.

Damit ist die wesentliche Fragestellung dieser Arbeit geklärt, womit die Anwendung der neuartigen Beschichtung greifbarer wird. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse können nun in weiterer Folge in-vitro Knochenzellversuche durchgeführt werden, welche bei positiven Resultaten auch in-vivo stattfinden sollen.

7. Literaturverzeichnis

1. Zhao, L., et al., *Antibacterial coatings on titanium implants*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2009. **91**(1): p. 470-80.
2. Liu, X., P.K. Chu, and C. Ding, *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **47**(3): p. 49-121.
3. Niespodziana, K., K. Jurczyk, and M. Jurczyk, *The synthesis of titanium alloys for biomedical applications*. Advanced Study Center Co. Ltd. Rev.Adv.Mater.Sci, 2008. **18**: p. 236-240.
4. Rogers, K.L., P.D. Fey, and M.E. Rupp, *Coagulase-Negative Staphylococcal Infections*. Infectious Disease Clinics of North America, 2009. **23**(1): p. 73-98.
5. Raad, I., A. Alrahan, and K. Rolston, *Staphylococcus epidermidis: emerging resistance and need for alternative agents*. Clin Infect Dis, 1998. **26**(5): p. 1182-7.
6. Adlhart, C., et al., *Surface modifications for antimicrobial effects in the healthcare setting: a critical overview*. Journal of Hospital Infection, 2018. **99**(3): p. 239-249.
7. Sun, J., *Oberflächenmodifikation von Titanlegierungen für antibakterielle Implantate*. 2019, Technische Universität Wien.
8. Minagar, S., et al., *A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces*. Acta Biomaterialia, 2012. **8**(8): p. 2875-2888.
9. Dau, M., Kämmerer, P. W., *Osseointegration von Implantatmaterialien*. Dentale Implantologie und Parodontologie, 2014.
10. Del Curto, B., et al., *Decreased bacterial adhesion to surface-treated titanium*. Int J Artif Organs, 2005. **28**(7): p. 718-30.
11. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-8.
12. Dee, K.C., Puleo, D.A., Bizios, R, *Protein-Surface Interactions*, in *An Introduction To Tissue-Biomaterial Interactions*. p. 37-52.
13. Ercan, B., et al., *Diameter of titanium nanotubes influences anti-bacterial efficacy*. Nanotechnology, 2011. **22**(29): p. 295102.
14. Lavenus, S., et al., *Adhesion and Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells on Titanium Nanopores*. European cells & materials, 2011. **22**: p. 84-96; discussion 96.
15. Xu, Z., et al., *Increased Mesenchymal Stem Cell Response and Decreased Staphylococcus aureus Adhesion on Titania Nanotubes without Pharmaceuticals*. Biomed Res Int, 2015. **2015**: p. 172898.
16. Piszczek, P., et al., *Biocompatibility of Titania Nanotube Coatings Enriched with Silver Nanograins by Chemical Vapor Deposition*. Nanomaterials, 2017. **7**.
17. Benjwal, P. and K. Kar, *One-step synthesis of Zn doped titania nanotubes and investigation of their visible photocatalytic activity*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **160**.
18. Liu, W., et al., *Selenium nanoparticles incorporated into titania nanotubes inhibit bacterial growth and macrophage proliferation*. Nanoscale, 2016. **8**(34): p. 15783-15794.
19. Tran, P.A. and T.J. Webster, *Selenium nanoparticles inhibit Staphylococcus aureus growth*. International journal of nanomedicine, 2011. **6**: p. 1553-1558.
20. Brozmanova, J., et al., *Selenium: a double-edged sword for defense and offence in cancer*. Arch Toxicol, 2010. **84**(12): p. 919-38.
21. Tran, P.A., et al., *Titanium surfaces with adherent selenium nanoclusters as a novel anticancer orthopedic material*. J Biomed Mater Res A, 2010. **93**(4): p. 1417-28.
22. Tran, P. and T.J. Webster, *Enhanced osteoblast adhesion on nanostructured selenium compacts for anti-cancer orthopedic applications*. Int J Nanomedicine, 2008. **3**(3): p. 391-6.
23. Tran, P.A., et al., *Differential effects of nanoselenium doping on healthy and cancerous osteoblasts in coculture on titanium*. International journal of nanomedicine, 2010. **5**: p. 351-358.
24. Clement, J.L. and P.S. Jarrett, *Antibacterial silver*. Metal-based drugs, 1994. **1**(5-6): p. 467-482.

25. Sim, W., et al., *Antimicrobial Silver in Medicinal and Consumer Applications: A Patent Review of the Past Decade (2007(-)2017)*. Antibiotics (Basel), 2018. **7**(4).
26. Matsumura, Y., et al., *Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate*. Appl Environ Microbiol, 2003. **69**(7): p. 4278-81.
27. Gunawan, C., et al., *Nanosilver Targets the Bacterial Cell Envelope: The Link with Generation of Reactive Oxygen Radicals*. ACS Appl Mater Interfaces, 2020. **12**(5): p. 5557-5568.
28. Abbasi, E., et al., *Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties*. Crit Rev Microbiol, 2016. **42**(2): p. 173-80.
29. Ewald, A., et al., *Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium*. Biomedical engineering online, 2006. **5**: p. 22-22.
30. Li, M., et al., *Toward a Molecular Understanding of the Antibacterial Mechanism of Copper-Bearing Titanium Alloys against Staphylococcus aureus*. Adv Healthc Mater, 2016. **5**(5): p. 557-66.
31. Zhang, E., et al., *A new antibacterial titanium-copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property*. Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(7): p. 4280-4287.
32. Zhang, S., et al., *Study on behaviour and mechanism of Cu²⁺ ion release from Cu bearing antibacterial stainless steel*. Materials Technology, 2015. **30**(sup6): p. B126-B132.
33. Liu, R., et al., *Antibacterial effect of copper-bearing titanium alloy (Ti-Cu) against Streptococcus mutans and Porphyromonas gingivalis*. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 29985.
34. Ma, Z., et al., *Effect of Heat Treatment on Cu Distribution, Antibacterial Performance and Cytotoxicity of Ti-6Al-4V-5Cu Alloy*. Journal of Materials Science & Technology, 2015. **31**.
35. Wroblowa, H.S., P. Yen Chi, and G. Razumney, *Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1976. **69**(2): p. 195-201.
36. Stelter, M., *Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Übergangsmetallporphyrinmodifizierten Graphitelektroden*. 2001, Technische Universität Chemnitz
37. Si, F., et al., *4 - Electrochemical Oxygen Reduction Reaction*, in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, Editors. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 133-170.
38. Dunnill, C., et al., *Reactive oxygen species (ROS) and wound healing: the functional role of ROS and emerging ROS-modulating technologies for augmentation of the healing process*. Int Wound J, 2017. **14**(1): p. 89-96.
39. Memar, M.Y., et al., *Antimicrobial use of reactive oxygen therapy: current insights*. Infection and drug resistance, 2018. **11**: p. 567-576.
40. Avery, S.V., *Molecular targets of oxidative stress*. Biochem J, 2011. **434**(2): p. 201-10.
41. Fang, F.C., *Antimicrobial actions of reactive oxygen species*. mBio, 2011. **2**(5).
42. Lemire, J.A., J.J. Harrison, and R.J. Turner, *Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications*. Nature Reviews Microbiology, 2013. **11**(6): p. 371-384.
43. Gupta, P., A. Lakes, and T. Dziubla, *Chapter One - A Free Radical Primer*, in *Oxidative Stress and Biomaterials*, T. Dziubla and D.A. Butterfield, Editors. 2016, Academic Press. p. 1-33.
44. Donner Constanze, P.L. *Elektrochemische Kinetik - V3 Kinetik&Transport*. 2010 [cited 2020 03-14]; Available from: http://userpage.fu-berlin.de/~lap/V3_Kinetik&Transport.pdf.
45. Fafilek, G., *VO Elektrochemische Messtechniken und Untersuchungsmethoden*. 2020, Technische Universität Wien.
46. Stefan, W., *The Cathode - Hydrogen evolution and oxygen reduction on polycrystalline platinum*. 2016, Technische Universität Wien: Wien.
47. Dingeldein Tanja, M.A. *Diffusion*. [cited 2020 01-27]; Available from: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/transport/pass_transport.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/transport/diffusion1.vscml.html.
48. Carl H. Hamann und W.Vielstich, *Elektrochemie*. 4 ed. 2005, Weinheim: Wiley-VCH.
49. de Gracia García Angel, M., *Aufnahme und Interpretation der zyklischen Voltammogramme substituierter p-Phenylendiamine in organischen Lösungsmitteln unter Erfassung der*

Protonenübertragungsreaktionen mittels Pyridin. 2006, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

50. Gauglitz Günter, L.H. *Polarographie*. [cited 2020 01]; 27]. Available from: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/tra/vsc/de/ch/13/trajektorien/elektrochemie.tra/Vlu/vsc/de/ch/13/vlu/echemie/messmethoden/polarographie.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/echemie/messmethoden/fickschesgesetz1.vscml.html>.
51. Compton, R.G.A.B., Craig E, *Understanding Voltammetry*. Understanding Voltammetry.
52. Gostiša-Mihelčić, B. and W. Vielstich, *Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einiger schwacher Säuren mit Hilfe rotierender Elektroden — Einfluß des elektrischen Feldes in der Doppelschicht*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1973. **77**(7): p. 476-483.
53. Vielstich, W. and F. Barz, *Zum Studium von Reaktionen und Stofftransport an rotierenden Elektroden*. Chemie Ingenieur Technik, 1977. **49**(4): p. 299-305.
54. Zhang and Han, *Viscosity and Density of Water + Sodium Chloride + Potassium Chloride Solutions at 298.15 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996. **41**(3): p. 516-520.
55. van Stroe, A.J. and L.J.J. Janssen, *Determination of the diffusion coefficient of oxygen in sodium chloride solutions with a transient pulse technique*. Analytica Chimica Acta, 1993. **279**(2): p. 213-219.
56. Whipple, G.C. and M.C. Whipple, *SOLUBILITY OF OXYGEN IN SEA WATER*. Journal of the American Chemical Society, 1911. **33**(3): p. 362-365.
57. Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 2005, Weinheim: Wiley-VCH.
58. Henze, G., *Polarographie und Voltammetrie*. 2001, Berlin: Springer Verlag.
59. Holze, R., *Elektrochemisches Praktikum*. Teubner Studienbücher Chemie. 2001, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
60. Heider, E.A., *Der Einfluss der Adsorption auf die Sauerstoffreduktionsreaktion*. 2017, Universität Ulm.
61. R. Compton, C.B., *Understanding Voltammetry (2nd edition)*. 2011: Imperial College Press.
62. o.V. *Elektrochemische Messmethoden*. Elektrochemie o.J. [cited 2020 03-14]; Available from: https://dechema.de/kwi_media/Downloads/ec/7+Messmethoden.pdf.
63. Mayrhofer, K., *Oxygen Reduction and Carbon Monoxide Oxidation on Pt - from Model to Real Systems for Fuel Cell Electrocatalysis*. 2006, Technische Universität Wien.
64. Xuanheng Zhu, K.G., Marco Bersani, Jawwad A. Darr, Paul R. Shearing, Dan J.L. Brett, *Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper-based nanocatalysts using the rotating ring-disk electrode in Electrochimica Acta*. 2018.
65. Vesztegom, S., et al., *Apparatus and methods for using a rotating ring-disk electrode with potentiodynamic control of both working electrodes, in tm – Technisches Messen*. 2017.
66. Kovács, N., et al., *Investigating products of titanium dissolution in the presence of fluoride ions with dual dynamic voltammetry, in Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2018.
67. K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade, W. Stark, *Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen*, 1995. Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Mikrostrukturtechnik.
68. Franklin, R., *In vivo Electrochemical Sensors*. 2010, University of Michigan.
69. Reed, S.J.B., *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. 2 ed. 2005, Cambridge: Cambridge University Press.
70. Vernon-Parry, K.D., *Scanning electron microscopy: an introduction*. III-Vs Review, 2000. **13**(4): p. 40-44.
71. David, M., et al., *Électrodéposition et électrodissolution de composés mixtes métal/semi-conducteur—I. Cas du sélénure d'argent*. Electrochimica Acta, 1986. **31**(7): p. 851-858.
72. Neshkova, M.T., V.D. Nikolova, and V. Petrov, *Real-time stoichiometry monitoring of electrodeposited chalcogenide films via coulometry and electrochemical quartz-crystal microgravimetry with hydrodynamic control. Ag₂+δSe case*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000. **487**(2): p. 100-110.

73. Lippkow, D. and H.H. Strehblow, *Structural investigations of thin films of copper–selenide electrodeposited at elevated temperatures*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(14): p. 2131-2140.
74. Antoni, M., *Inorganic Synthesis Methods for Nanostructured Capacitors*. 2015.
75. Leonardi, S., et al., *TiO₂ Nanotubes: Interdependence of Substrate Grain Orientation and Growth Rate*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. **7**(3): p. 1662-1668.
76. Leonardi, S., et al., *Correction to TiO₂ Nanotubes: Interdependence of Substrate Grain Orientation and Growth Characteristics*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(52): p. 29206-29208.
77. Matykina, E., et al., *Growth of TiO₂-based nanotubes on Ti–6Al–4V alloy*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(25): p. 9209-9218.
78. King, F., M.J. Quinn, and C.D. Litke, *Oxygen reduction on copper in neutral NaCl solution*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995. **385**(1): p. 45-55.
79. King, F., *Corrosion of copper in alkaline chloride environments*. 2002: Sweden. p. 71.
80. Rausch, R. 29, *Kupfer (Cu)*. *Das Periodensystem der Elemente online o.J.* [cited 2020 20-05]; Available from: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?id=redox&el=29>.
81. Giri, S. and A. Sarkar, *Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016. **163**: p. H252-H259.
82. Strehblow, H.-H., V. Maurice, and P. Marcus, *Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(24): p. 3755-3766.
83. Li, F., et al., *Boosting oxygen reduction catalysis with abundant copper single atom active sites*. *Energy & Environmental Science*, 2018. **11**(8): p. 2263-2269.
84. Rong, F., et al., *Chemical synthesis of Cu₂Se nanoparticles at room temperature*. *Materials Research Bulletin - MATER RES BULL*, 2012. **47**.
85. Massacesi, S., *Cathodic Deposition of Copper Selenide Films on Tin Oxide in Sulfate Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993. **140**(9): p. 2540.
86. Rausch, R. 47, *Silber (Ag)*. *Das Periodensystem der Elemente online o.J.* [cited 2020 05]; 21]. Available from: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=47&id=redox>.
87. Abd El Rehim, S.S., et al., *Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solutions*. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 1998. **129**(11): p. 1103-1117.
88. Jovic, B.M., V.D. Jovic, and G.R. Stafford, *Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions*. *Electrochemistry Communications*, 1999. **1**(6): p. 247-251.
89. Lützenkirchen-Hecht, D. and H.H. Strehblow, *Surface analytical investigations of the electrochemical double layer on silver electrodes in alkaline media*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(19): p. 2957-2968.
90. Hecht, D. and H.H. Strehblow, *XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997. **440**(1): p. 211-217.
91. Blizanac, B., P. Ross, and N. Marković, *Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**: p. 2264-2271.
92. Šepa, D., M. Vojnović, and A. Damjanovic, *Oxygen reduction at silver electrodes in alkaline solutions*. *Electrochimica Acta*, 1970. **15**(8): p. 1355-1366.
93. Blizanac, B.B., P.N. Ross, and N.M. Marković, *Oxygen Reduction on Silver Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskAg(hkl) Studies*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(10): p. 4735-4741.
94. Yang, Y. and Y. Zhou, *Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995. **397**(1): p. 271-278.
95. Singh, P. and D.A. Buttry, *Comparison of Oxygen Reduction Reaction at Silver Nanoparticles and Polycrystalline Silver Electrodes in Alkaline Solution*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(19): p. 10656-10663.
96. Cai, X., et al., *The mechanism of electrochemical reduction of hydrogen peroxide on silver nanoparticles*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018. **20**(3): p. 1608-1614.

97. Rausch, R. 17, *Chlor (Cl)*. Das Periodensystem der Elemente online o.J. [cited 2020 05-22]; Available from: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?id=redox&el=17>.
98. o.V. *Alias-Effekt*. o.J. [cited 2020 05-20]; Available from: <https://de.wikipedia.org/wiki/Alias-Effekt>.
99. Steudel, R., *Chemie der Nichtmetalle*. 4. ed. 2013, Berlin: de Gruyter.
100. Jarzabek, G. and Z. Kublik, *Cyclic and stripping voltammetry of Se(+4) and Se(-2) at carbon electrodes in acid solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1980. **114**(2): p. 165-177.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Zeichnung der verschiedenen antibakteriellen Aktivitäten und Mechanismen, welche durch Silber Nanopartikel hervorgerufen werden [28]	4
Abbildung 2 Mögliche Reaktionswege der Sauerstoffreduktion [35]	6
Abbildung 3 Grenzfläche zwischen Probe und Elektrolyt unter Ausbildung der Nernst'schen Diffusionsschicht sowie der Helmholtzschicht [49]	10
Abbildung 4 Relation von Rotationsgeschwindigkeit und Nernst'sche Diffusionsschichtdicke (links) sowie Diffusionsgrenzstrom (rechts) [44]	12
Abbildung 5 Nernst'sche Diffusionsgrenzschichtdicke in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit.....	13
Abbildung 6 Theoretisch berechneter Diffusionsgrenzstrom für $z=2$ und $z=4$	15
Abbildung 7 Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode[57].....	16
Abbildung 8 Zyklisches Voltammogramm eines Redox Systems [59]	17
Abbildung 9 CV von Platin in 1 N KOH, 20°C, N ₂ -Spülung, 100 mV/s	19
Abbildung 10 links: Schematischer Aufbau der rotierenden Scheiben-Elektrode (a) sowie radiales Strömungsfeld (b) [61] rechts: in der Praxis verwendeter Probenhalter mit sichtbarem radiales Strömungsfeld an einer Cu-Elektrode.....	20
Abbildung 11 Schematischer Aufbau der rotierenden Ring-Scheibenelektrode und Strömungsverlauf [62]	21
Abbildung 12 Planare und sphärische Diffusion an einer Elektrode a) Makroelektrode, laminare Diffusion dominiert b&c) je kleinere Elektroden, Anteil der Seitendiffusion nimmt zu d) Mikroelektrode mit sphärischer Diffusion[68]	23
Abbildung 13 links: unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen mit der Probe, rechts: Anregungsbirne der Primärelektronen.....	24
Abbildung 14 Kontaktierung der Arbeitselektrode.....	26
Abbildung 15 2-Elektrodenanordnung für Anodisierung und kathodische Aktivierung (links), ..	27
Abbildung 16 Eruierung des Messbereichs am Pt-Ring bei Ar-Atmosphäre; links: H ₂ -Bildung ab -750 mV, rechts: Oxidation von Chlorverbindungen ab 400 mV.....	31
Abbildung 17 Scans des Pt-Ringes während der Stabilisierung des Signals	31
Abbildung 18 Anwendung eines Tiefpass FFT-Filters mit 0,06796 Hz.....	32
Abbildung 19 Anwendung eines Blockbands FFT-Filters mit 0,0544 – 0,4623 Hz auf das bereits mit Tiefpass gefilterte Signal	32
Abbildung 20 Korrelation zwischen dem angelegten Scheibenpotential (a) und der simultan auftretenden CVs am Pt-Ring	34
Abbildung 21 CV des Platinrings bei stufenweiser Zugabe von H ₂ O ₂ bei Ar-Atmosphäre, 1000 rpm	35
Abbildung 22 CV des Pt-Rings bei stufenweiser Zugabe von H ₂ O ₂ bei Luft- (links) und O ₂ -Atmosphäre (rechts), 1000 rpm	35

Abbildung 23 Teilbereiche des CVs des Pt-Rings bei stufenweiser Zugabe von H ₂ O ₂ bei O ₂ -Atmosphäre, 1000 rpm.....	36
Abbildung 24 CVs von Reintitan (links) und Ti ₆ Al ₄ V+TiO ₂ -Nanoröhrchen (rechts) bei Luft-Atmosphäre, 10 mV/s,	38
Abbildung 25 Pourbaix-Diagramm von Ti in einem wässrigen System [74].....	39
Abbildung 26 Ti ₆ Al ₄ V +TiO ₂ -Nanoröhrchen bei Luft- und O ₂ -Atmosphäre mit angepasstem Messbereich, 10 mV/s.....	39
Abbildung 27 RRDE Messung der Scheibe von pTNT bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	40
Abbildung 28 RRDE Messung des Pt-Rings von pTNT bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	40
Abbildung 29 REM Aufnahmen einer nanostrukturierten Ti ₆ Al ₄ V-Probe bei 10.000x und 50.000x Vergrößerung	41
Abbildung 30 EDX Analyse einer anodisierten Ti ₆ Al ₄ V-Probe im ausgewählten Bereich	42
Abbildung 31 RDE Messungen von Cu-Substrat bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s	43
Abbildung 32 RDE Messung von Cu bei unterschiedlichen Atmosphären, 500 rpm	44
Abbildung 33 RDE Messung von Cu-Substrat bei O ₂ -Atmosphären mit unterschiedlichen Drehzahlen, 2 mV/s	46
Abbildung 34 RDE Messung des Cu-Substrates bei Luft- und O ₂ -Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s.....	47
Abbildung 35 Levich-Plots von Cu bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte).....	48
Abbildung 36 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Cu bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	49
Abbildung 37 RRDE Messung des Pt-Rings (Cu-disc) bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	49
Abbildung 38 RDE Messungen von Cu ₂ Se auf Cu bei Luft und O ₂ , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 1	51
Abbildung 39 RDE Messungen von Cu ₂ Se auf Cu bei Luft und O ₂ , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe	51
Abbildung 40 Ausschnitt aus der RDE Messung von Cu ₂ Se auf Cu bei O ₂ mit 2000 rpm, Messreihe 1 (Abbildung 38)	52
Abbildung 41 Vergleich der RDE-Messung von Cu und Cu+Cu ₂ Se bei Luft, 1000 rpm	52
Abbildung 42 RDE Messung von Cu+Cu ₂ Se bei Luft- und O ₂ -Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s.....	53
Abbildung 43 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu ₂ Se bei Luftatmosphäre, Messreihe 1 ..	54
Abbildung 44 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu ₂ Se bei Luftatmosphäre, Messreihe 2 ..	54
Abbildung 45 Levich-Plot und -Auswertung von Cu+Cu ₂ Se bei Luftatmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode	54
Abbildung 46 RDE Messungen von Cu ₂ Se auf pTNT bei Luft und O ₂ , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 1, Messung bei O ₂ mit FFT Tiefpass-Filter (0,068 Hz).....	55
Abbildung 47 RDE Messungen von Cu ₂ Se auf pTNT bei Luft und O ₂ , 0-3000 rpm, 10 mV/s, Messreihe 2	56
Abbildung 48 Ausschnitt aus der RDE Messung Cu ₂ Se auf pTNT bei Luft, 1000 rpm, Messreihe 1 links, Messreihe 2 rechts	57
Abbildung 49 Levich-Plots von pTNT+Cu ₂ Se bei Luft, Messreihe 1	58
Abbildung 50 Levich-Plots von pTNT+Cu ₂ Se bei Luft, Messreihe 2	58
Abbildung 51 REM Aufnahmen nanostrukturierter Ti-Proben mit Cu ₂ Se in 1000x, 10.000x und 50.000x Vergrößerung	60

Abbildung 52 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Cu+Cu ₂ Se bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	63
Abbildung 53 RRDE Messung des Pt-Rings (Cu+Cu ₂ Se-disc) bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	63
Abbildung 54 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe pTNT+Cu ₂ Se bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	64
Abbildung 55 RRDE Messung des Pt-Rings (pTNT+Cu ₂ Se-disc) bei Ar (links), Air (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	64
Abbildung 56 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen pTNT+Cu ₂ Se Probe bei Vergrößerungen 5.000x, 10.000x u. 50.000x.....	65
Abbildung 57 EDX Analyse der RRDE gemessenen pTNT+Cu ₂ Se Probe.....	65
Abbildung 58 RDE Messungen von Ag-Substrat bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s	66
Abbildung 59 RDE Messung des Ag-Substrates bei Luft- und O ₂ -Atmosphäre mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s.....	68
Abbildung 60 Levich-Plots von Ag bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte).....	69
Abbildung 61 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Ag bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	70
Abbildung 62 RRDE Messung des Pt-Rings (Ag-disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	70
Abbildung 63 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen Ag-Probe bei Vergrößerungen 30x und 10.000x.....	71
Abbildung 64 EDX Analyse der RRDE gemessenen Ag-Probe.....	72
Abbildung 65 RDE Messungen von Ag ₂ Se auf Ag bei Luft und O ₂ , 0-3000 rpm, 10mV/s.....	72
Abbildung 66 Einzelne RDE Messungen von Ag ₂ Se auf Ag bei Luft, 200 rpm und 1000 rpm....	73
Abbildung 67 Einzelne RDE Messungen von Ag ₂ Se auf Ag bei O ₂ , mit 0,105 Hz Tiefpass Filter geglättet.....	73
Abbildung 68 Grafische Darstellung des Alias-Effekts [98].....	74
Abbildung 69 RDE Messung von Ag+Ag ₂ Se bei Luft mit abgetrennter Gegenelektrode, 10 mV/s	74
Abbildung 70 Vergleich der RDE Messung von Ag und Ag+Ag ₂ Se bei Luft, 500 rpm.....	75
Abbildung 71 Levich-Plots von Ag+Ag ₂ Se bei Luft, links: freie Gegenelektrode, rechts: abgetrennte Gegenelektrode (Fritte)	76
Abbildung 72 RDE Messungen von Ag ₂ Se auf pTNT bei 0-500 rpm und O ₂ -Atmosphäre.....	77
Abbildung 73 REM-Aufnahmen verschiedener gemessener RDE-Proben von pTNT+Ag ₂ Se bei 10.000x Vergrößerung	77
Abbildung 74 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe Ag+Ag ₂ Se bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	78
Abbildung 75 RRDE Messung des Pt-Rings (Ag+Ag ₂ Se-disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	79
Abbildung 76 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen Ag+Ag ₂ Se Probe bei Vergrößerungen 1.000x u. 10.000x.....	79
Abbildung 77 EDX Analyse der RRDE gemessenen Ag+Ag ₂ Se Probe	80
Abbildung 78 RRDE Messung (geglättet) der Scheibe pTNT+Ag ₂ Se bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 1 mV/s	80
Abbildung 79 RRDE Messung des Pt-Rings (pTNT+Ag ₂ Se-disc) bei Ar (links), Luft (mittig), O ₂ (rechts), 1000 rpm, 200 mV/s	80
Abbildung 80 Vergrößerte Ansicht des charakteristischen Bereich der RRDE Messung am Pt-Ring unter Luft.....	81

Abbildung 81 REM Aufnahmen der RRDE gemessenen pTNT+Ag ₂ Se Probe, Vergrößerungen 1.000x, 10.000x u. 50.000x.....	81
Abbildung 82 EDX Analyse der RRDE gemessenen pTNT+Ag ₂ Se Probe.....	82
Abbildung 83 RDE Messungen von Se auf pTNT bei unterschiedlichen Atmosphären und Drehzahlen, 10 mV/s	83
Abbildung 84 REM Aufnahmen von pTNT+Cu ₂ Se mit 1000/1000 Up/Low bei 250 und 500 Pulsen.....	85
Abbildung 85 REM Aufnahmen bei 50.000x Vergrößerung von pTNT+Cu ₂ Se mit 500 Pulsen und x ms Up/1000 ms Low Up	86
Abbildung 86 Empfohlene Parameter für die Abscheidung von Cu ₂ Se mit potentiostatischen Pulsen.....	86
Abbildung 87 REM Aufnahmen bei 50.000x Vergrößerung von pTNT+Ag ₂ Se mit 500 Pulsen und x ms Up/1000 ms Low	87
Abbildung 88 REM Aufnahmen bei 10.000x Vergrößerung von inselartiger (250 ms/1000 ms, 500x) sowie flächendeckender Beschichtung (1000 ms/1000 ms, 500x)	87

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Mögliche Reaktionspfade der Sauerstoffreduktion.....	6
Tabelle 2 Berechnung der theoretischen Diffusionsgrenzschicht.....	13
Tabelle 3 Werte benötigter Konstanten	14
Tabelle 4 Berechnung des theoretischen Grenzstromes bei z=2 und z=4.....	14
Tabelle 5 Theoretische Korrelation der Messdaten	15
Tabelle 6 Bei der Probenpräparation verwendete Materialien.....	25
Tabelle 7 Geometrien der hergestellten Proben/Arbeitselektroden	26
Tabelle 8 Parameter und Elektrolytzusammensetzung der elektrochemischen Abscheidung	27
Tabelle 9 Elementzusammensetzung laut EDX Analyse einer anodisierten Titan-Probe im ausgewählten Bereich	42
Tabelle 10 Redoxpotentiale von Kupfer und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [80].....	45
Tabelle 11 Redoxpotentiale von Kupfer und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 14; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [80]	45
Tabelle 12 Berechneter Elektronenübergang für reines Kupfer anhand des Levich-Plots	48
Tabelle 13 Ergebnisse des Levich-Plots für pTNT+Cu ₂ Se bei Luft, Messreihe 1 links, Messreihe 2 rechts	59
Tabelle 14 EDX Analysen von Cu und Se in at% der pTNT+Cu ₂ Se Proben aus Abbildung 51... 61	
Tabelle 15 Redoxpotentiale von Silber und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [86].....	67
Tabelle 16 Redoxpotentiale von Silber und dessen Oxidationsstufen bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 14; Ionenaktivitäten 1 mol/L vs. SHE [86]	67
Tabelle 17 Berechneter Elektronentransfer für reines Silber anhand des Levich-Plots.....	69
Tabelle 18 Vergleich der gemessenen Stromdichte j bei Ag und Ag+Ag ₂ Se.....	75
Tabelle 19 Berechneter Elektronentransfer für Ag ₂ Se auf Ag anhand des Levich-Plots.....	76
Tabelle 20 EDX Analysen von Ag und Se in at% der pTNT+Ag ₂ Se Proben.....	78
Tabelle 21 Variierte Parameter für die Abscheidung von Cu ₂ Se auf pTNT.....	84
Tabelle 22 Variierte Parameter für die Abscheidung von Ag ₂ Se auf pTNT.....	87
Tabelle 23 Ergebnisse der Levich-Plots.....	88

10. Abkürzungen

Ag/AgCl	Silber-Silberchloridelektrode
BSE	Rückstreu-Elektronen (Back Scattered Electrons)
CE	Gegenelektrode (Counter Electrode)
CV	Zyklische Voltammetrie/Voltammogramm (Cyclic voltammogram/voltammetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (Induced Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy)
ORR	Sauerstoffreduktion (Oxygen Reduction Reaction)
pTNT	P-dotierte Titandioxid-Nanoröhrchen (Titania-Nanotubes doted with phosphor)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (Rotating Disc Electrode)
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (Rotating Ring Disc Electrode)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies (Reactive Oxygen Species)
SCE	Gesättigte Kalomelektrode (Saturated Calomel Electrode)
SE	Sekundärelektronen
SHE	Standardwasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode)
WE	Arbeitselektrode (Working Electrode)
Chemikalien	
Ag ₂ Se	Silber(I)selenid
AgCl	Silberchlorid
AgNO ₃	Silbernitrat
Cu ₂ Se	Kupfer(I)selenid
(CH ₃ COO) ₂ Cu * H ₂ O	Kupferacetat
H ₂ O ₂	Wasserstoffhydroxid
H ₂ Se	Selenwasserstoff
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
NaOH	Natronlauge
Na ₂ SeO ₃	Natriumselenat
NaSCN	Natriumthiocyanat
TiO ₂	Titandioxid