

Ressourcenschonung durch Anwendung innovativer Metallnanopartikel- Metallmatrix-Systeme für tribologische Anwendungen

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 26659 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

August 2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26659	Referat	21/2	Fördersumme	€ 424.000,00
----	--------------	---------	-------------	-------------	---------------------

Antragstitel **Ressourcenschonung durch Anwendung innovativer Metallnanopartikel-Metallmatrix-Systeme für tribologische Anwendungen**

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate	29.05.08		

Zwischenberichte	Stand 12/08
------------------	-------------

Bewilligungsempfänger	IPT GmbH	Tel	0711/900710
	International Plating Technologies GmbH	Fax	0711/9007120
	Vor dem Lauch 10	Projektleitung	
	70567 Stuttgart	Matthias Kurrle	
		Bearbeiter	

Kooperationspartner FUB Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie, Takustraße 3, 14195 Berlin
Largentec GmbH, Am Waldhaus 32, 14129 Berlin
fem Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie, Katharinenstraße 17, 73525 Schwäbisch Gmünd

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Vorhabens ist es, durch kontrollierte Einbettung von Metallnanopartikeln in galvanisch abgeschiedenen Metallmatrix-Systemen (z.B. Ni-Nano-Au) die tribologischen Eigenschaften der Metalloberfläche in Automobilanwendungen (Zylinder, Steckverbinder) signifikant zu verbessern und damit deren Einsatzzeitraum zu verlängern. Durch die reduzierte Menge des notwendigen Edelmetalls als Nanopartikel statt wie bisher als geschlossene Deckschicht und die Verwendung cyanidfreier Komplexierungsmittel ist auch ein entscheidender Beitrag zur Umweltentlastung zu erwarten.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Herstellung und chemische Charakterisierung verschiedener Kern-Schale-Systeme wird von der FUB bearbeitet, mit den Schwerpunkten: Synthese von dendritischen Kern-Schale-Nanopartikeln, deren chemischer Charakterisierung, die Erzeugung von stabilisierten Metallnanopartikeln für die Metallabscheidung, deren Optimierung im Herstellungsprozess und das Scale-up nach ökologischen Aspekten. Die elektrochemische Charakterisierung der zum Einsatz kommenden Elektrolyte im Zusammenwirken mit den Metall-Nano-Systemen erfolgt durch Fa. Largentec, ebenso wie die Begleitung von Industrietests bei Steckverbinderherstellern. Die praxisbezogene Anwendungsentwicklung der Elektrolytsysteme im Labor und im Technikum ist Aufgabe des Koordinators IPT, der die Gestaltung der galvanischen Zellen, die Elektrolytbewegung und die Geometrie von Blenden und Anoden optimiert. Die Kompatibilität der neuen Dispersionselektrolyte mit konventionellen Additivsystemen sowie die Langzeitstabilität der Lösungen werden betrachtet. Der Arbeitsplan des fem konzentriert sich auf die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten, um optimale Parameter für den Partikeleinbau zu ermitteln. Die wesentlichen Methoden hierbei sind Untersuchungen im Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop an der Oberfläche sowie im Querschliff (nach Ionenpräparation), EDX-Analyse, RFA, XRD, GDOES, Härteprüfung und tribologische Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Vielzahl von verschiedenen Kern-Schale-Systemen mit unterschiedlichen Eigenschaften in Bezug auf die Funktion als Nanotransporter in einer galvanischen Abscheidung wurden an der FU Berlin entwickelt. Nach eingehenden Untersuchungen der Schichten, in die Nanopartikel mit den verschiedenen Kern-Schale-Systemen eingelagert wurden, wurde ein „perfektes“ System gefunden und für den Hauptteil der weiteren Untersuchungen verwendet.

Es ist gelungen, Gold-Nanopartikel sehr gleichmäßig in eine Nickelmatrix einzulagern. Diese Einlagerung wirkt sich positiv auf das Verschleißverhalten der Schicht aus. Die eingelagerten Gold-Nanopartikel bilden bei der Reibung einen Schmierfilm aus, der einerseits den Verschleiß mindert, andererseits auch für einen konstanten Kontaktwinkel sorgt, wie er bei Steckverbindern von entscheidender Bedeutung ist.

Für die Abscheidung einer rissfreien Schicht mit genannten Eigenschaften ist die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Stromdichte während der Abscheidung und die Schichtdicke besonders wichtig.

Eine weitere Herausforderung in diesem Projekt ist die Probenpräparation vor der metallographischen Untersuchung. Durch Ionenätzen der Querschliffproben konnten die optimalen Parameter für den Einbau der Nanopartikel ermittelt werden.

In den Versuchen zur Aufskalierung konnten rissfreie, haftfeste Schichten auf Zylinderliner abgeschieden werden, die bisher allerdings noch nicht glänzend, sondern mit einem Strömungsmuster abgeschieden wurden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Dr. Paul Servin: *Metal nanoparticle applications*, Tag der Chemie, Berlin, 2010
- Dr. Paul Servin: *The next generation connectors*, Polymers in Biomedicine & Electronics, Berlin, 2010

- Prof. Uwe Landau: *Galvanische Beschichtungen von elektrischen Kontakten*, Diskussionsveranstaltung des VDE/ETG-Fachbereich Kontaktverhalten und Schalten, Ettlingen, 2008
- Prof. Uwe Landau: *Modern Electroplating, Iranplating*, Teheran, 2008
- Prof. Uwe Landau: *Beitrag der galvanischen Oberflächenbeschichtung zur Wertschöpfung bei elektrischen Bauteilen*, Kongress Stanztechnik, Dortmund, 2009
- Dr. Carsten Meyer: *The Deposition of Nickel-Matrix Layers*, Nanocoatings, Dresden, 2010

- Dr. Zielonka: *Electrochemical incorporation of gold nanoparticles in metal matrix systems*, GOLD 2009, Heidelberg, 2009

- Hr. Kurrle: *Fewer process steps in cylinder production*, ERA Packaging Conference, St. Petersburg, 2009
- Hr. Kurrle: *High Speed Plating System In Cylinder Production*, ERA Annual Meeting, Brüssel, 2009
- Hr. Kurrle: *IPT new Nickel Monolayersystem*, ERA Joint Meeting, Barcelona, 2010
- Hr. Kurrle: *New Plating System In Cylinder Production*, ERA Board Meeting, Hamburg, 2010

Fazit

In diesem Projekt ist es gelungen haftfeste, rissfreie und glänzende Schichten mit einer homogenen Nanopartikeleinlagerung zu erzeugen. Viele der Abscheidungsmechanismen konnten im Verlauf der Arbeiten geklärt werden, jedoch bleiben einige wenige Fragen, wie z. B. der Grund für die Feinkörnigkeit der Ni-nano-Ag-Schichten, die mit PEI-Me als Nanotransporter abgeschieden wurden.

1 Inhalt

1	Inhalt	1
2	Verzeichnis der Abbildungen	2
3	Zusammenfassung.....	5
4	Einleitung	6
5	Synthese der Polymere und Nanopartikel.....	7
5.1	Synthese von PEI-GLU.....	7
5.2	Synthese von PEI-GLU / nano Au.....	7
5.3	Synthese von (PEI-PAMAM 25% / PEI-GLU 75%) / nano Au.....	8
5.4	Synthese von (PEI-PAMAM 50% / PEI-GLU 50%) / nano Au.....	9
5.5	Synthese von (PEI-PAMAM 75% / PEI-GLU 25%) / nano Au.....	10
5.6	Synthese von PEI-GLU (DF: 25%, 50%).....	11
5.7	"Perfektes" PEI-GLU (DF: 25%).....	12
5.8	Synthese von PEI-PEG	13
5.9	Synthese von PEI-Me	14
5.10	Synthese von PEI-Amido.....	15
5.11	Abbauprodukte.....	16
5.12	Entwicklung weiterer Matrix-Systeme	21
6	Die Stabilität der Nanotransporter in der Elektrolytlösung.....	22
7	Elektrochemische Untersuchungen im Nickelsulfamatbad.....	26
7.1	Experimenteller Aufbau.....	28
7.2	Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode.....	29
7.3	Das elektrochemische Verhalten der Polymere	30
7.4	Der Einfluss der Konzentration an PEI25K-nAu.....	32
7.5	Der Einfluss der Stromdichte.....	35
7.6	Der Einfluss des pH-Wertes.....	41
7.7	Der Einfluss der Konzentration an Chlorid-Ionen.....	47
7.8	Der Einfluss des Vernetzungsgrades des Polymers	49
7.9	Die Abscheidung von Silber-Nanopartikeln.....	50
7.10	Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse.....	51
7.11	Eigenschaftsprofile der Nickelschichten.....	53
7.11.1	Härtemessungen der Nickelschichten	53
7.11.2	Tribologische Untersuchungen	54
7.11.3	Bestimmung des Kontaktwiderstandes	58
7.11.4	Korrosionsverhalten der Nickelschichten	59
7.12	Zusammenfassung der Eigenschaftsprofile der Schichten	60
8	Probenpräparation	61
8.1	Geräte und Methoden.....	61
8.2	Der Einfluss des Ionenätzens	64
8.3	Untersuchungen mit dem hochauflösenden FE-REM	67
8.4	Charakterisierung von Nickel-nano-Gold- bzw. Nickel-nano-Silber-Proben	68
9	Beschichtung von Praxis-Demonstratoren im Technikumsmaßstab	73
9.1	Zusammenfassung der Technikumsversuche	81
10	Lasergravur.....	82
11	Fazit	83
12	Literatur.....	84

2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Reaktion von Glucolacton mit PEI, X = 100 %	7
Abbildung 3: Mischung von PEI-PAMAM und PEI-GLU	8
Abbildung 4: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 25% / PEI-GLU 75%) / nano Au.....	9
Abbildung 5: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 50% / PEI-GLU 50%) / nano Au.....	10
Abbildung 6: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 75% / PEI-GLU 25%) / nano Au.....	11
Abbildung 7: Reaktion von PEI mit Gluconolaktone bei 25% bzw. 50% Funktionalisierung .	12
Abbildung 8: TEM Aufnahme der `perfekten` PEI-GLU 25% Gold-Nanopartikel	13
Abbildung 9: Aktivierung von PEG mit Phenylchloroformat	14
Abbildung 10: Synthese von PEI-PEG	14
Abbildung 11: Synthese von PEI-Me	15
Abbildung 12: Synthese von PEI-Amido	15
Abbildung 13: 1H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 7 Ah.....	18
Abbildung 14: 1H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah.....	18
Abbildung 15: 1H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah, getrennte Elektrodenräume	19
Abbildung 16: 1H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah, getrennte Elektrodenräume	19
Abbildung 17: TEM Aufnahme von Gold-Nanopartikeln aus PEI5K.....	20
Abbildung 18: TEM Aufnahme von Gold-Nanopartikeln aus PEI25K.....	21
Abbildung 19: Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität von Gold-Nanopartikeln nach jeweils 6 Tagen; a: PEI25K-nAu; b: PEI-Amido-nAu.....	22
Abbildung 20: Stabilität von Gold-Nanotransportern im Nickelelektrolyten.....	24
Abbildung 21: Stabilität von Gold- und Silber-Nanotransportern im Nickelelektrolyten.....	25
Abbildung 22: Modell der elektrochemischen Abscheidung der Nanopartikel.....	27
Abbildung 23: Einfluss des Nanotransporters auf die abgeschiedene Nickelschicht.....	27
Abbildung 24: Elektrochemischer Messplatz	28
Abbildung 25: Strom-Spannungskurven der Polymere im Nickelelektrolyten; 1 mV/s; 60°C	30
Abbildung 26: Adsorptionsmodell von PEI25K und PEI-GLU	31
Abbildung 27: Anodischer Bereich der Strom-Spannungskurve von PEI25K und PEI-GLU; 10 mV/s; 60°C	32
Abbildung 28: Einfluss der Konzentration an PEI25K-nAu auf die Inhibition; 1 mV/s; 60°C	33
Abbildung 29: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten; 60°C; a: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -0,5 A/dm ² ; b: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -4,0 A/dm ² ; c: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -8,0 A/dm ² ; d: 1,6 g/l PEI25K-nAu, -8,0 A/dm ²	34
Abbildung 30: stationäre Strom-Spannungskurve der Nickelabscheidung (galvanostatisch); 60°C	35
Abbildung 31: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K-nAu für unter-schiedliche Stromdichten; a: 0,5 A/dm ² ; b: 1,0 A/dm ² ; c: 1,5 A/dm ² ; d: 4,0 A/dm ²	36
Abbildung 32: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K für unterschiedliche Stromdichten; a: 0,5 A/dm ² ; b: 1,0 A/dm ² ; c: 1,5 A/dm ² ; d: 4,0 A/dm ²	38
Abbildung 33: REM Oberflächenaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K- nAu für unter-schiedliche Stromdichten; a und b: 0,5 A/dm ² ; c und d: 2,0 A/dm ² ; e und f: 4,0 A/dm ²	39
Abbildung 34: GDOES Messungen der Nickelschicht in Abhängigkeit von der Stromdichte40	

Abbildung 35: Goldgehalt im GDOES Tiefenprofil der Nickelschicht für verschiedene Stromdichten	41
Abbildung 36: Strom-Spannungskurven von PEI25K für unterschiedliche pH-Werte; 1 mV/s; 60°C	42
Abbildung 37: Modell der Adsorption von PEI25K für unterschiedliche pH-Werte	42
Abbildung 38: GDOES Analyse der Nickelschicht in Abhängigkeit vom Puffersystem.....	44
Abbildung 39: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten mit PEI25K-nAu unter Verwendung des Acetat-Puffers; 60 °C; 4,0 A/dm ² für 14 min.; a: pH-Wert 4,9; b: pH-Wert 3,7; c: pH-Wert 3,0; d: pH-Wert 2,7	45
Abbildung 40: Strom-Spannungskurven des Nickelsulfamat-Elektrolyten mit 1,6 g/l PEI25K-nAu und 0 – 10 g/l Borsäure; 1 mV/s; 60°C.....	46
Abbildung 41: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten aus dem Nickelsulfamat-Elektrolyten ohne Puffersystem; 60°C; a) 4 A/dm ² ; b) 5 A/dm ²	47
Abbildung 42: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K-nAu für unterschiedliche Stromdichten bei doppeltem Chloridgehalt; a: 0,5 A/dm ² ; b: 1,5 A/dm ² ; c: 2,0 A/dm ² ; d: 4,0 A/dm ²	48
Abbildung 43: GDOES Analyse des Goldgehaltes von Nickelschichten mit PEI25K-nAu und PEI70K-nAu	50
Abbildung 44: GDOES Analyse von Nickelschichten mit Gold- und Silber-Nanopartikeln..	51
Abbildung 45: Schematische Darstellung des Einbaus der Nanopartikel in die Nickelschicht	52
Abbildung 46: Vergleich der Härte nach Vickers für verschiedene Metallschichten	54
Abbildung 47: Tribosystem Zylinder gegen Zylinder	55
Abbildung 48: Verschleißvolumina der Proben in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis von Polymer und Nanotransporter	56
Abbildung 49: Verschleißvolumina der Proben in Abhängigkeit vom Gehalt des Polymers in der Elektrolyt-Lösung	58
Abbildung 50: Bestimmung des Kontaktwiderstandes während der Verschleißmessung; a: für einen Nিকেlelektrolyten mit PEI25K; b: für einen Nিকেlelektrolyten mit PEI25K-nAu	59
Abbildung 51: Spannungs-Stromkurve zur Bestimmung des Korrosionspotentials	60
Abbildung 52: links: Standard-Schliff, rechts: Schliff zum Ionenätzen	62
Abbildung 53: Prinzipskizze der Funktionsweise der Ionenstrahl-Ätzanlage	62
Abbildung 54: Ionenstrahl-Ätzanlage RES 101 GVN von Bal-Tec	63
Abbildung 55: links: klassische Nickeldispersionsschicht mit TiN-Partikeln (ca. 100 nm Partikelgröße) rechts: Nickel-nano-Gold-Dispersionsschicht (ca. 6 nm Partikelgröße)	63
Abbildung 56: links: klassische Nickeldispersionsschicht mit TiN-Partikeln (ca. 100 nm Partikelgröße) rechts: Nickel-nano-Gold-Dispersionsschicht (ca. 6 nm Partikelgröße)	64
Abbildung 57: REM-Bilder im Vergleich, normal präpariert (links) und mit Ionenätzen (rechts)	65
Abbildung 58: "Wellenbildung" durch Anstellwinkel von 5° statt 3° (Optimum).....	65
Abbildung 59: vorgetäuschte Defekte (5° statt 3°)	66
Abbildung 60: Böschung täuscht Schicht und Gefüge vor.	66
Abbildung 61: Vorgetäuschte Mehrschichten.....	67
Abbildung 62: Hochauflösendes FE-REM - LEO Supra 55VP mit Oxford-EDX-System.....	68
Abbildung 63: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K in der Übersicht (0,5/4/8/12 A/dm ² , von oben links nach unten rechts)	69
Abbildung 64: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K im Detail (0,5/4/8/12 A/dm ² , von oben links nach unten rechts)	70
Abbildung 65: Einfluss des Polymers auf die Rauheit (Ni / nur PEIME / PEIME+nAg (SE) / PEIME+nAg (RE)).....	71

Abbildung 66: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K (0,5 A/dm ² : 5,3% / 4 A/dm ² : 1,5% / 8 A/dm ² : 0,9% / 12 A/dm ² : 0,8%; von oben links nach unten rechts)	72
Abbildung 67: Beispiele für den Einfluss der Vorbehandlung (links schlechte Haftung ohne Vornickel) und der Elektrolytsteuerung (rechts diskontinuierliche pH-Steuerung)	72
Abbildung 68: Beispiele für eine zweiphasige Abscheidung (links Übersicht, rechts Detail)	73
Abbildung 69: Versuchsaufbau mit umgebautem Laborrührwerk	74
Abbildung 71: dunkle und matte Schicht.....	75
Abbildung 72: mit Teflonschlauch abgeschirmter Kupferstab.....	76
Abbildung 73: mit Nickel-PEI beschichteter Kupferstab	77
Abbildung 74: mit Nickel-Goldnanopartikeln beschichteter Kupferstab	77
Abbildung 76: Anordnung Zylinderliner und Anode in der Technikumsanlage.....	79
Abbildung 77: vorvernickelter, mit Nickel-nano-Gold beschichteter Zylinderliner	79
Abbildung 78: oben links: 1 A/dm ² , oben rechts: 2,3 A/dm ² , unten links: 3,7 A/dm ² , unten rechts: 45 Minuten bei 3,7 A/dm ²	81
Abbildung 79: Lasergravur in einer Ni-nano-Ag-Schicht	82

3 Zusammenfassung

In dem 18-monatigen DBU wurden Polymere synthetisiert, die einerseits als Basis für die Herstellung von Metall-Nanopartikeln und sowie als Nanotransporter für die Einlagerung der Metallpartikel in die Nickelschicht dienten. Als Abstandhalter zwischen den Teilchen dient die voluminöse Hülle, so dass eine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel in der Nickelschicht erreicht werden konnte. Die Auswahl der Matrixsysteme wurde dadurch eingeschränkt, dass die Polymerhülle die Nanopartikel nicht vor Oxidation schützen kann und Nanopartikel aus unedlen Metallen in wurden in einer Matrix aus edleren Metallen aufoxidiert.

Elektrochemische Untersuchungen der Nanopartikel in wässriger Lösung sowie auch im Nickelsulfamat-Elektrolyten ergaben eine hohe Stabilität des PEI25K-nAu-Nanopartikels.

Es wurde der Einbau der Nanopartikel in die Metallschicht elektrochemisch untersucht, wobei sich zeigte, dass sich während der Abscheidung zwei verschiedene Phasen, eine mit einer hohen und eine mit einer niedrigen Goldeinbaurrate, bilden. Weiterhin wurde der Einfluss der verschiedenen Bad- und Abscheidungsparameter auf die Goldeinlagerung untersucht.

Tribologische Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten ergaben einen sehr positiven Einfluss der Gold-Nanopartikel auf das Verschleißverhalten. Es wurde bei den Untersuchungen der Verschleiß beider Reibpartner durch die Ausbildung eines Schmierfilms günstig beeinflusst und gleichzeitig der Kontaktwiderstand konstant durch den Goldfilm konstant gehalten. Ebenso konnte keine verminderte Korrosionsbeständigkeit festgestellt werden.

Eine besondere Herausforderung an die metallographische und oberflächenanalytische Charakterisierung war die Probenpräparation der Metallnanopartikel-Metallmatrixsysteme. So wurden die Proben ionenstrahlgeätzt um Fehlinterpretationen bei den nachfolgenden REM-Untersuchungen zu vermeiden.

Zuletzt wurden Proben im Technikumsmaßstab angefertigt, angefangen mit größeren Kupferstäben bis hin zu Zylinderlinern. Um größere Proben zu Beschichten waren weitere Optimierungsschritte notwendig, da nicht mehr mit Laborchemikalien, sondern mit den in der Galvanotechnik üblichen Ansatzlösungen gearbeitet wurde.

4 Einleitung

Eine Oberflächenbeschichtung kann die Eigenschaften wie Verschleißfestigkeit und Reibeigenschaften eines Produktes erheblich verbessern.

In der Automobilindustrie werden Oberflächen mit hoher Verschleißfestigkeit, Korrosions- und Temperaturbeständigkeit für leistungsfähige Kontakte gefordert.

Ziel dieses Projektes ist die kontrollierte Einlagerung von Metall-Nanopartikeln in galvanisch abgeschiedene Metallmatrixsysteme. Die abgeschiedenen Schichten sollen mit ihren tribologischen Eigenschaften die bisher in der Automobilindustrie für Steckverbinder verwendeten geschlossenen Edelmetallschichten ersetzen können. Durch längere Standzeiten, reduzierte Menge des Edelmetalls und den Einsatz von cyanidfreien Komplexmitteln wird ein entscheidender Beitrag zur Umweltentlastung erwartet.

Die Herstellung und Charakterisierung neuartiger funktioneller Schichtsysteme als Basis für die ressourcenschonende Herstellung von hochverschleißfesten Komponenten werden grundlegend untersucht.

Für die Entwicklung hochwertiger Beschichtungen für Steckverbinder wurden verschiedene Kern-Schale-Systeme synthetisiert und auf ihre Eignung als Nanotransporter bei einer galvanischen Beschichtung sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab getestet. Begleitend dazu wurden die abgeschiedenen Schichten metallographisch charakterisiert, um die geeigneten Parameter zu ermitteln.

5 Synthese der Polymere und Nanopartikel

5.1 Synthese von PEI-GLU

5 g PEI (25 kDa, 16.2 mmol g⁻¹ T- und L Einheiten) werden mit 7,3 g (41 mmol) Glucolacton und 740 mg (41 mmol) Wasser gut homogenisiert und 10 Minuten bei 140 °C aufgeschmolzen. Das Gemisch wird mit einem Spatel gemischt, bis es sehr zäh und braun wird. Nach dem Erkalten erhält man einen braunen, spröden Feststoff (Ausbeute 99%). Unter diesen Bedingungen verdampft etwa 50% des zugesetzten Wassers. Man erhält sowohl 30% ionisch als auch 70% kovalent gebundene Gluconsäure (Abbildung 1).

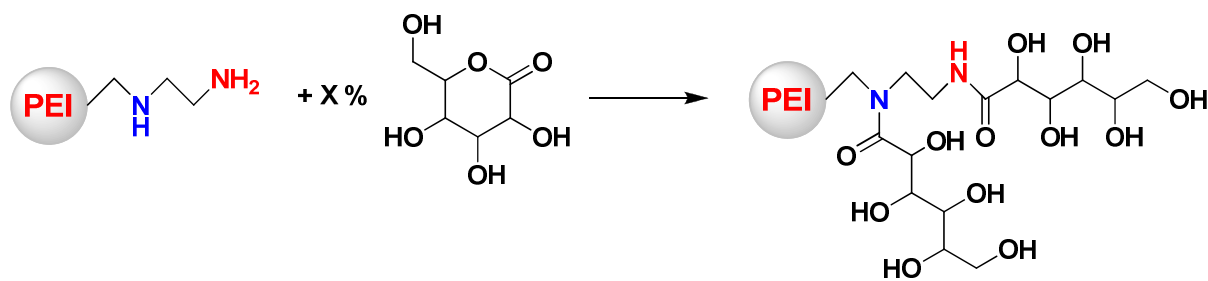


Abbildung 1: Reaktion von Glucolacton mit PEI, X = 100 %

5.2 Synthese von PEI-GLU / nano Au

Zu 7,5 ml einer wässrigen Lösung von 2,8 g/l Gold, vorgewärmt auf 60 °C, werden 7,5 ml einer wässrigen Lösung von 40,6 g/l PEI-GLU gegeben. Die Lösung wird für 12 Stunden bei 60 °C gerührt. Man erhält eine Lösung roter Gold-Nanopartikel (Abbildung 2).

Im Vergleich zum Polymer PEI-PAMAM ist die stabilisierende Funktion von PEI-GLU auf die Metall-Nanopartikel herabgesetzt. Die Lösungen der Gold Nanopartikel, die mit PEI-GLU synthetisiert wurden, sind weniger stabil.



Abbildung 2:
nano Au

Es bilden sich größere Agglomerate, so dass die Ausfällung größerer Goldteilchen erfolgt. Auch die Kapazität von PEI-GLU Gold aufzunehmen, ist im Vergleich zu PEI-PAMAM nur halb so groß. Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir uns für eine Mischung der beiden Polymere entschlossen. Damit sind wir in der Lage, die gute Aufnahmefähigkeit von Gold des PEI-PAMAM sowie dessen Stabilität in Elektrolyt-Lösungen mit dem positiven Einfluss von PEI-GLU auf die Metallabscheidung zu kombinieren.

Aus diesem Grund wurden drei Polymermischungen hergestellt, mit denen die Gold-Nanopartikel synthetisiert wurden.

5.3 Synthese von (PEI-PAMAM 25% / PEI-GLU 75%) / nano Au

7,5 ml einer Lösung von 5,6 g/l Gold wurden auf 60 °C vorgewärmt. Anschließend wurde ein Gemisch einer Polymer-Lösung von 10,15 g/l PEI-PAMAM und 30,45 g/l PEI-GLU (Gesamt-Polymer-Konzentration 40,6 g/l) zugesetzt und für 12 Stunden gerührt (Abbildung 3).

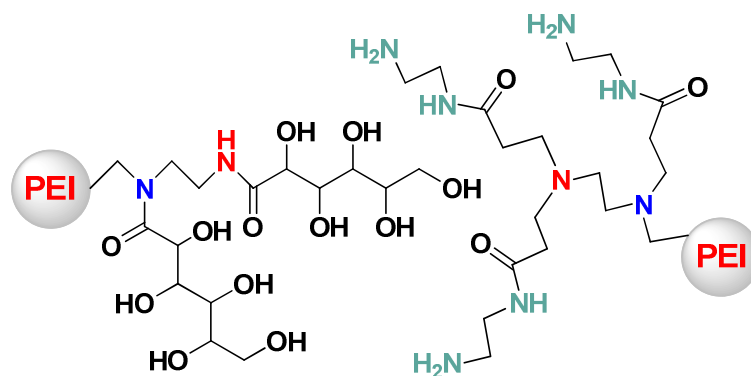


Abbildung 3: Mischung von PEI-PAMAM und PEI-GLU

Die TEM Aufnahme von Abbildung 4 zeigt, dass die Gold-Nanopartikel aufgrund der hohen Lösungskonzentration von PEI-GLU eine Tendenz zum Agglomerieren

aufweisen. In der Elektrolyt-Lösung führt dies zu einer größeren Menge an ausgefällten Goldteilchen.

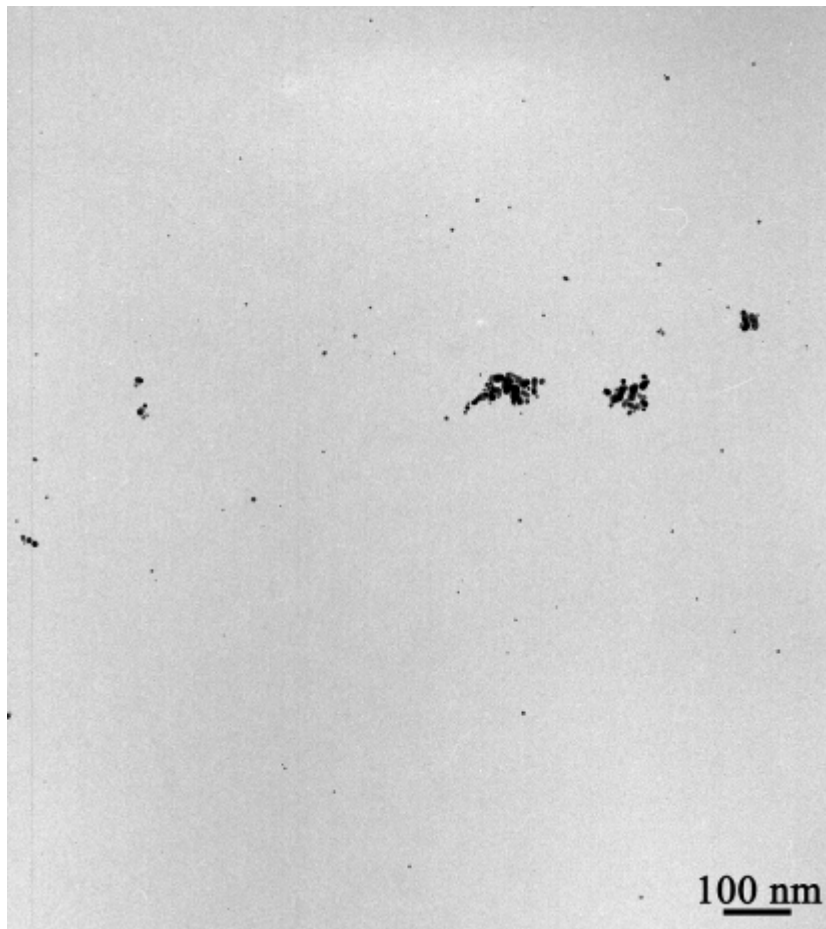


Abbildung 4: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 25% / PEI-GLU 75%) / nano Au

5.4 Synthese von (PEI-PAMAM 50% / PEI-GLU 50%) / nano Au

7,5 ml einer Lösung von 5,6 g/l Gold wurden auf 60 °C vorgewärmt. Anschließend wurde ein Gemisch einer Polymer-Lösung von 20,30 g/l PEI-PAMAM und 20,30 g/l PEI-GLU (Gesamt-Polymer-Konzentration 40,6 g/l) zugesetzt und für 12 Stunden gerührt.

Aus Abbildung 5 wird ersichtlich, dass die Gold-Nanopartikel fein verteilt sind. Man kann daher folgern, dass eine ausreichend hohe Konzentration des Polymers PEI-PAMAM eingesetzt wurde, um die Gold-Nanopartikel zu stabilisieren. Zwar sind

auch einige kleinere Agglomerationen erkennbar. Doch zwischen den Nanopartikeln sind deutlich helle Bereiche erkennbar, die darauf schließen lassen, dass das Polymer auch als Abstandshalter fungiert.



Abbildung 5: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 50% / PEI-GLU 50%) / nano Au

5.5 Synthese von (PEI-PAMAM 75% / PEI-GLU 25%) / nano Au

7,5 ml einer Lösung von 5,6 g/l Gold wurden auf 60 °C vorgewärmt. Anschließend wurde ein Gemisch einer Polymer-Lösung von 30,45 g/l PEI-PAMAM und 10,15 g/l PEI-GLU (Gesamt-Polymer-Konzentration 40,6 g/l) zugesetzt und für 12 Stunden gerührt.

In Abbildung 6 ist deutlich zu erkennen, dass die Gold-Nanopartikel fein verteilt und folglich stabil sind. Die Größe der kugelförmigen Gold-Nanopartikel ist zudem noch etwas mehr homogen, wenngleich die Größe von Abbildung 5 auch akzeptabel ist.

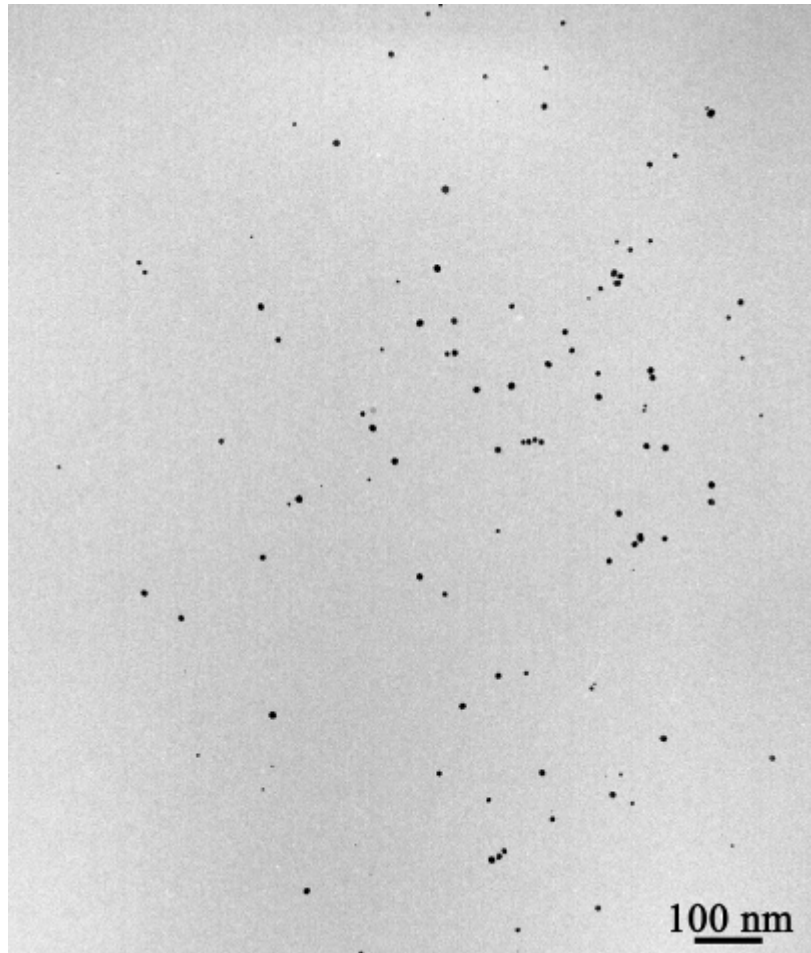


Abbildung 6: TEM Aufnahme von (PEI-PAMAM 75% / PEI-GLU 25%) / nano Au

5.6 Synthese von PEI-GLU (DF: 25%, 50%)

Es wurden aus dem PEI-Polymer zwei weitere Polymere synthetisiert, deren primäre Amine zu unterschiedlichen Anteilen mit Gluconolakton umgesetzt wurden (Abbildung 7). Ziel der Synthese war ein einfaches Polymer, das einerseits Gold mit einer hohen Beladungskapazität stabilisiert und andererseits über eine positive Auswirkung auf den Goldeinbau in die Nickelschicht verfügt.

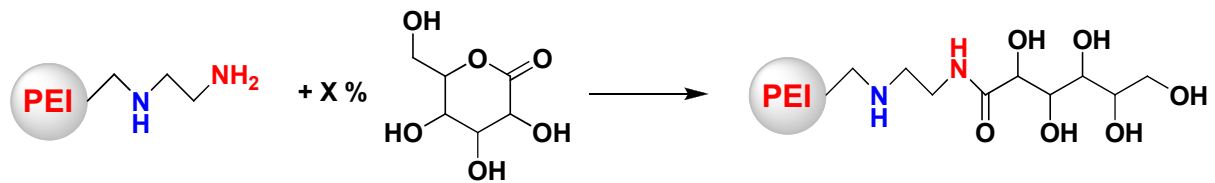


Abbildung 7: Reaktion von PEI mit Gluconolakton bei 25% bzw. 50% Funktionalisierung

Die Synthese wurde analog zu den vorherigen Abschnitten durchgeführt, jedoch wurden diesmal lediglich 10,30 statt 20,50 mmol an Gluconolakton in die Schmelzreaktion eingebracht. Da Gluconolakton als Pulver (nicht fein gekörnt) verwendet wurde, war das Endprodukt nicht gleichmäßig substituiert. Im Durchschnitt entsprach die Funktionalisierung aber dem angestrebten Wert.

Aus beiden Polymeren wurden Gold-Nanopartikel nach dem bereits beschriebenen Verfahren mit 5,6 g/l Gold und einer Polymer-Konzentration von 40,6 g/l dargestellt.

5.7 "Perfektes" PEI-GLU (DF: 25%)

Für eine gleichmäßige Verteilung der Funktionalisierung des PEI mit Gluconolakton wurde ein weiteres Polymer synthetisiert. Die Vorgehensweise ähnelt dem bereits für PEI-Glu beschriebenen Verfahren. Die Lösung wurde mit 10,30 mmol Gluconolakton versetzt, jedoch wurde dieses zuvor in Wasser gelöst und in PEI eingerührt. Vor dem Start der Schmelzreaktion wurde das Wasser mittels Evakuierung wieder entfernt (siehe Abbildung 1).

Der TEM-Aufnahme (Abbildung 8) kann entnommen werden, dass die Gold-Nanopartikel mit einer gleichmäßigen Verteilung in die Nickelschicht eingebaut werden. Zur Herstellung von PEI-PAMAM sind jeweils zwei Reaktionsschritte erforderlich. In einem zusätzlichen Reaktionsschritt erfolgt die Funktionalisierung zu PEI-GLU. Mit dieser Polymersynthese wurde dieses dreistufige Verfahren auf nur einen Reaktionsschritt reduziert.

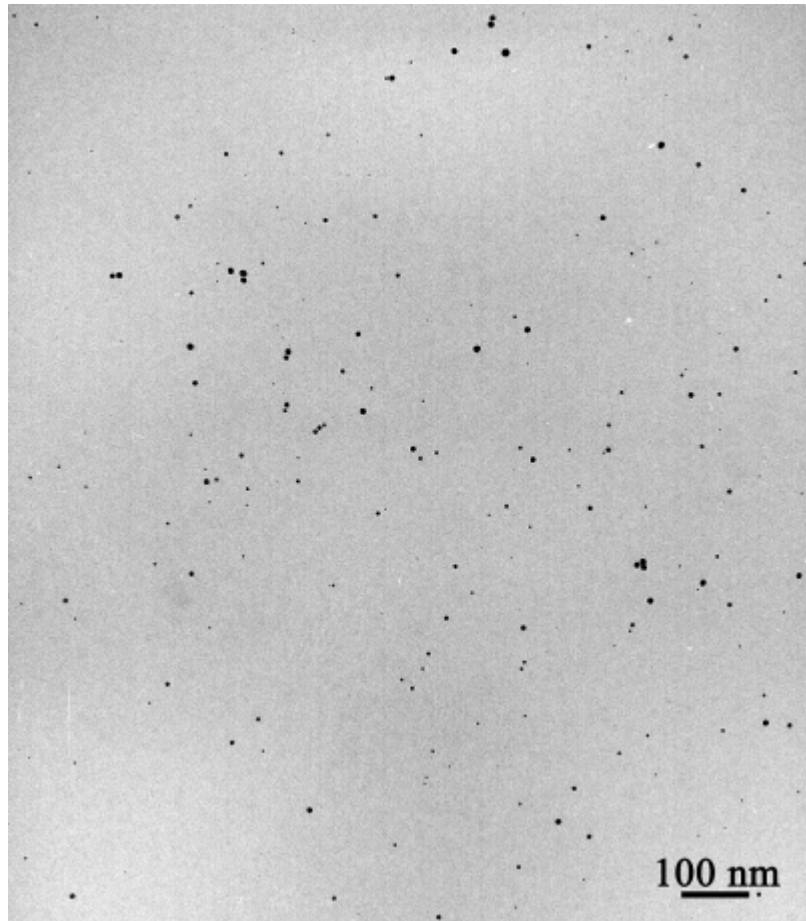


Abbildung 8: TEM Aufnahme der 'perfekten' PEI-GLU 25% Gold-Nanopartikel

5.8 Synthese von PEI-PEG

In Abhängigkeit vom pH-Wert der Elektrolytlösung kann das Polymer aufgrund der Deprotonierung der Aminogruppen über mehrere Ladungen verfügen. Die Ladung des Polymers beeinflusst die Einbaurate der Gold-Nanopartikel in die Nickelschicht. Einerseits setzt die Protonierung der Aminogruppen die Adsorptionsfähigkeit des Polymers an der Elektrodenoberfläche herab, andererseits wird die Konzentration positiv geladener Teilchen an der negativ geladenen Elektrode erhöht. Um diesen Effekt eingehender zu studieren, wurde ein Polymer synthetisiert, dessen primäre Aminogruppen mit PEG funktionalisiert wurden. Diese Reaktion erfolgte in zwei Schritten. Die erste Reaktion (Abbildung 9) erhöht die Reaktivität von PEG gegenüber Aminogruppen. 4,50 g Triethylamin und 10,40 g mPEG350 wurden

hierbei in 15 ml eisgekühltes THF gegeben. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise 4,70 g in 20 ml THF gelöstes Phenylchloroformat hinzugegeben.

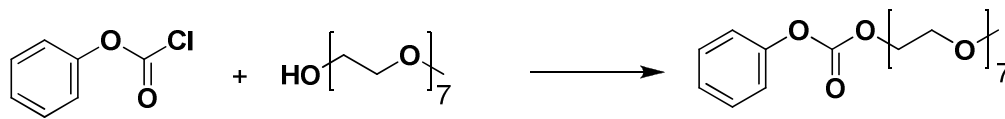


Abbildung 9: Aktivierung von PEG mit Phenylchloroformat

Das Produkt wurde filtriert und direkt in eine Lösung von 4,10 g PEI25k in 30 ml THF gegeben. Anschließend wurde für 13 Stunden gerührt. Nach der Ausfällung in Ether erhielten wir 9,90 g des Produkts (Abbildung 10). Es wurde eine wässrige Stammlösung von PEI-PEG hergestellt, mit der wie zuvor die Gold-Nanopartikel erzeugt wurden.

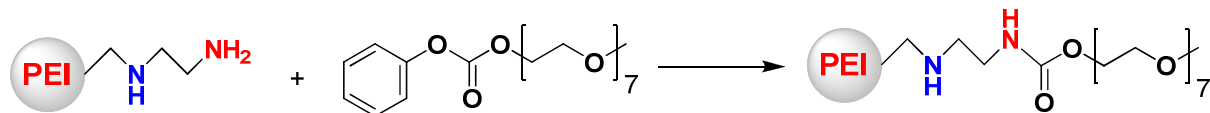


Abbildung 10: Synthese von PEI-PEG

5.9 Synthese von PEI-Me

Für Lösungen von Silber-Nanopartikeln erweist sich die Auto-Oxidation von Silber zu Silberionen als problematisch. In zinnhaltigen Elektrolytlösungen hingegen werden die Silber-Nanopartikel auch über einen längeren Zeitraum stabilisiert. Die Kinetik der Oxidation der Silberpartikel wird weiterhin erheblich durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst. Es zeigte sich, dass für niedrige pH-Werte die Oxidation der Silberpartikel stark gehemmt ist. Durch die Absenkung des pH-Wertes werden die primären Amine des PEI-PAMAM Polymers zunehmend protoniert, so dass deren Einfluss auf den Oxidationsprozess unterdrückt wird. Die Zugabe einer Säure in den Elektrolyten wirkt sich jedoch negativ auf die Metallabscheidung aus. So fällt für kleine pH-Werte die Stromausbeute dramatisch ab. Daher wurden die primären und sekundären Amine durch die spezielle Modifikation des Polymers blockiert.

Es wurden unter Eiskühlung 2,50 g des Polymers PEI25k in 10 ml Methanol aufgelöst. Tropfenweise wurden 8,20 g an Methyljodid (MeI) zugesetzt und für 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde Iodid über einen Ionenaustauscher entfernt. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgetrennt, und man erhielt das Produkt in quantitativer Ausbeute (Abbildung 11). Die nach diesem Verfahren synthetisierten Silber-Nanopartikel dienen als Grundlage für die Entwicklung eines weiteren Matrix-Systems.

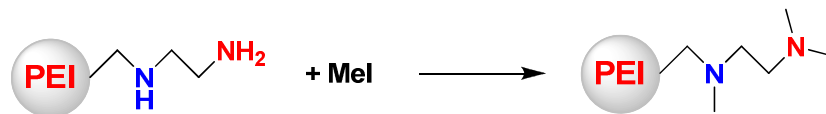


Abbildung 11: Synthese von PEI-Me

5.10 Synthese von PEI-Amido

Die Präparation von Gold-Nanopartikeln war mit dem Polymer PEI-Me nicht möglich. Sogar für die herabgesetzte Konzentration von 1,0 g/l Gold erfolgte die unmittelbare Agglomeration und Ausfällung der Goldpartikel. Um dennoch den Einfluss primärer Amine auf die Nickelabscheidung auszuschließen, wurde das Polymer PEI_{25K} mit Essigsäureethylester umgesetzt (Abbildung 12). In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 9,47 g PEI_{25K} mit 100 ml Essigsäureethylester versetzt. Der Ester diente sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionspartner. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 Stunden bei einer Temperatur von 88 °C gerührt. Das braune Reaktionsprodukt (9,86 g) wurde zweimal in Diethylether ausgefällt.

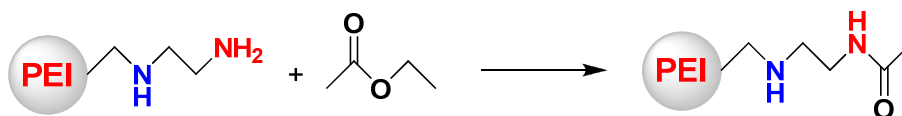


Abbildung 12: Synthese von PEI-Amido

Mit dem Polymer PEI-Amido können Gold-Nanopartikel in einer Konzentration von bis zu 1,4 g/l Gold präpariert werden. Aufgrund der herabgesetzten Anzahl an primären Aminen können im Vergleich zum Polymer PEI-PAMAM weniger Gold-Nanopartikel stabilisiert werden.

5.11 Abbauprodukte

Es wurden umfangreiche Untersuchungen im Hinblick auf die Abbauprodukte der Polymere durchgeführt. Diese Untersuchungen bezogen sich sowohl auf die Metallabscheidung in einem Elektrolysegefäß als auch auf die Trennung der Elektrodenräume über eine Salzbrücke.

Die wässrige Elektrolyt-Lösung wurde jeweils mit einer Ladung von 14 Ah belastet. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, und das organische Material wurde mit 3x250 ml Chloroform extrahiert. Der Rückstand wurde im ¹H-NMR analysiert.

Die Synthese von PEI-PAMAM verläuft zweistufig. Die erste Reaktion ist eine Michael Addition mit Methylacrylat, in der zweiten Stufe werden mittels Ethylendiamin Amidogruppen erhalten, die die primären Amine in die Oberfläche der Polymerhülle einbringen. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums bei halber Strombelastung (7 Ah) konnte festgestellt werden, dass sich die Reaktionsrichtung der Michael Addition aufgrund der elektrochemischen Wechselwirkungen oder durch die Erwärmung der Elektrolytlösung umgekehrt hat (roter Kreis in Abbildung 13). Neben den Abbauprodukten ist weiterhin nicht umgesetztes Polymer vorhanden (schwarzer Kreis in Abbildung 13). Es zeigt sich, dass die Abbauprodukte zum großen Teil aus langkettigen Alkylgruppen bestehen (blauer Kreis in Abbildung 13). Diese Abbauprodukte können nur durch die Polymerisation einzelner Alkyl-Bausteine gebildet worden sein. Nach einer Strombelastung von 14 Ah konnten keine Abbauprodukte der inversen Michael Addition gefunden werden (roter Kreis in Abb. 13). Weiterhin war das eingesetzte Polymer fast vollständig umgesetzt worden (schwarzer Kreis in Abbildung 14). Die Anzahl langkettiger Moleküle hatte jedoch deutlich zugenommen (blauer Kreis in Abbildung 14).

Um die Oxidation des Polymers während der Elektrolyse zu vermeiden, wurden die beiden Elektrodenräume getrennt und über eine Salzbrücke verbunden. Tatsächlich

konnte beobachtet werden, dass die Abbauprodukte der inversen Michael Addition nicht mehr auftraten. Nach 14 Ah konnten sowohl für den Anodenraum (schwarzer Kreis in Abbildung 15) als auch für den Kathodenraum (schwarzer Kreis in Abbildung 16) nur wenig bis keine Polymerrückstände gefunden werden. Allerdings konnten sowohl im Anodenraum (blauer Kreis in Abbildung 15) als auch im Kathodenraum (blauer Kreis in Abbildung 16) langkettige Moleküle gefunden werden, die auch während der Elektrolyse ohne Trennung der Elektrodenräume gebildet wurden.

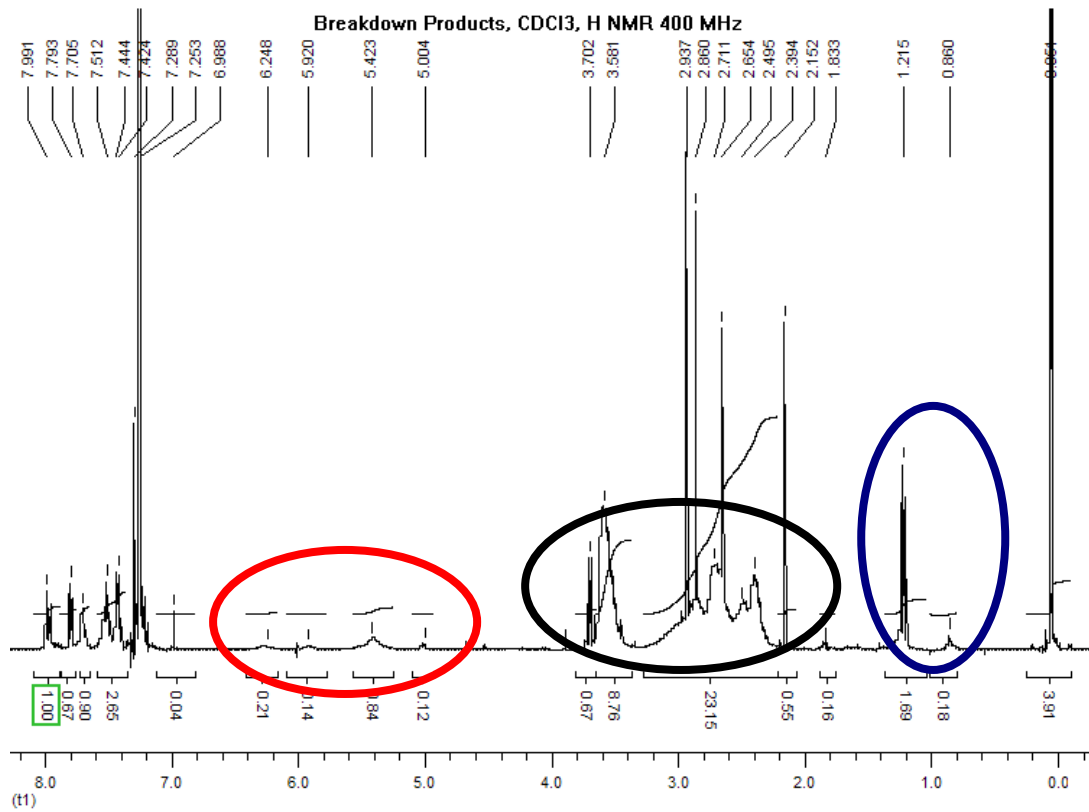


Abbildung 13: ¹H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 7 Ah

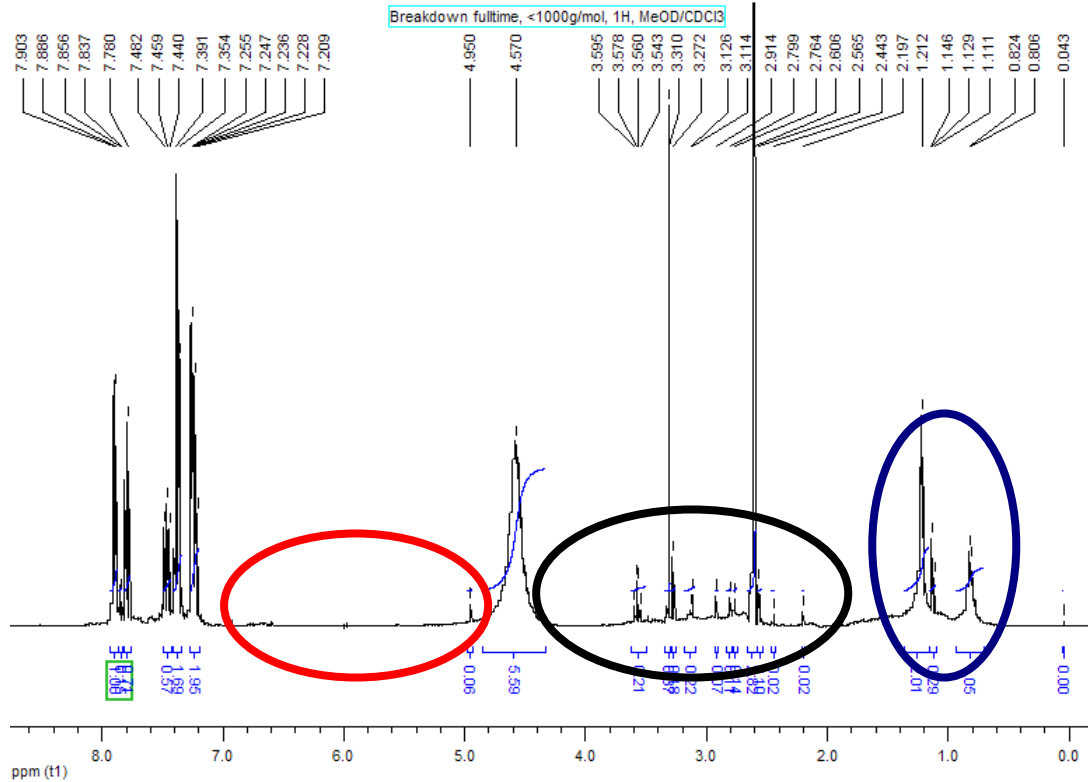


Abbildung 14: ¹H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah

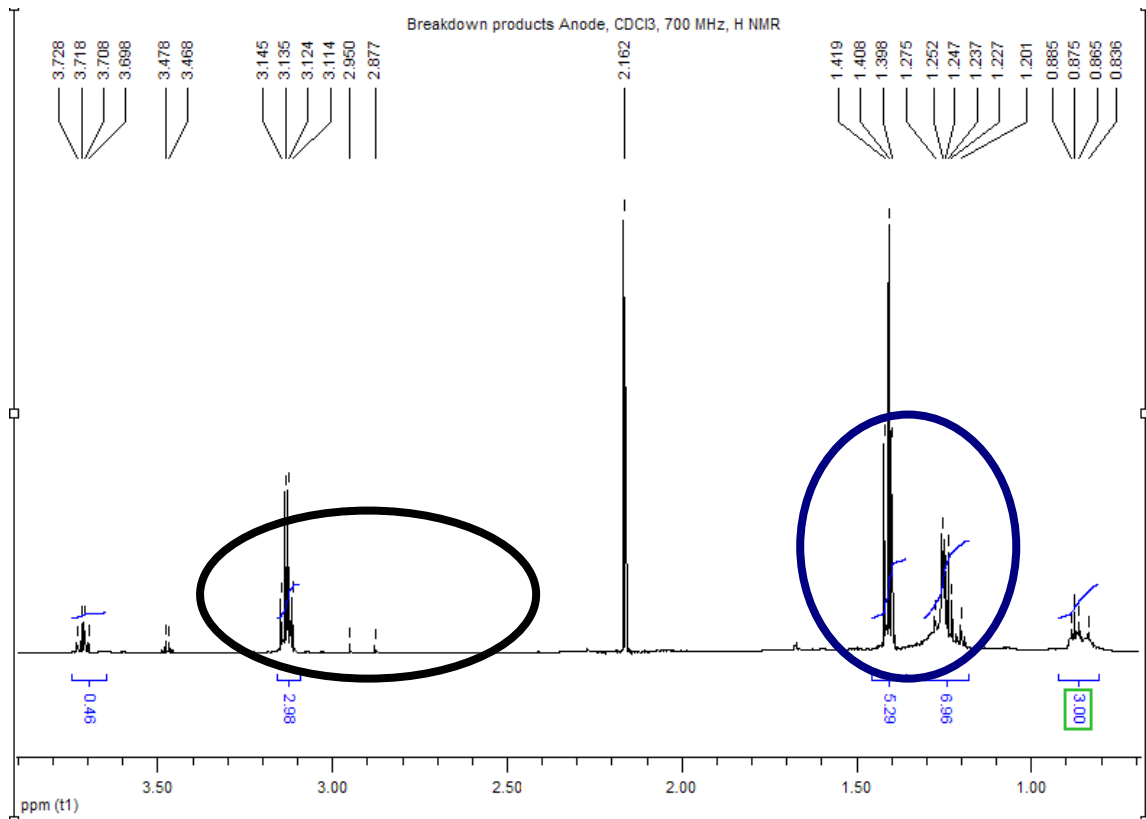


Abbildung 15: ¹H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah, getrennte Elektrodenräume

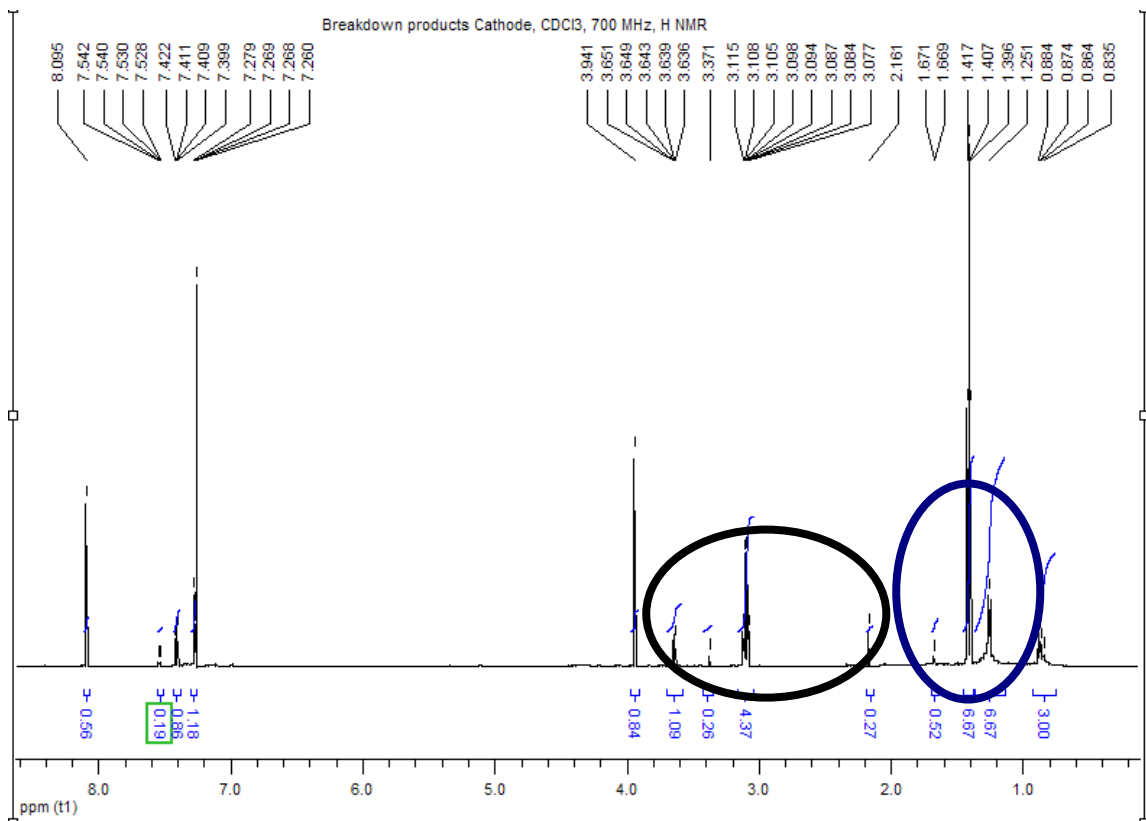


Abbildung 16: ¹H-NMR-Spektrum nach einer Strombelastung von 14 Ah, getrennte Elektrodenräume

Um in einem Versuch die Menge der sich bildenden Abbauprodukte zu bestimmen, wurden Metall-Nanopartikel mittels eines Polymers hergestellt, das nicht über eine Michael Addition synthetisiert wurde. Es wurden PEI5K und PEI25K verwendet, um die Gold-Nanopartikel herzustellen. Es wurden Stammlösungen mit 40,60 g/l der beiden Polymere angesetzt. Jeweils 7,5 ml dieser Lösung wurden mit 7,5 ml einer auf 60 °C vorgewärmten Goldlösung (5,20 g/l) versetzt und für 12 Stunden gerührt. Die TEM Aufnahmen der beiden Proben sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt.

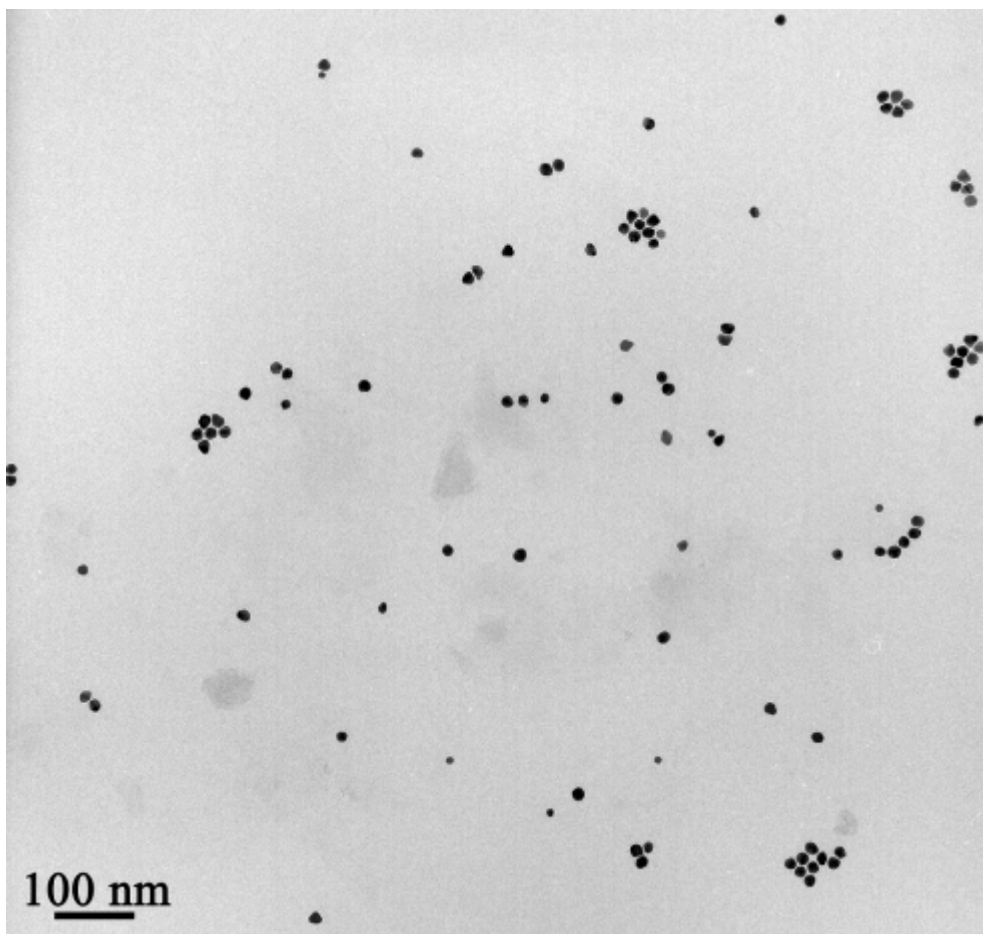


Abbildung 17: TEM Aufnahme von Gold-Nanopartikeln aus PEI5K

Insbesondere für Lösungen mit dem Polymer PEI5K zeigte sich, dass die Metall-Nanopartikel in der Elektrolytlösung nicht ausreichend stabilisiert werden.

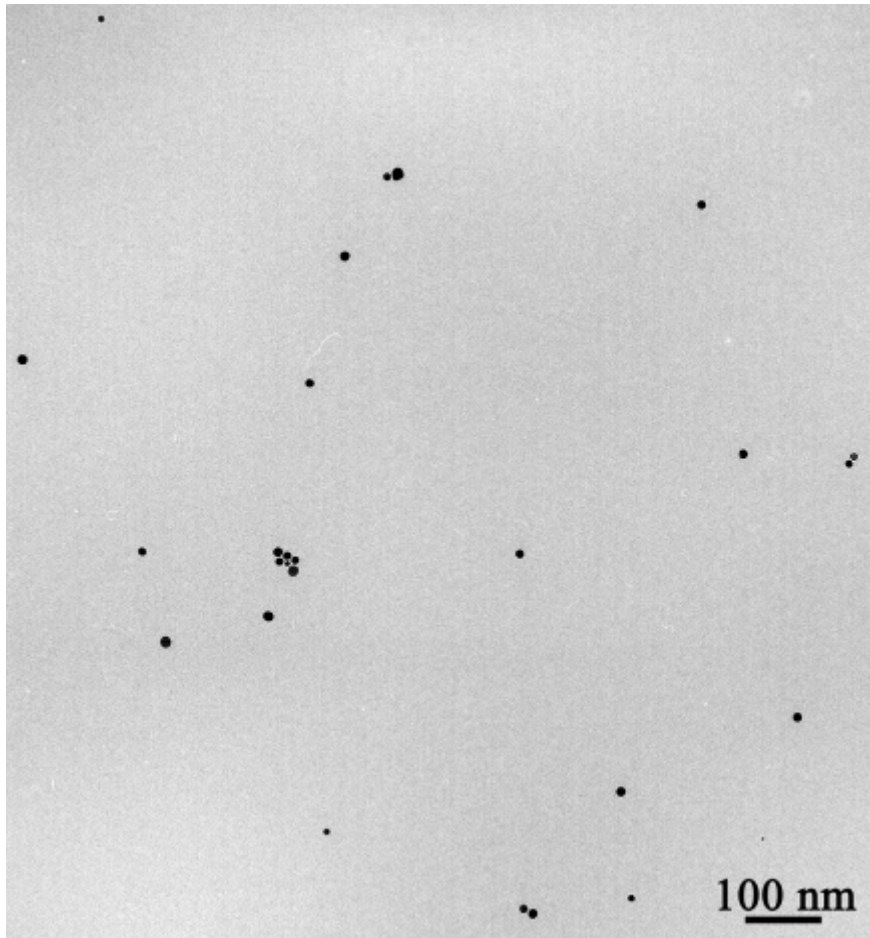


Abbildung 18: TEM Aufnahme von Gold-Nanopartikeln aus PEI25K

5.12 Entwicklung weiterer Matrix-Systeme

Die bisher synthetisierten Polymere dienen einerseits als Basis für die Herstellung von Metall-Nanopartikeln. Andererseits haben sich die Polymere als Nanotransporter für die Einbringung der Metallpartikel in die Nickelschicht bewährt. Die voluminöse, organische Hülle der Nanoteilchen dient ebenfalls als Abstandshalter zwischen den Teilchen, so dass sich für eine Reihe der bislang untersuchten Polymere eine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel in der Nickelschicht gefunden wurde. Die Frage, ob die Polymerhülle die Nanoteilchen vor oxidativen Prozessen abschirmt, hat sich jedoch nicht bestätigt. Nanopartikel aus unedlen Metallen werden stets durch Ionen edlerer Metalle aufoxidiert. Dieser Prozess kann zwar durch die Verwendung der Polymere verlangsamt werden, eine Stabilisierung dieser Nanopartikel ist jedoch nicht möglich. Daher wird unsere beabsichtigte Auswahl an

verfügbaren Systemen eingeschränkt. Für die Systeme Cu-nano-Sn, Cu-nano-In, Cu-nano-Ni, Ag-nano-Ni und Ag-nano-Cu lassen sich keine stabilen Elektrolytlösungen darstellen. So werden sich die folgenden Untersuchungen zunächst auf die Systeme Ni-nano-Ag sowie Cu-nano-Au konzentrieren.

6 Die Stabilität der Nanotransporter in der Elektrolytlösung

Es wurde die Stabilität der verschiedenen Nanotransporter sowohl für Gold- als auch für Silber-Nanopartikel in verschiedenen Elektrolyten untersucht. Die Stabilität der Nanopartikel wird im Wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Gold- bzw. Silberpartikel bestimmt. Eine hohe Anzahl an Aminogruppen entspricht somit einer hohen Stabilität der Nanopartikel. In der Elektrolytlösung können diese Wechselwirkungen durch die Änderung des pH-Wertes oder auch durch die Anwesenheit anderer Metallionen beeinträchtigt werden. Es gelten somit die gleichen Mechanismen, die sich auch für die Inhibition der Polymere verantwortlich zeigten. Abbildung 19 zeigt Lösungen von Gold-Nanopartikeln nach einem Zeitraum von 6 Tagen, die mit dem Polymer PEI25K sowie PEI-Amido präpariert wurden. Durch die Zugabe von Salzsäure wurde der pH-Wert der Lösungen auf unterschiedliche Werte eingestellt.

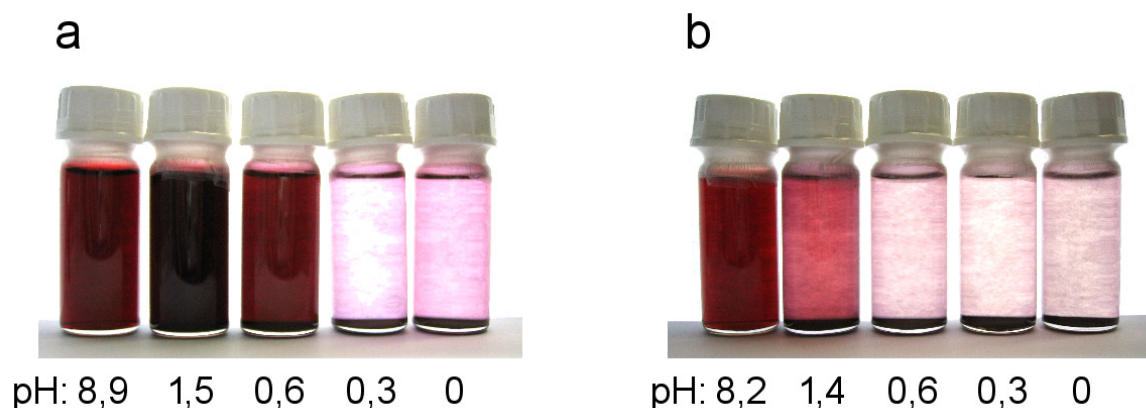


Abbildung 19: Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität von Gold-Nanopartikeln nach jeweils 6 Tagen; a: PEI25K-nAu; b: PEI-Amido-nAu

Aufgrund der höheren Anzahl an Aminogruppen weist eine Lösung von PEI25K-nAu bei gleicher Konzentration den höheren pH-Wert auf. Die hohe Anzahl an Aminogruppen zeichnet diesen Nanotransporter auch für seine hohe Stabilität aus. Für einen stark sauren pH-Wert von 0,6 ist für eine Lösung von PEI25K-nAu auch nach 6 Tagen nur ein geringer Anteil der Nanopartikel ausgefallen, während sich unter gleichen Bedingungen eine Lösung von PEI-Amido-nAu bereits völlig zersetzt hat.

Ein weiteres Kriterium für die Stabilität des Nanotransporters in der Elektrolytlösung stellt die Anwesenheit von Nickel- oder Kupfer-Ionen dar, da diese Ionen ebenfalls stabile Komplexe mit zahlreichen Aminen bilden. Somit ist nicht auszuschließen, dass die Stabilität der Nanotransporter durch Nickel- oder Kupfer-Ionen aufgrund einer Verdrängungsreaktion beeinträchtigt wird. Von allen untersuchten Systemen weist der Nanotransporter, der mit PEI25K präpariert wurden, die höchste Stabilität gegenüber dem verwendeten Nিকেlelektrolyten auf. So zeigt sich eine Lösung von 1,6 g/l PEI25K-nAu im Sulfamat-Elektrolyten ohne Puffer (Abbildung 20a) sowie mit 30 g/l Borsäure (Abbildung 20b) über einen Zeitraum von 3 Monaten stabil. Ohne Puffersystem weist eine Lösung von PEI-Amido-nAu ebenfalls eine gute Stabilität auf (Abbildung 20c). Durch die Zugabe von 30 g/l Borsäure hat sich der Nanotransporter im Elektrolyten bereits nach wenigen Wochen vollständig zersetzt (Abbildung 20d). Nanopartikel, die mit dem Polymer PG präpariert wurden, verfügen auch im pufferfreien System nur über eine geringe Stabilität (Abbildung 20e).

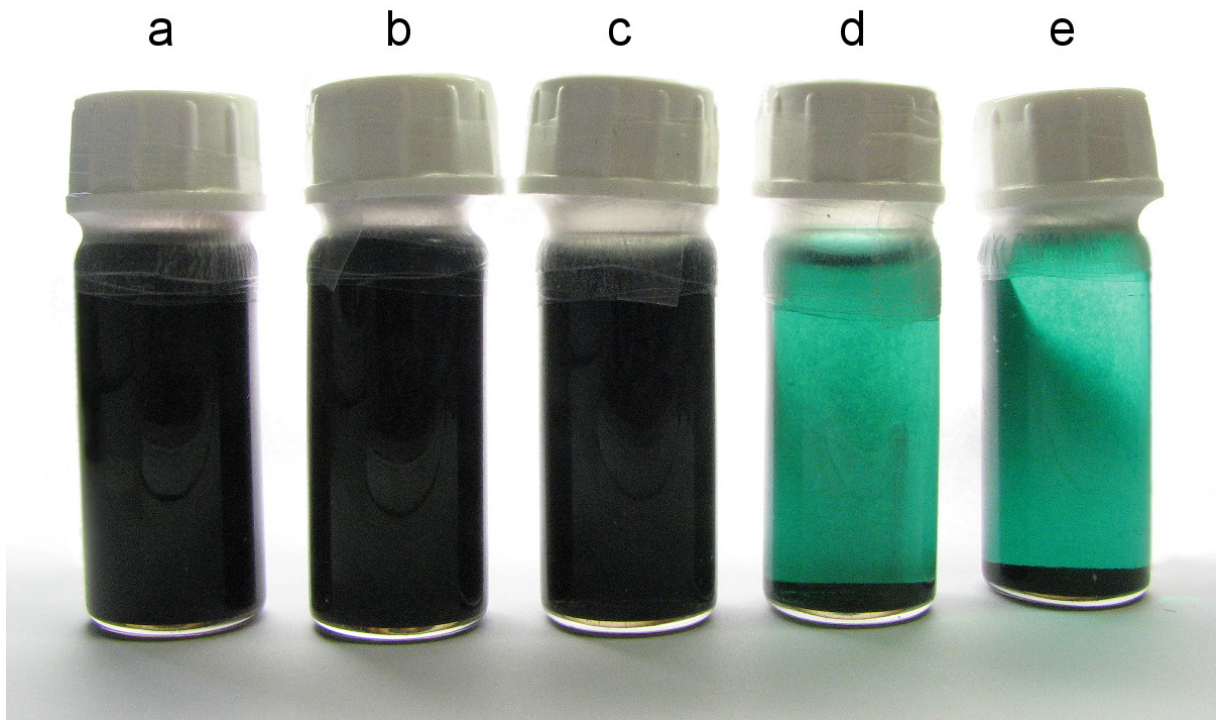


Abbildung 20: Stabilität von Gold-Nanotransportern im Nickelelektrolyten

Für Silber-Nanopartikel ist die Stabilität im Elektrolyten aufgrund der verminderten Wechselwirkung zwischen Silber und dem Polymer deutlich herabgesetzt. Es wurden Silber-Nanopartikel mit PEI25K (Abbildung 21a) sowie mit PEI-Me (Abbildung 21b) präpariert. In der Elektrolytlösung zersetzen sich beide Nanotransporter innerhalb weniger Tage.

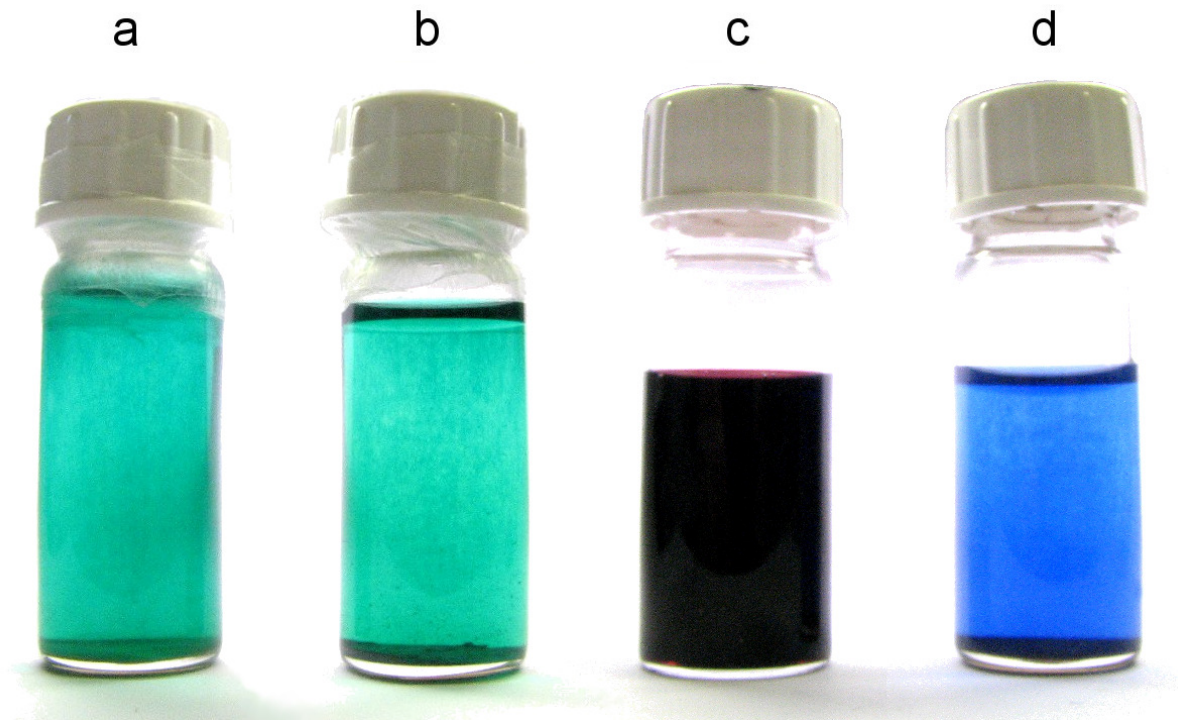


Abbildung 21: Stabilität von Gold- und Silber-Nanotransportern im Nickelelektrolyten

Eine Lösung von Gold- und Silber-Nanopartikeln wurde jeweils mit Kupfer-Ionen versetzt. Die Konzentration der Kupfer-Ionen entsprach mit 0,0185 Mol/l dem Wert, mit dem die Nanopartikel präpariert wurden. Die Lösung der Gold-Nanopartikel blieb über einen Zeitraum von 4 Wochen stabil (Abbildung 21c). Die Lösung der Silber-Nanopartikel zersetzte sich innerhalb eines Tages (Abbildung 21d). Die Kupfer-Ionen verdrängen die Silberpartikel aus der Polymerhülle und bilden mit PEI25K einen tiefblauen Komplex aus.

Aufgrund der hohen Stabilität des Nanotransporters, der mit dem Polymer PEI25K präpariert wurde, konzentrierte sich ein großer Teil dieser Arbeit auf dieses System. Dieser Abschlußbericht stellt in den folgenden Kapiteln einerseits die wichtigsten Ergebnisse der beiden Systeme PEI25K-nAu bzw. PEI25K-nAu im Nickelsulfamat-Elektrolyten vor, andererseits wird der Vergleich mit weiteren Nanotransportersystemen diskutiert.

Für die Aufarbeitung des Elektrolyten kann das verwendete Polymer durch die Zugabe eines Oxidationsmittels, z.B. Salpetersäure, entfernt werden.

7 Elektrochemische Untersuchungen im Nickelsulfamatbad

Das Ziel der elektrochemischen Untersuchungen stellt die Entwicklung einer Methode zur Abscheidung rissfreier Nickelschichten dar, die einerseits einen hohen Gehalt an Gold-Nanopartikeln sowie andererseits eine Dicke von mindestens 20 μm aufweisen. Zu diesem Zweck wurden Nickelschichten aus einem Nickelsulfamatbad an einer rotierenden Kupferzylinderelektrode abgeschieden, wobei dem Elektrolyten Gold- bzw. Silber-Nanopartikel zugesetzt wurden, die mit unterschiedlichen Polymeren präpariert wurden. Abbildung 22 zeigt das Modell der elektrochemischen Abscheidung der Nanopartikel in die Metallschicht. Die Nanopartikel werden durch das Polymer in der Elektrolytlösung stabilisiert. Der Verbund aus Nanopartikel und Polymer bildet den Nanotransporter. Durch Diffusion bzw. Konvektion gelangen die Nanotransporter an die Elektrodenoberfläche. Durch die Adsorption des Polymers wird der Nanotransporter dort angelagert. Durch die gleichzeitige Abscheidung von Metallionen wird der Nanotransporter in die Metallschicht eingebaut. Im Idealfall löst sich das Polymer vom Nanopartikel und verbleibt in der Lösung. In der Praxis wird jedoch ein gewisser Anteil an organischem Material in die Metallschicht eingebaut. Das für die Synthese verwendete Polymer übt einerseits einen Einfluss auf die Stabilität des Nanotransporters aus und ist andererseits auch maßgeblich für die Einbaurrate der Nanopartikel in die Metallschicht verantwortlich.

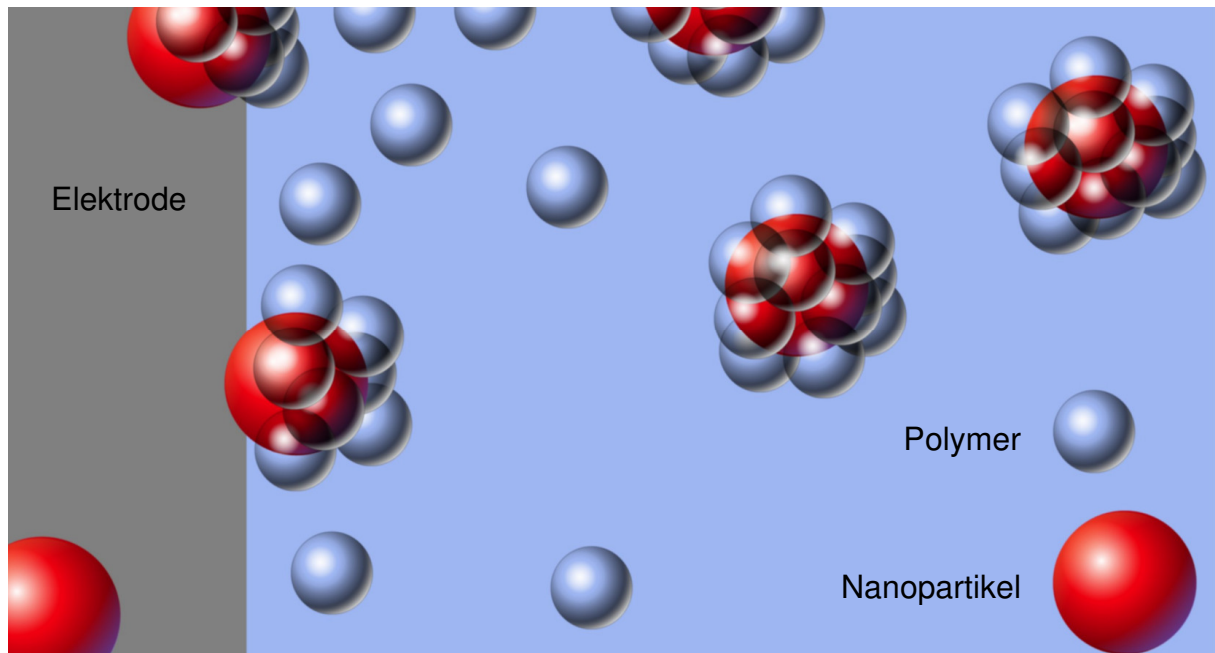


Abbildung 22: Modell der elektrochemischen Abscheidung der Nanopartikel

In Abbildung 23 ist der Einfluss des Nanotransporters auf die Abscheidung der Nickelschicht dargestellt. Die Funktionalisierung der verwendeten Polymere mit unterschiedlichen chemischen Gruppen spiegelt sich sowohl in der Stabilität der Nanopartikel als auch in der Beschaffenheit der abgeschiedenen Metallschicht wider. Während die Nickelschicht von Abbildung 23a eine gleichmäßige Verteilung der Gold-Nanopartikel aufweist, erkennt man in der Nickelschicht von Abbildung 23b sowohl Agglomerate der Nanopartikel als auch Rissbildung der Nickelschicht. Im Folgenden soll der Einfluss des Nanotransporters auf die Struktur der abgeschiedenen Metallschicht beschrieben werden.

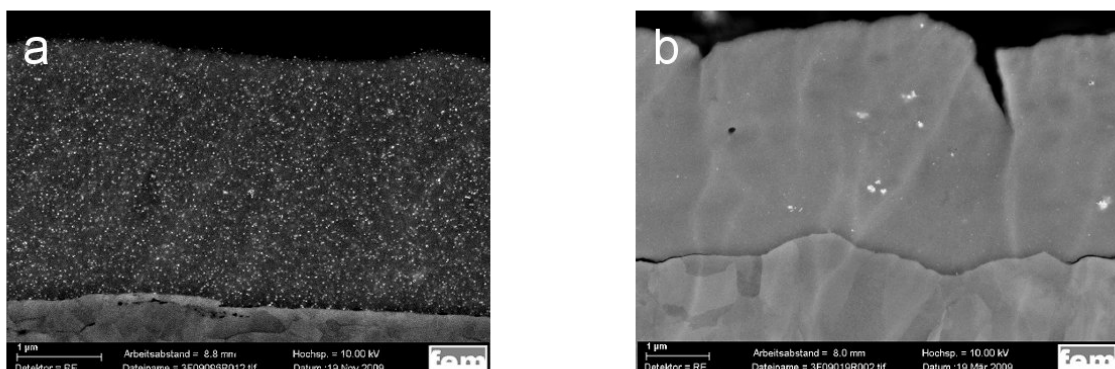


Abbildung 23: Einfluss des Nanotransporters auf die abgeschiedene Nickelschicht

Als Parameter der Untersuchungen dienten die Zusammensetzung des Elektrolyten, der pH-Wert der Lösungen, die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode, die Stromdichte während der Metallabscheidung sowie der chemische Aufbau des Polymers. Die elektrochemische Charakterisierung wurde durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien vorgenommen.

7.1 Experimenteller Aufbau

Die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien sowie die galvanische Abscheidung der Nickelschichten erfolgten mit dem Potentiostat Zahner elektrik IM6ex (Abbildung 24). Der Potentialvorschub v der Strom-Spannungskennlinien betrug 1 mV/s.

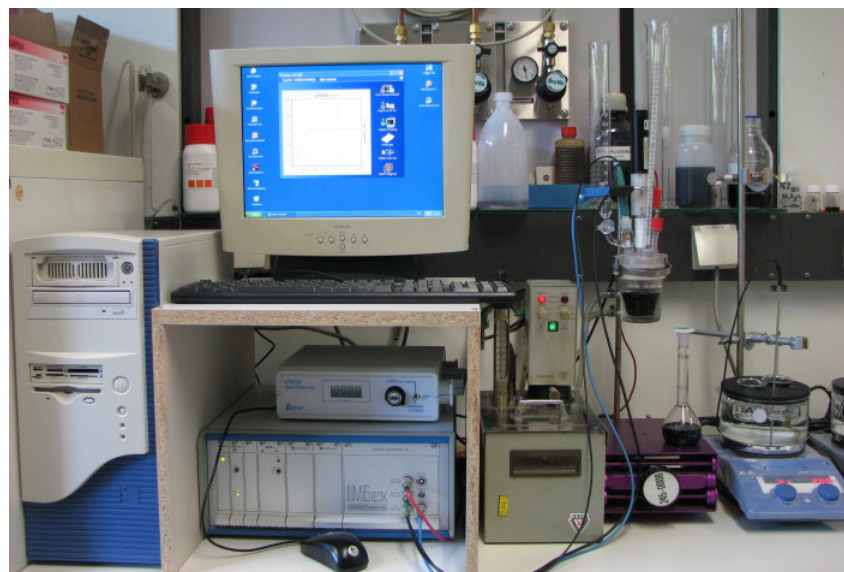


Abbildung 24: Elektrochemischer Messplatz

Als Arbeitselektrode dienen Kupferstäbe mit dem Durchmesser von 4 mm. Die Kupferstäbe wurden elektrolytisch entfettet und dekapiert. Unter Verwendung eines Teflonschlauchs wurden die Proben elektrisch isoliert, so dass die freie Fläche des Kupferstabes 2 cm^2 betrug. Die Rotationsgeschwindigkeit der Kupferstäbe wurde über die rotierende Elektrode Radiometer BM-EDI 101 mit der Steuereinheit CTV101 vorgegeben.

Für die Aufnahme der Strom-Spannungskennlinien wurden die Proben zusätzlich vernickelt. Als Referenz wurde eine Ag/AgCl Elektrode ($E = 0,207 \text{ V vs. NHE}$) verwendet. Zur Verminderung des iR -Abfalls wurde die Referenzelektrode über eine Haber-Luggin-Kapillare an die Arbeitselektrode angenähert. Als Gegenelektrode dienten sowohl Nickel als auch Platin.

Die Messzelle (Metrohm) wurde über einen Thermostaten (Haake) auf eine Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Der pH-Wert der Elektrolytlösungen wurde mit dem pH-Meter Metrohm 827 pH lab ermittelt. Die Zusammensetzung des Nickelsulfamat-Elektrolyten betrug:

$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:	415 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:	35 g/l
H_3BO_3 :	50 g/l

Zur Einbringung der Gold- bzw. Silber-Nanopartikel in die Nickelschicht wurden dem Elektrolyten unterschiedliche Konzentrationen des Nanotransporters zugesetzt.

7.2 Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode

Um den Einfluss von Diffusionsprozessen auf die Einbauraten der Gold-Nanopartikel zu ermitteln, wurden Strom-Spannungskurven von PEI-PAMAM-nAu im Nickelsulfamat-Elektrolyten für verschiedene Umdrehungszahlen der Arbeitselektrode aufgenommen. Die Konzentration an PEI-PAMAM-nAu betrug jeweils $1,6 \text{ g/l}$. Für geringe Stromdichten weisen die Strom-Spannungskurven in kathodischer Potentialrichtung für unterschiedliche Umdrehungszahlen der Elektrode keine signifikanten Unterschiede auf. Erst für Stromdichten kleiner $-2,0 \text{ A/dm}^2$ hängt die Inhibition von der Umdrehungszahl der Elektrode erkennbar ab, da sich durch den Einbau des Nanotransporters in die Nickelschicht ein wachsender Konzentrationsgradient in das Innere der Elektrolytlösung ausbildet. In anodischer Potentialrichtung beobachtet man für niedrige Umdrehungszahlen der Elektrode eine zunehmende Hysterese der Kurven. Um den Einfluss der Transporterscheinungen weitgehend konstant zu halten, wurden die folgenden Untersuchungen für eine Umdrehungszahl der Elektrode von 1000 U/min . durchgeführt.

7.3 Das elektrochemische Verhalten der Polymere

Es wurde das elektrochemische Verhalten der verwendeten Polymere in der Elektrolytlösung untersucht. Abbildung 25 zeigt den kathodischen Bereich der Strom-Spannungskurven des Nickelelektrolyten, der mit jeweils 1,6 g/l PEI25K, PEI-GLU 50%, PEI-PAMAM und PG versetzt wurde sowie eines reinen Nickelelektrolyten. Im Vergleich zum reinen Nickelelektrolyten (blaue Kurve) zeigt sich für das Polymer PG (violette Kurve) die geringste inhibierende Wirkung. Die Inhibition nimmt für die Polymere PEI-PAMAM (gelbe Kurve), PEI-GLU 50 % (grüne Kurve) und PEI25K (rote Kurve) zu. Die inhibierende Wirkung der Polymere hängt neben der Molekülgröße sowohl von der Art als auch von der Anzahl der vorhandenen chemischen Gruppen ab. So steigt die Inhibition mit der Zahl der verfügbaren freien Elektronenpaare an. Eine besondere Bedeutung spielen Aminogruppen, die aufgrund der starken Adsorption an Metalloberflächen erheblich zur Inhibition beitragen. Die starke Inhibition des Polymers PEI25K resultiert aus der hohen Anzahl an primären, sekundären und tertiären Aminogruppen. Dieser Effekt wurde bereits von Moffat für die Nickelabscheidung aus einem Watts'schen Nickelbad unter Zugabe von PEI1K8 beschrieben [KM07].

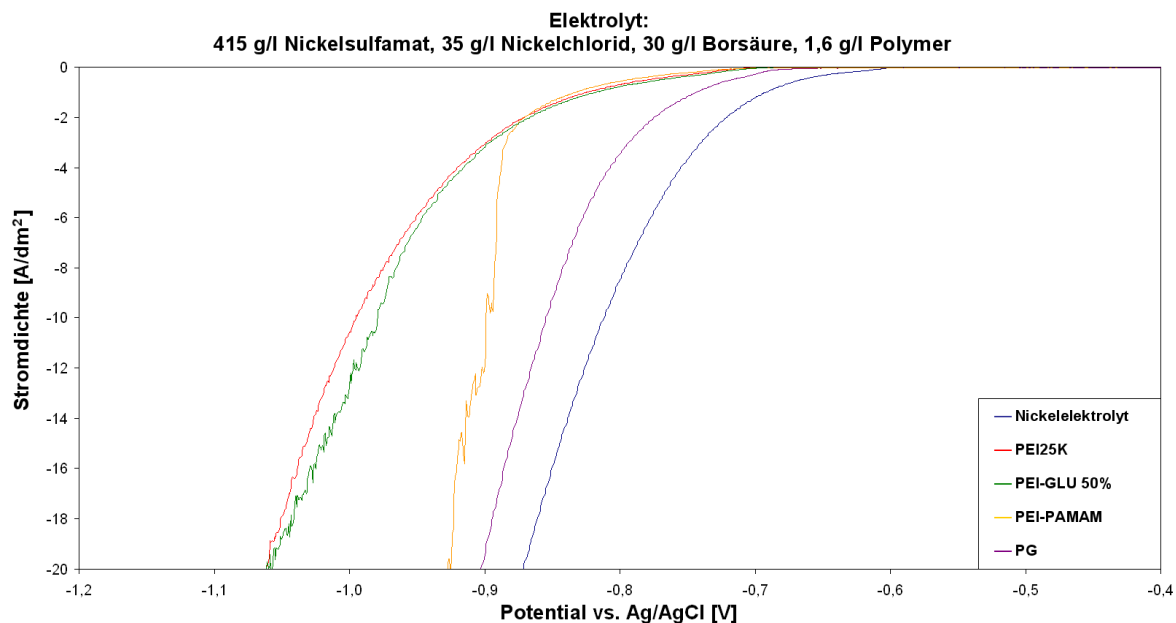


Abbildung 25: Strom-Spannungskurven der Polymere im Nickelelektrolyten; 1 mV/s; 60°C

In Abbildung 26 ist die Adsorption der Polymere PEI25K und PEI-GLU schematisch dargestellt. Die Funktionalisierung von PEI25K setzt die Anzahl bindungsfähiger Gruppen herab, so dass die Inhibition von PEI-GLU herabgesetzt wird.

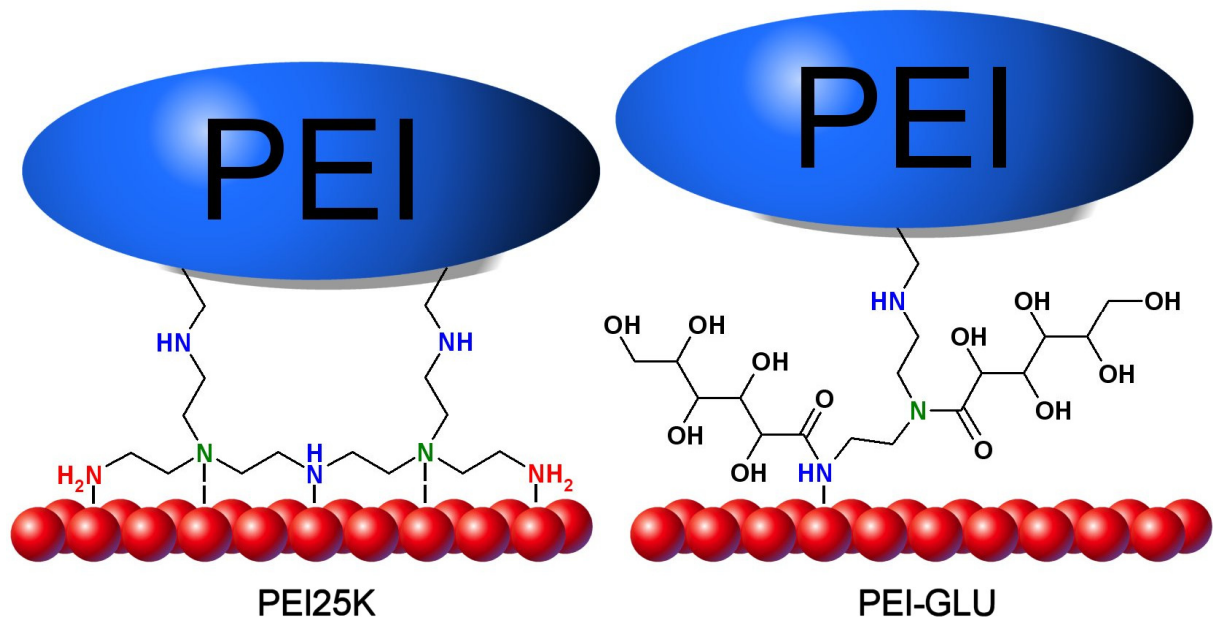


Abbildung 26: Adsorptionsmodell von PEI25K und PEI-GLU

Auch im anodischen Bereich der Strom-Spannungskurven der Polymere zeigen sich signifikante Unterschiede. Für die Polymere PEI-PAMAM und PEI-GLU erkennt man ein ausgeprägtes Strommaximum, das den Oxidationsprozess der Polymere in diesem Potentialbereich verdeutlicht. Die blaue Kurve von Abbildung 27 zeigt den anodischen Bereich der Strom-Spannungskurve von PEI-GLU. Für galvanische Abscheidungen wurden daher Anoden- und Kathodenraum über einen Stromschlüssel mit 3 M KCl Lösung getrennt, um eine Oxidation des Polymers auszuschließen. Dieses Verhalten wurde für das Polymer PEI25K nicht beobachtet (Abbildung 27: rote Kurve).

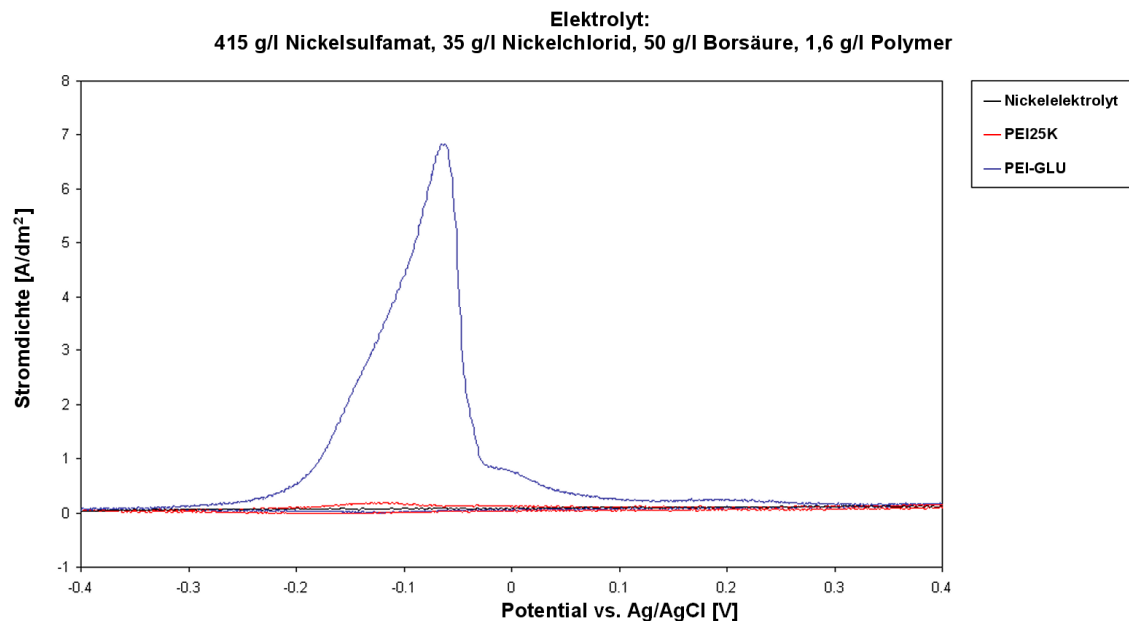


Abbildung 27: Anodischer Bereich der Strom-Spannungskurve von PEI25K und PEI-GLU; 10 mV/s; 60°C

7.4 Der Einfluss der Konzentration an PEI25K-nAu

Bereits für eine geringe Konzentration des Polymers PEI25K zeigt sich in kathodischer Potentialrichtung eine deutliche Inhibierung der Nickelabscheidung, die durch die starke Adsorption des Polymers über die Aminogruppen hervorgerufen wird. Abbildung 28 zeigt die Strom-Spannungskurven des Nিকেlelektrolyten, der mit unterschiedlichen Mengen des Nanotransporters PEI25K-nAu versetzt wurde. Die schwarze Kurve stellt die Stromspannungskurve des reinen Nিকেlelektrolyten dar. Erwartungsgemäß steigt mit zunehmender Konzentration an PEI25K-nAu die inhibierende Wirkung an, da mit steigender Adsorption des Polymers die noch unbedeckten Flächenanteile abnehmen. Die Zunahme der Inhibition mit steigender Konzentration wurde für alle untersuchten Polymere beobachtet. Mit der Zugabe des Nanotransporters PEI25K-nAu in der Konzentration von 0,2 g/l (blaue Kurve) bzw. 0,4 g/l (grüne Kurve) erhält man einen steilen Kurvenverlauf der Stromdichte, der mit steigender Konzentration an PEI25K-nAu in den negativen Potentialbereich verschoben wird. Für eine Konzentration von 0,8 g/l (gelbe Kurve) hat sich dieser Stromdichtebereich deutlich verkleinert. Für eine Konzentration von 1,6 g/l an

PEI25K-nAu (rote Kurve) lässt sich kein steiler Abfall der Stromdichte in dem untersuchten Bereich beobachten.

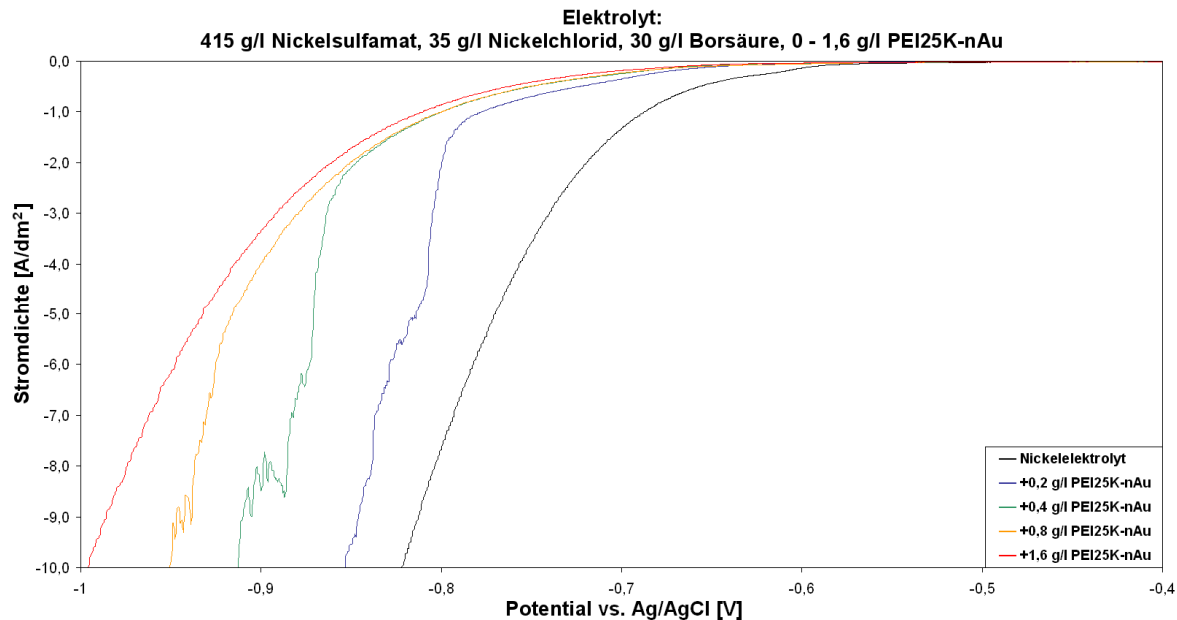


Abbildung 28: Einfluss der Konzentration an PEI25K-nAu auf die Inhibition; 1 mV/s; 60 °C

Für jede Elektrolytlösung wurden Nickelschichten mit unterschiedlichen Stromdichten ($-0,5 \text{ A/dm}^2$ bis -40 A/dm^2) abgeschieden. Für den reinen Nিকেlelektrolyten wurden im gesamten Stromdichtebereich matte, helle Nickelschichten erzeugt. Bereits mit der Zugabe von $0,2 \text{ g/l}$ PEI25K-nAu zeigt sich eine deutliche Änderung in der Struktur der abgeschiedenen Nickelschichten. Für eine Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ scheidet sich eine dunkle, leicht glänzende Schicht ab (Abbildung 29a). Mit höheren Stromdichten erhält man rissige Schichten, die zwei unterschiedliche Strukturen aufweisen. Nach Abbildung 29 fallen die abgeschiedenen Nickelschichten für die Stromdichten von $-4,0 \text{ A/dm}^2$ bzw. $-8,0 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 29b und Abbildung 29c) in den Strombereich, der innerhalb des steilen Kurvenverlaufs der Stromspannungskurve liegt. Dieser Bereich charakterisiert den Übergang von zwei unterschiedlichen Mechanismen für den Einbau der Nanopartikel in die Nickelschicht. Einer dieser Mechanismen ist eng mit der Adsorption des Nanotransporters an der Nickeloberfläche verknüpft. Der zweite Mechanismus beruht auf der Diffusion der Teilchen durch die Nernstsche

Diffusionsschicht. Durch die Nickelabscheidung werden im Umfeld der Elektrode sowohl Nickel-Ionen als auch der Nanotransporter verbraucht, so dass sich für beide Komponenten mit zunehmender Abscheidungsdauer ein Konzentrationsgradient ausbildet. Aufgrund der größeren Dimension des Nanotransporters wird der Konzentrationsausgleich für die Nickel-Ionen erheblich schneller erfolgen. Im Umfeld der Elektrodenoberfläche setzt daher eine Verarmung des Nanotransporters ein, wobei dieser Effekt mit steigender kathodischer Stromdichte zunimmt. Setzt man zunächst eine vollständige Bedeckung des Nanotransporters an der Oberfläche der Elektrode voraus, so wird dieser kompakte Film mit fortschreitender Nickelabscheidung aufreißen.

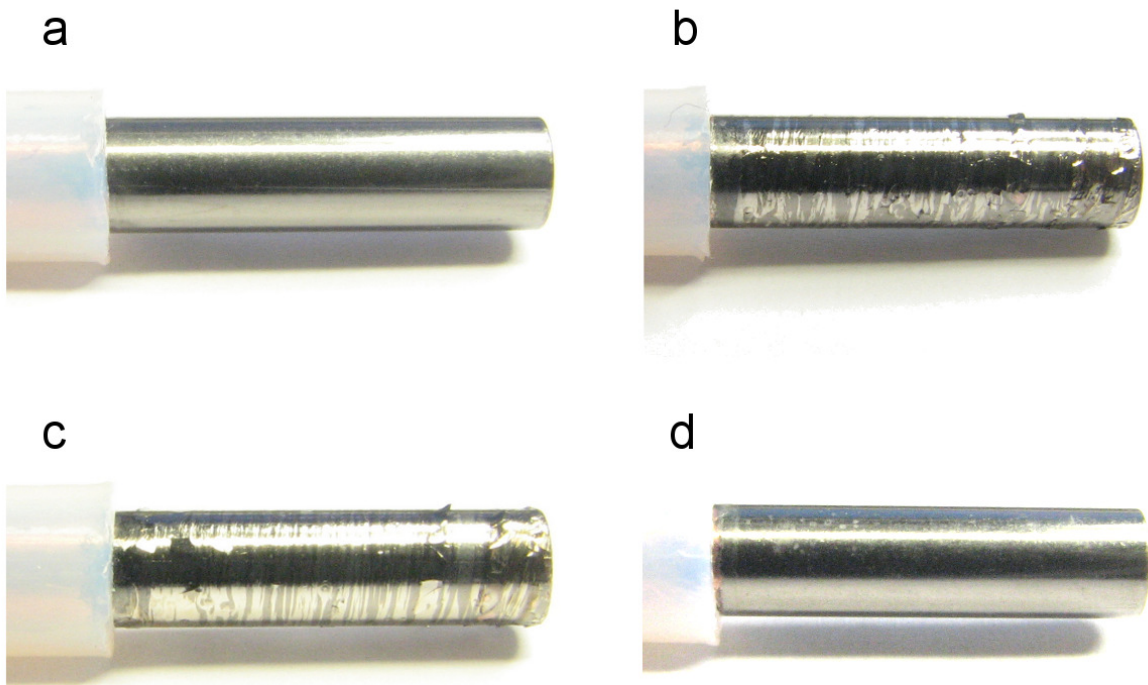


Abbildung 29: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten; 60°C; a: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -0,5 A/dm²; b: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -4,0 A/dm²; c: 0,2 g/l PEI25K-nAu, -8,0 A/dm²; d: 1,6 g/l PEI25K-nAu, -8,0 A/dm²

In den entstehenden Lücken wird nun vorzugsweise die Nickelabscheidung erfolgen. Aufgrund der herabgesetzten Inhibition wird dieser Prozess mit zunehmender Abscheidungsdauer überwiegen. Man erhält zwei unterschiedliche Nickelstrukturen, wobei die dunkleren Bereiche der Metallschicht mit einer hohen Einbaurrate an Nanopartikeln dem ersten Abscheidungsmechanismus entsprechen. In diesen

Bereichen liefern GDOES Messungen hohe Konzentrationen sowohl an Gold als auch an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel. Die hellen Bereiche der Nickelschicht kennzeichnen die Regionen, in denen der Nanotransporter bereits weitgehend verbraucht wurde. Erst für eine Konzentration von 1,6 g/l an PEI25K-nAu ist die Konzentration des Nanotransporters ausreichend hoch, um im gesamten Stromdichtebereich einen kompakten Film des Nanotransporters aufrecht zu erhalten. Für diese Konzentration des Nanotransporters scheidet sich auch für eine Stromdichte von -8,0 A/dm² eine dunkle, rissfreie Schicht ab (Abbildung 29d).

7.5 Der Einfluss der Stromdichte

Um den Einfluss der Stromdichte auf die Einbaurrate der Nanopartikel näher zu untersuchen, wurde die stationäre Strom-Spannungskurve der Nickelabscheidung ermittelt (Abbildung 30). Als Nanotransporter diente ebenfalls PEI25K-nAu.

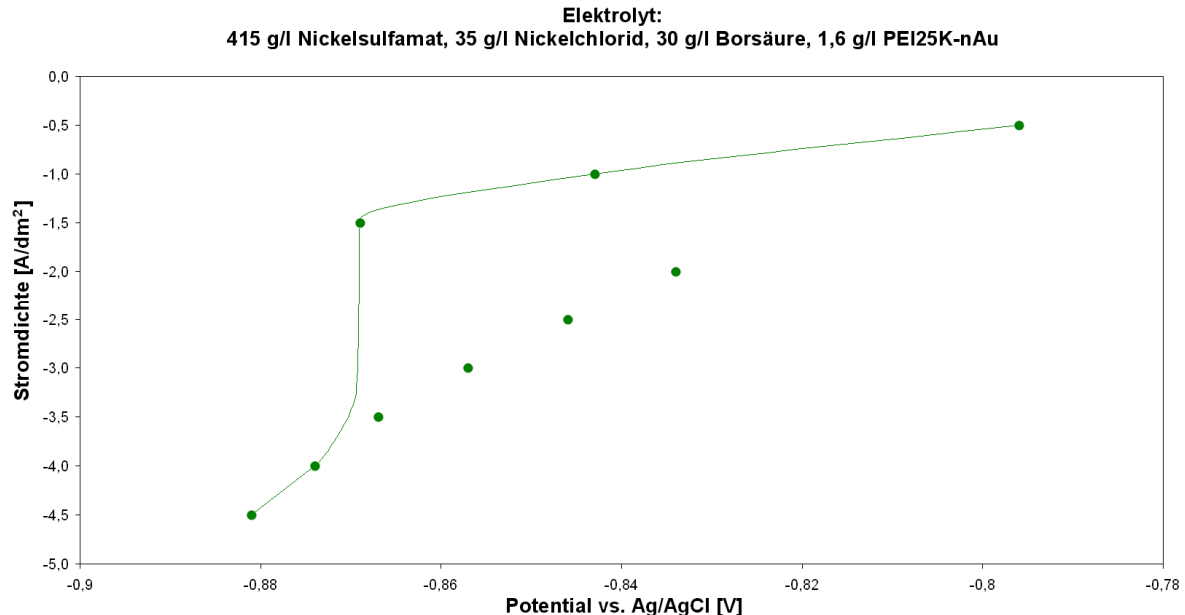


Abbildung 30: stationäre Strom-Spannungskurve der Nickelabscheidung (galvanostatisch); 60°C

Für einen Stromdichtebereich von -0,5 A/dm² bis -4,5 A/dm² wurde die Stromdichte in Stufen von 0,5 A/dm² galvanostatisch erhöht. Dann wurde der entsprechende quasi-stationäre Spannungswert der Arbeitselektrode ermittelt. Zunächst verschiebt

sich der stationäre Spannungswert der Elektrode aufgrund der inhibierenden Wirkung des Nanotransporters deutlich in den negativen Potentialbereich. Ab einer Stromdichte von $-1,5 \text{ A/dm}^2$ löst sich die kompakte Adsorbatstruktur des Nanotransporters auf. Die Inhibition des Nanotransporters wird aufgehoben, und der stationäre Spannungswert der Nickelabscheidung verschiebt sich in den positiven Bereich. Dieser Prozess ist erst nach etwa 20 min. abgeschlossen. Wird die Stromdichte weiter erhöht, verschiebt sich der stationäre Spannungswert der Elektrode erneut in den negativen Potentialbereich. Man erhält zwei Stromäste, die jeweils die beiden Abscheidungsmechanismen der Nickelschichten repräsentieren. Der eingefügte Kurvenverlauf in Abbildung 30 entspricht der dynamischen Strom-Spannungskurve der Nickelabscheidung. Somit bestätigt sich, dass der steile Verlauf der Kurve dem Übergang der beiden Abscheidungsmechanismen von Nickel entspricht.

Die REM Aufnahmen der Querschliffe der Nickelschichten zeigen den Einfluss der Stromdichte auf die Einbaurrate der Nanopartikel (Abbildung 31).

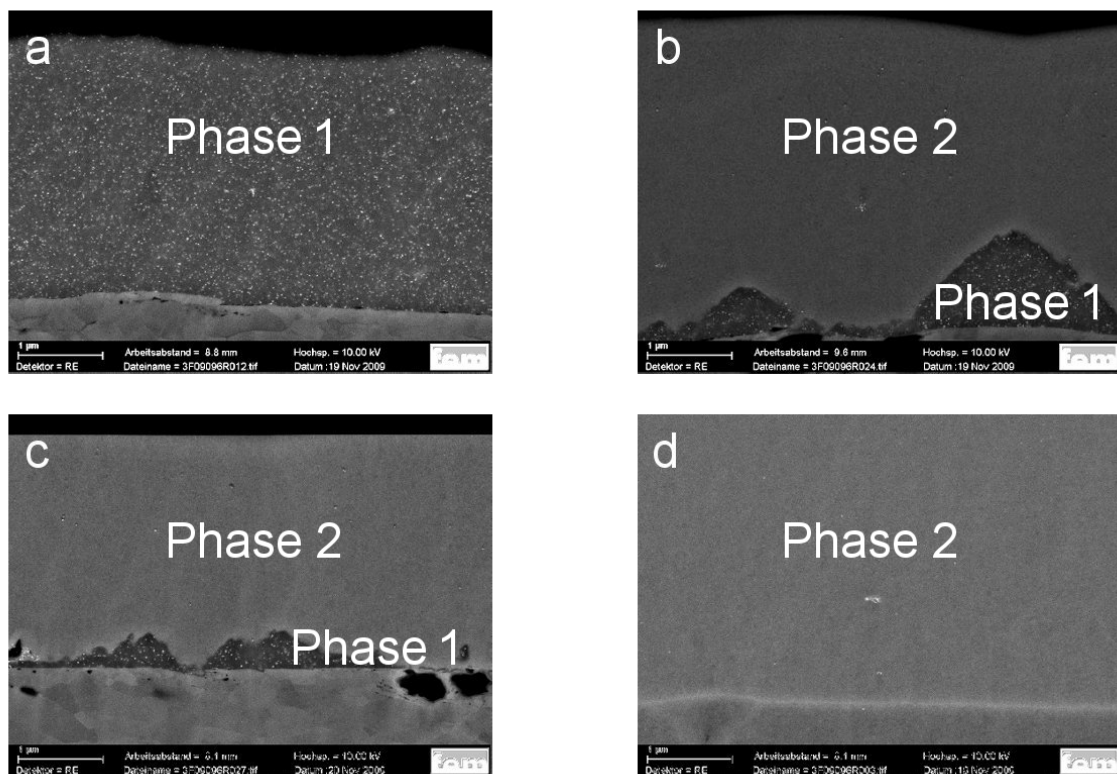


Abbildung 31: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K-nAu für unterschiedliche Stromdichten; a: 0,5 A/dm²; b: 1,0 A/dm²; c: 1,5 A/dm²; d: 4,0 A/dm²

Für die Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ ist die Abscheidungsrate der Nickel-Ionen niedrig, so dass durch die Adsorption des Nanotransporters eine hohe Oberflächenkonzentration an Nanopartikeln aufrecht erhalten werden kann (Abbildung 31a). Der Nickelniederschlag enthält eine außerordentlich gleichmäßige Verteilung an Gold-Nanopartikeln bei hoher Partikeldichte. Bisher konnte eine solch gleichmäßige Verteilung von Nanopartikeln noch nicht festgestellt werden. Ebenfalls ist mit diesen Untersuchungen erstmalig ein Nano-Metall in eine Metallmatrix eingebaut worden. Für Stromdichten von $-1,0 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 31b) bzw. $-1,5 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 31c) wird der adsorptionskontrollierte Einbaumechanismus der Nanopartikel (Phase 1) durch einen diffusionskontrollierten Mechanismus (Phase 2) verdrängt. Es setzt kein fließender Übergang zwischen beiden Phasen ein, sondern beide Nickelschichten grenzen sich deutlich voneinander ab. Dieses Verhalten deutet auf eine potentialinduzierte Desorption des Adsorbats von der Oberfläche der Elektrode. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass für eine hohe Abscheidungsrate von Nickel-Ionen keine Adsorption des Nanotransporters erfolgen kann. Für eine Stromdichte von $-4,0 \text{ A/dm}^2$ scheidet sich ausschließlich die Nickelschicht der Phase 2 ab. Auch in dieser Phase werden die Gold-Nanoteilchen sehr gleichmäßig abgeschieden. Jedoch erfolgt der Einbau der Partikel in einer geringeren Konzentration.

Abbildung 32 zeigt REM Aufnahmen der Querschliffe für Nickelschichten, die nur mit dem Polymer PEI25K als Zusatz abgeschieden wurden.

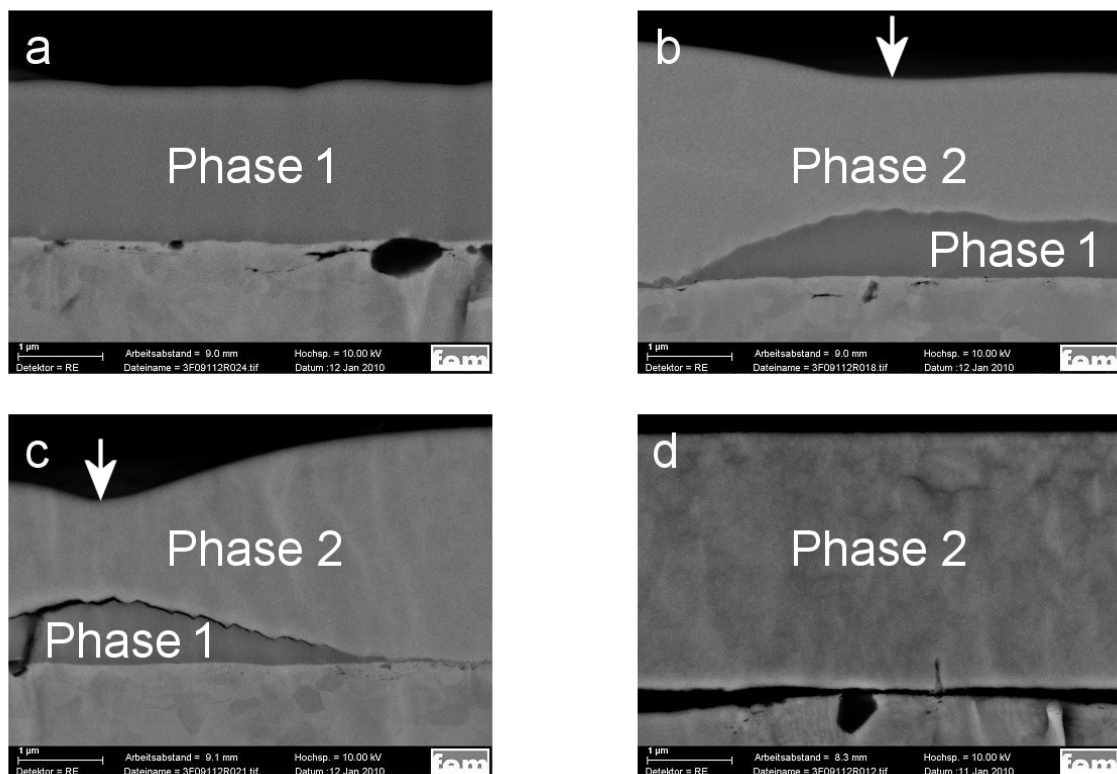


Abbildung 32: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K für unterschiedliche Stromdichten; a: 0,5 A/dm²; b: 1,0 A/dm²; c: 1,5 A/dm²; d: 4,0 A/dm²

Für gleiche Stromdichten während der Abscheidung erhält man ähnliche Nickelstrukturen. Die unterschiedlichen Mechanismen der Abscheidung sind somit auf das Polymer zurückzuführen. Weiterhin verdeutlichen Abbildung 32b und Abbildung 32c, dass aufgrund der höheren Inhibition die Abscheidungsrate für Nickel von Phase 1 deutlich geringer ausfällt als die von Phase 2. In den Bereichen, in denen zunächst die Ausbildung der Phase 1 dominierte, scheidet sich in der Summe eine dünnere Nickelschicht ab (Pfeilmarkierungen).

Auch anhand der Oberflächenbilder der Nickelschichten lässt sich das Wachstum von zwei unterschiedlichen Phasen zuordnen. Abbildung 33 zeigt die Oberfläche von Nickelschichten, die für eine Stromdichte von -0,5 A/dm², -2,0 A/dm² und -4,0 A/dm² abgeschieden wurden.

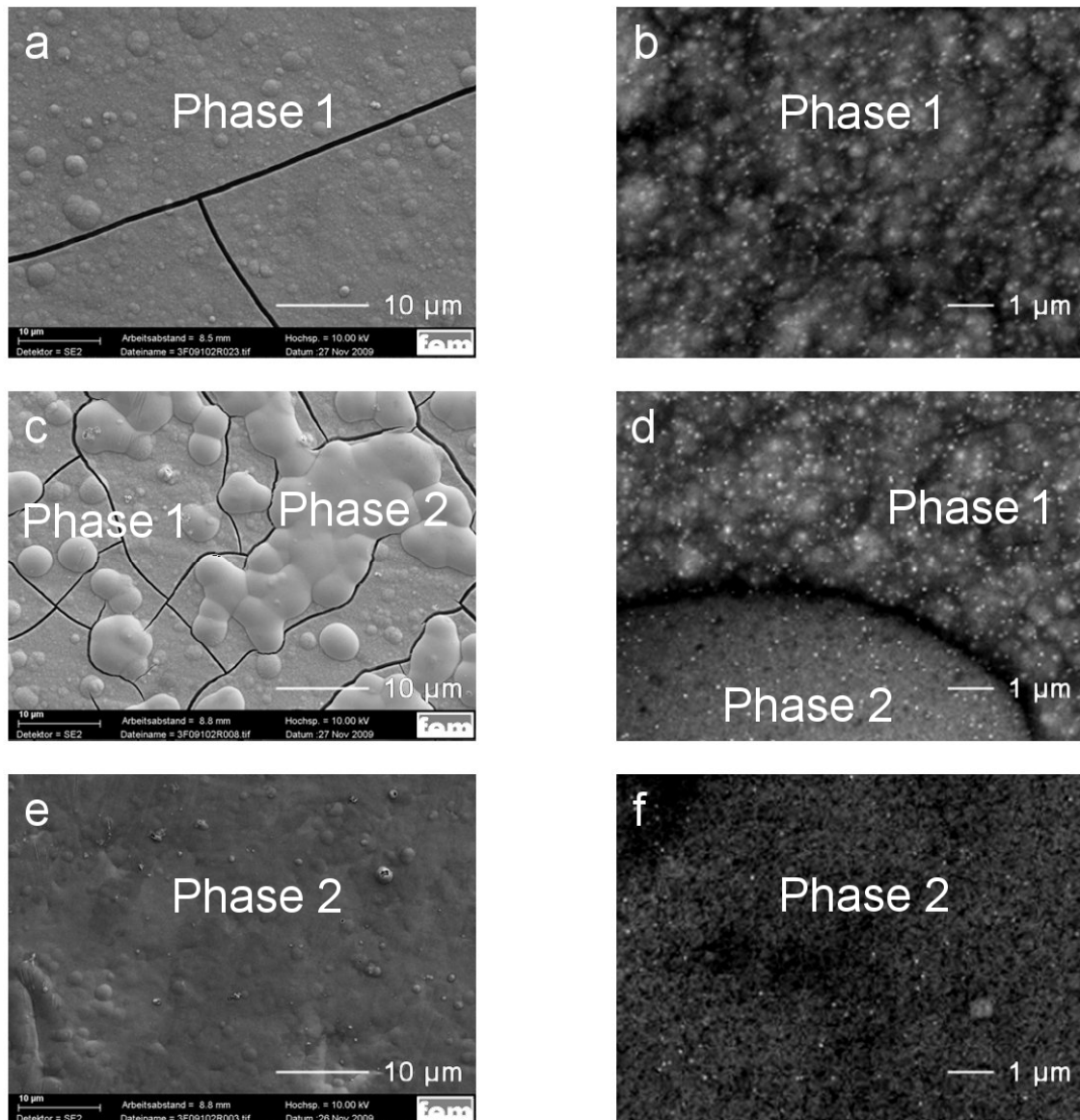


Abbildung 33: REM Oberflächenaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K-nAu für unterschiedliche Stromdichten; a und b: 0,5 A/dm²; c und d: 2,0 A/dm²; e und f: 4,0 A/dm²

Für eine Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ erhält man einen ebenen Nickelniederschlag, der jedoch von einigen Rissen durchzogen wird (Abbildung 33a). Die Ursache dieser nahezu geradlinigen Risse in Phase 1 liegt in dem hohen Gehalt an eingebauten organischen Bestandteilen. In höherer Auflösung ist erkennbar, dass für eine geringe Stromdichte eine hohe Teilchendichte an Gold-Nanopartikeln erzielt wird (Abbildung 33b).

Für eine Stromdichte von $-2,0 \text{ A/dm}^2$ ist das Wachstum der beiden Nickelphasen ersichtlich (Abbildung 33c). Die Rissbildung beschränkt sich größtenteils auf Phase 1 sowie die Phasengrenzen. An der Topographie erkennt man einerseits, dass für

Phase 2 eine signifikant höhere Abscheidungsrate erzielt wird. Andererseits zeigt die Darstellung der Oberfläche in höherer Auflösung, dass in Phase 2 deutlich weniger Gold-Nanopartikel eingebaut werden (Abbildung 33d).

Für eine Stromdichte von $-4,0 \text{ A/dm}^2$ scheidet sich ausschließlich Phase 2 der Nickelschicht ab (Abbildung 33e). Für diese Phase ist keine Rissbildung an der Oberfläche der Nickelschicht erkennbar. Die höhere Auflösung belegt wiederum den geringeren Gehalt an Gold-Nanopartikeln für diese Phase (Abbildung 33f).

GDOES Messungen unterstreichen ebenfalls die Abhängigkeit der Einbaurrate des Nanotransporters von der Stromdichte (Abbildung 34). Mit steigenden Stromdichten fällt der Goldgehalt der Nickelschicht von 2,8 auf ein nahezu konstantes Niveau von 1,2 Masseprozent ab. Dieser deutliche Unterschied spiegelt die zuvor beschriebenen Abscheidungsmechanismen für niedrige bzw. hohe Stromdichten wider.

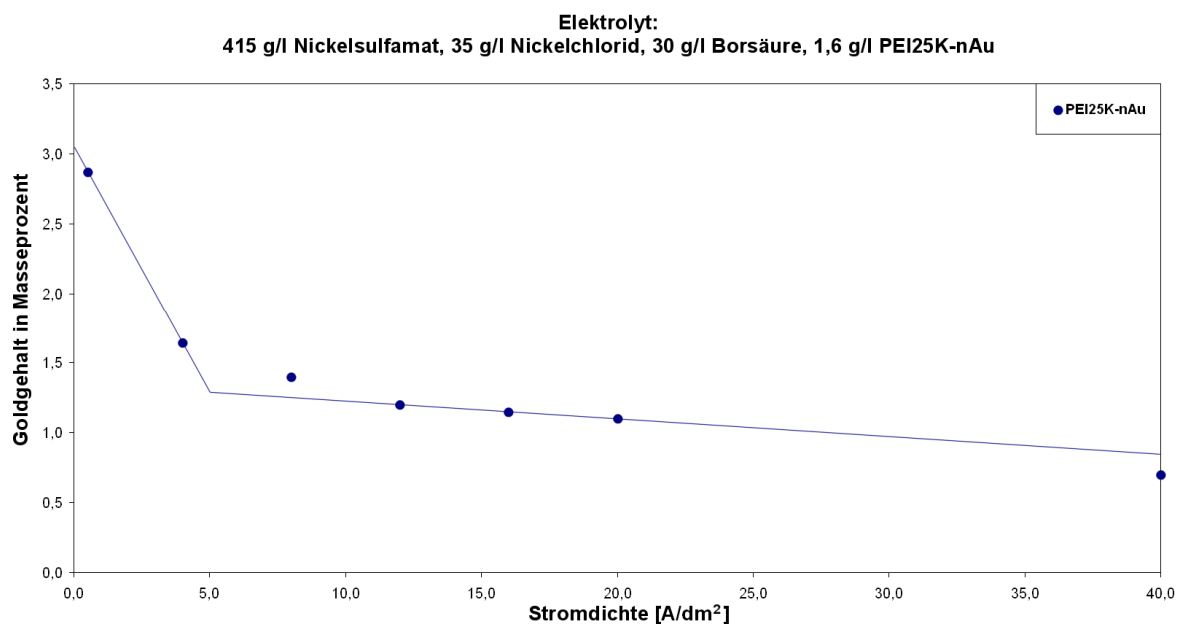


Abbildung 34: GDOES Messungen der Nickelschicht in Abhängigkeit von der Stromdichte

Das GDOES Tiefenprofil der Nickelschichten zeigt, dass für hohe Stromdichten eine gleichmäßige Verteilung der Gold-Nanopartikeln innerhalb der Nickelschicht erzielt wird (Abbildung 35). Für eine Stromdichte von $-40,0 \text{ A/dm}^2$ nimmt der Goldgehalt während der gesamten Abscheidungsdauer nur unwesentlich ab. Die Massekonzentration der Gold-Nanopartikel beträgt etwa 0,8 %. Für eine Stromdichte

von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ fällt die Massekonzentration der Gold-Nanopartikel von 3,5 % auf einen Wert von etwa 2,5 % ab. Diese deutliche Differenz beruht auf der hohen Einbaurrate der Gold-Nanopartikel für niedrige Stromdichten. Üblicherweise weisen jedoch Prozesse, die durch den Stofftransport kontrolliert werden, ein gegensätzliches Verhalten auf. Unter der Annahme, dass die Einbaurrate der Gold-Nanopartikel ausschließlich durch die Diffusion der voluminösen Teilchen des Nanotransporters begrenzt wird, sollte gerade für hohe Stromdichten ein ausgeprägter Konzentrationsgradient innerhalb der Nickelschicht vorliegen. Da ein solches Verhalten nicht beobachtet wird, muss ein weiterer Prozess in den Einbau der Goldpartikel involviert sein. Dieser Prozess entspricht der bereits beschriebenen Adsorption der Teilchen an der Oberfläche der Elektrode in Abhängigkeit von der Stromdichte.

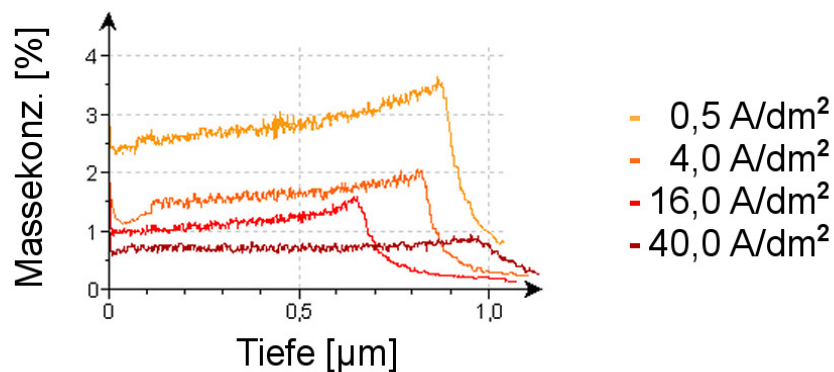


Abbildung 35: Goldgehalt im GDOES Tiefenprofil der Nickelschicht für verschiedene Stromdichten

7.6 Der Einfluss des pH-Wertes

Es wurden Strom-Spannungskurven der unterschiedlichen Nanotransporter für verschiedene pH-Werte im Nickelsulfamat-Elektrolyten ermittelt. Die Inhibition der Polymere verringert sich generell mit sinkendem pH-Wert. Abbildung 36 zeigt die Strom-Spannungskurven des Polymers PEI25K für die pH-Werte von 4,3 und 3,6. Der entsprechende pH-Wert wurde durch die Zugabe von Salzsäure justiert.

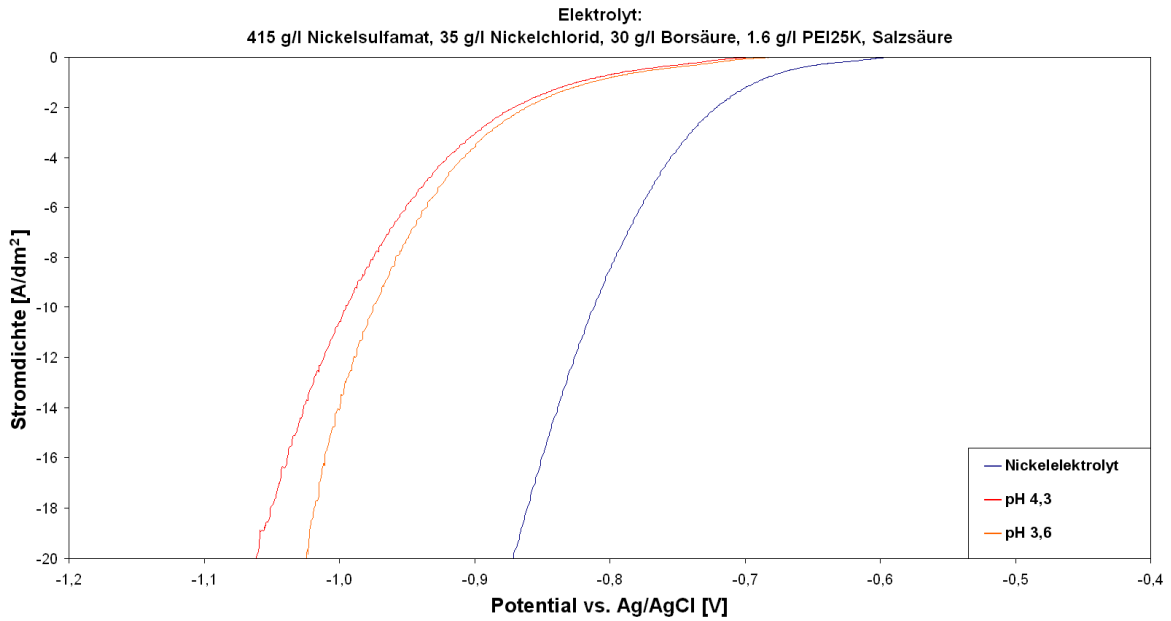


Abbildung 36: Strom-Spannungskurven von PEI25K für unterschiedliche pH-Werte; 1 mV/s; 60°C

Die Aufhebung der Inhibition für niedrige pH-Werte erklärt sich aufgrund der steigenden Protonierung der Amino-Gruppen des Polymers (Abbildung 37).

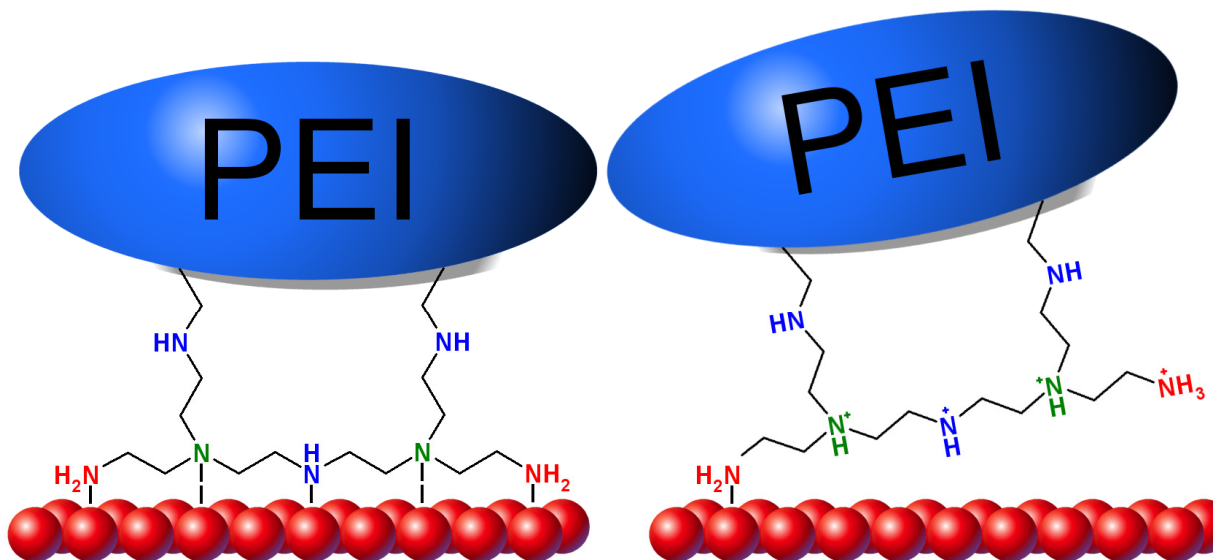


Abbildung 37: Modell der Adsorption von PEI25K für unterschiedliche pH-Werte

Für hohe pH-Werte liegt überwiegend die neutrale Form der Amino-Gruppen vor (linke Abb.). Über die freie Valenz des Stickstoffatoms der Amino-Gruppe kann die Adsorption zur Metalloberfläche erfolgen. Für saure pH-Werte wird eine zunehmende Anzahl an Amino-Gruppen protoniert (rechte Abb.). Diese Amino-Gruppen sind somit nicht mehr zur Ausbildung einer Bindung befähigt. Als Folge sinkt die Inhibition. Weiterhin nimmt für niedrige pH-Werte die Stromausbeute ab, da zunehmend die Entwicklung von Wasserstoff einsetzt. Dieser Prozess wird durch das Polymer begünstigt.

Tabelle 1 zeigt die pH-Werte des Nickelsulfamat-Elektrolyten mit jeweils 1,6 g/l PEI25K für verschiedene Konzentrationen an Borsäure sowie die entsprechenden Stromausbeuten für die Nickelabscheidung. Die Stromdichte betrug jeweils $-5,0 \text{ A/dm}^2$. Zu beachten ist, dass die pH-Werte für das Lösungsinere gelten. Der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche wird in Abhängigkeit von der Stromdichte von diesem Wert abweichen.

Konzentration an Borsäure in g/l	pH-Wert des Elektrolyten	Stromausbeute in %
0	4,4	58
1	4,3	38
5	4,3	42
20	4,0	39

Tabelle 1: pH-Wert und Stromausbeute des Nickelsulfamat-Elektrolyten mit 1,6 g/l PEI25K für eine Stromdichte von $-5,0 \text{ A/dm}^2$ für unterschiedliche Konzentrationen an Borsäure

Für einen sauren pH-Wert steigt der Gehalt der in die Nickelschicht eingebauten Gold-Nanopartikel. Die Ursache liegt möglicherweise in der Anreicherung des Nanotransporters an der Oberfläche der Elektrode, da aufgrund der Protonierung der Amino-Gruppen die verstärkte Migration der Partikel innerhalb der diffusen Doppelschicht erfolgt. GDOES Messungen belegen den hohen Einfluss des pH-Wertes an der Oberfläche der Elektrode auf die Einbauraten an Gold, Kohlenstoff, Stickstoff sowie Schwefel. Abbildung 38 zeigt den Gehalt der Elemente in Abhängigkeit von der Konzentration an Borsäure für zwei unterschiedliche

Stromdichten. Für das ungepufferte System erkennt man einen dramatischen Abfall der Massekonzentration aller in die Nickelschicht eingebauten Elemente für hohe Stromdichten. Die Ursache liegt in der Verschiebung des pH-Wertes an der Phasengrenze in den alkalischen Bereich. Für kleine Stromdichten spielt die Konzentration des Puffers nur eine untergeordnete Rolle, da aufgrund der geringen Wasserstoffentwicklung nur eine kleine pH-Wertverschiebung zu erwarten ist. Für diesen Stromdichtebereich unterscheiden sich die Konzentrationen der untersuchten Elemente für beide Systeme nur unwesentlich. Unter Verwendung von Borsäure wird für hohe Stromdichten der Gehalt der in die Nickelschicht eingebauten Elemente aufrecht erhalten. Lediglich die Goldkonzentration nimmt aus den bereits diskutierten Gründen ab.

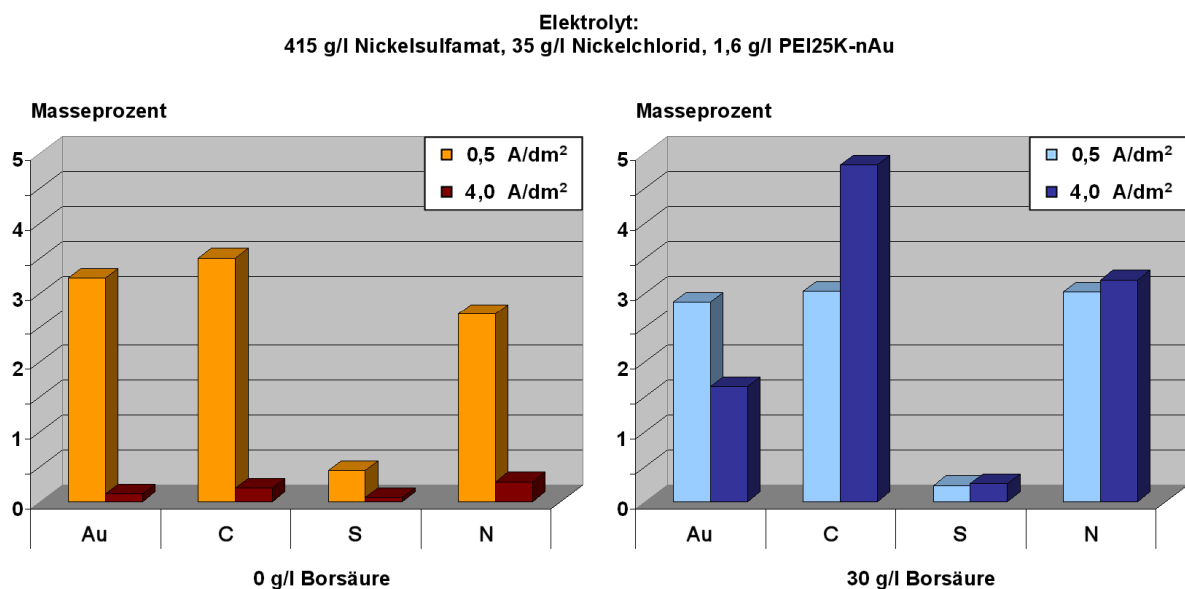


Abbildung 38: GDOES Analyse der Nickelschicht in Abhängigkeit vom Puffersystem

Um den Einfluss des pH-Wertes auf den Mechanismus der Nickelabscheidung eingehender zu untersuchen, wurden sowohl die Art und als auch die Konzentration des verwendeten Puffersystems variiert. Neben Borsäure wurden Bernsteinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Benzoesäure sowie Essigsäure auf ihre Eignung als Puffersystem untersucht. Die größte Einschränkung der meisten Puffersysteme liegt in der geringen Löslichkeit der korrespondierenden Basen bzw. des entsprechenden Nickelsalzes, so dass nur eine geringe Pufferkapazität erzielt

werden kann. Generell bestätigt sich der Trend, dass im sauren pH-Wertbereich die Konzentration an Gold und organischen Bestandteilen in der Nickelschicht zunimmt. Für einige Puffersysteme wurde eine erhebliche Rissbildung beobachtet. Es ist nicht auszuschließen, dass eine chemische Wechselwirkung zwischen dem verwendeten Puffersystem und dem Polymer zur Rissbildung beiträgt. Lediglich die Verwendung von Oxalsäure ergab helle, rissfreie Nickelschichten. Der Grund liegt anscheinend in der geringen Pufferkapazität aufgrund der geringen Löslichkeit von Nickel(II)oxalat. Abbildung 39 zeigt Nickelschichten für unterschiedliche Konzentrationen des Acetat-Puffersystems unter Verwendung von PEI25K-nAu. Die Nickelschichten wurden für eine Stromdichte von $4,0 \text{ A/dm}^2$ bei einer Abscheidungsdauer von 14 min. abgeschieden. Für die unterschiedlichen Pufferkonzentrationen lassen sich unter den gegebenen Bedingungen dunkle, optisch rissfreie Nickelschichten abscheiden.

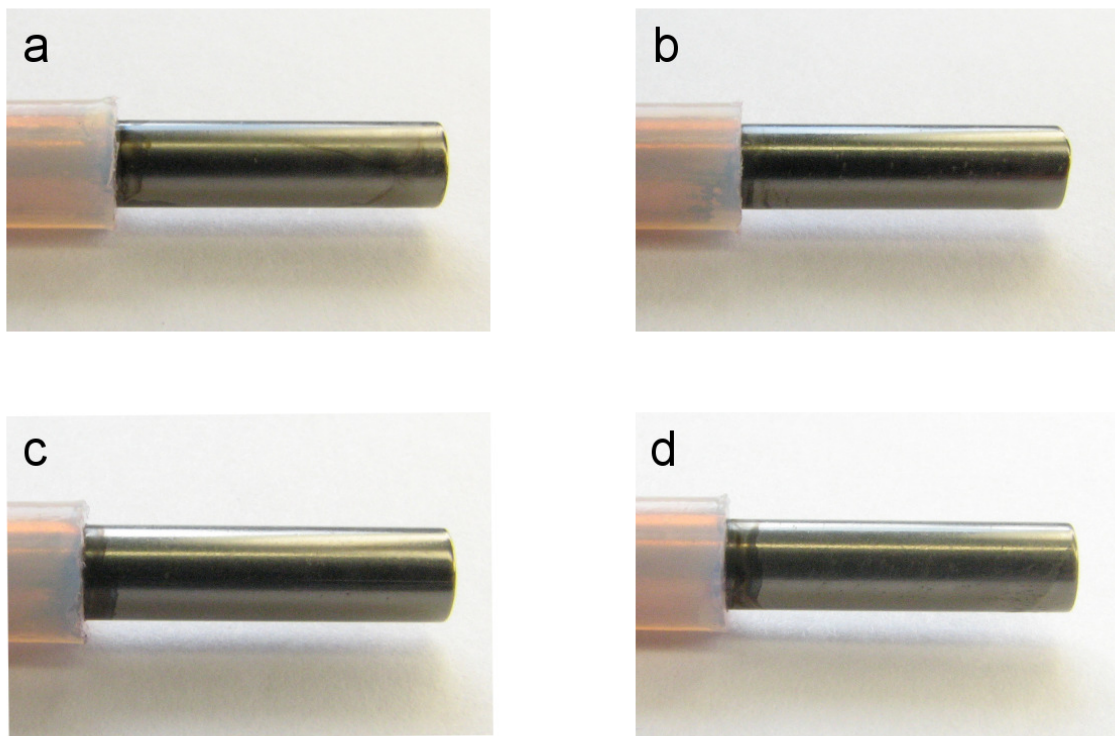


Abbildung 39: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten mit PEI25K-nAu unter Verwendung des Acetat-Puffers; 60 °C; 4,0 A/dm² für 14 min.; a: pH-Wert 4,9; b: pH-Wert 3,7; c: pH-Wert 3,0; d: pH-Wert 2,7

GDOES Messungen der Proben belegen, dass auch unter Zusatz von Essigsäure der Gehalt an Gold und organischen Bestandteilen in der Nickelschicht für geringe pH-Werte erheblich ansteigt. Es bestätigt sich somit die Annahme, dass der pH-Wert an der Oberfläche der Elektrode einen wesentlichen Einfluss auf den Einbau der Nanopartikel in die Nickelschicht ausübt. Die Stromausbeute der Nickelabscheidung fällt für einen pH-Wert von 2,7 auf einen Wert von etwa 10 % ab. Abbildung 40 zeigt die Strom-Spannungskurven des Nickelelektrolyten mit PEI25K-nAu für unterschiedliche Konzentrationen an Borsäure.

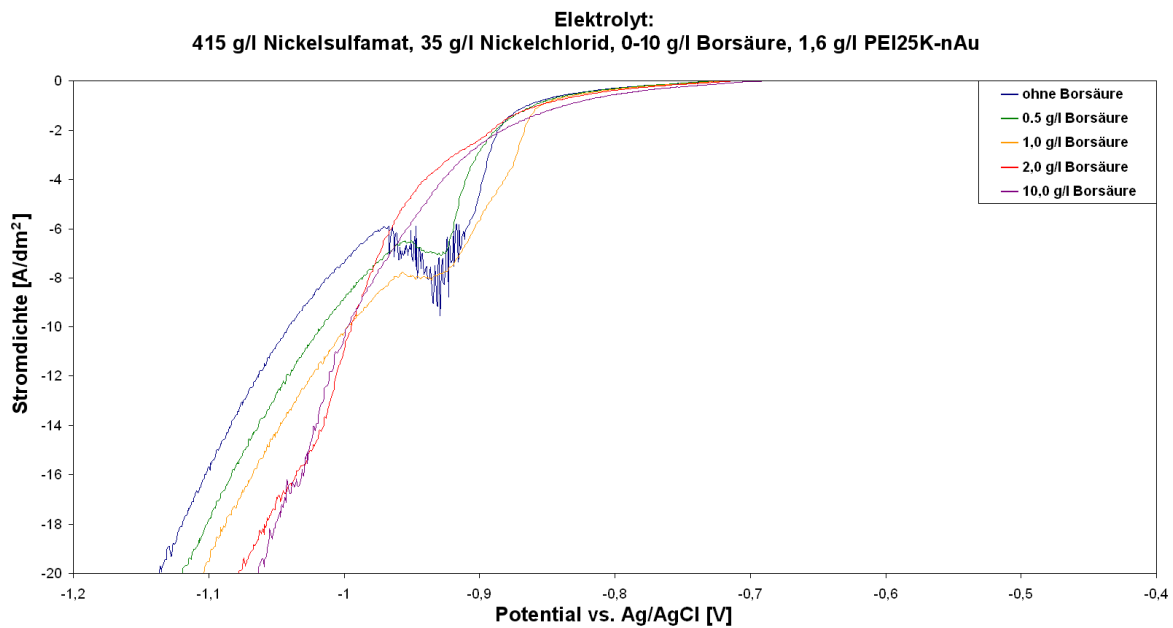


Abbildung 40: Strom-Spannungskurven des Nickelsulfamat-Elektrolyten mit 1,6 g/l PEI25K-nAu und 0 – 10 g/l Borsäure; 1 mV/s; 60°C

Aus den bereits diskutierten Gründen nimmt die Inhibition mit steigender Menge an Borsäure ab. Für ein Potential von etwa -0,9 V vs. Ag/AgCl erhält man für das ungepufferte System ein Strommaximum für die Metallabscheidung. Aufgrund der einsetzenden Wasserstoffentwicklung erfolgt eine pH-Wertverschiebung in den alkalischen Bereich. Abbildung 41 zeigt Nickelschichten des ungepufferten Nickelelektrolyten für zwei Stromdichten.

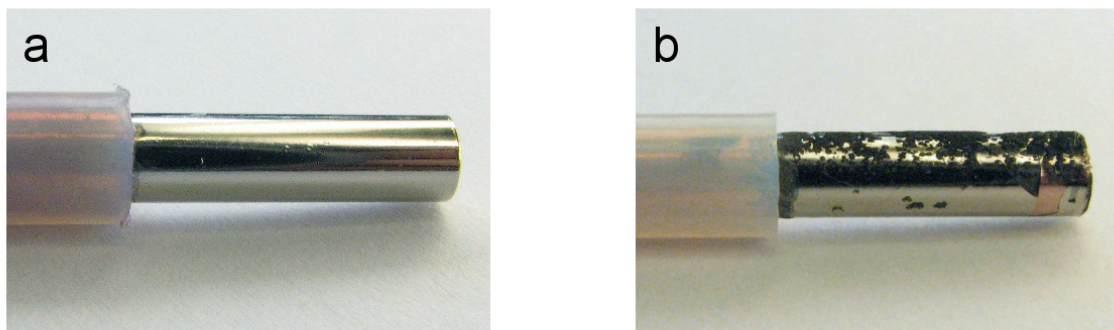


Abbildung 41: Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten aus dem Nickelsulfamat-Elektrolyten ohne Puffersystem; 60°C; a) 4 A/dm²; b) 5 A/dm²

Bis zu einer Stromdichte von etwa -5 A/dm² wird die pH-Wertverschiebung durch den Nanotransporter abgepuffert. Es scheiden sich helle, glänzende Oberflächen ab (Abbildung 41a). Über einer Stromdichte -5 A/dm² setzt eine partielle Schwarzfärbung der Nickeloberfläche ein, die vermutlich auf eine Nickelhydroxidausfällung zurückzuführen ist (Abbildung 41b).

7.7 Der Einfluss der Konzentration an Chlorid-Ionen

Mit den Chlorid-Ionen wurde eine weitere Komponente des Elektrolyten untersucht, die einen Einfluss auf die Struktur der abgeschiedenen Nickelschicht hat. Die Abscheidung der Nickelschichten erfolgte aus dem Nickelsulfamat-Elektrolyten ohne Verwendung eines Puffersystems. Es wurden dem Elektrolyten unterschiedliche Mengen an Nickelchlorid zugesetzt. Die Konzentration an Nickel-Ionen wurde konstant gehalten. Die Stromdichte der Nickelabscheidung lag zwischen -0,5 A/dm² und -4,0 A/dm².

Nickelschichten, die ohne Zusatz an Chlorid-Ionen im Elektrolyten abgeschieden wurden, weisen für vergleichbare Stromdichten den geringsten Gehalt an Gold und organischen Bestandteilen auf. Für niedrige Stromdichten wurde der höchste Gehalt an Gold und organischen Bestandteilen für eine Konzentration von 35g/l an Nickelchlorid ermittelt. Für höhere Konzentrationen an Nickelchlorid fällt zwar die

Einbaurrate an Goldpartikeln für niedrige Stromdichten ab, jedoch zeigen hohe Stromdichten einen höheren Gehalt an Gold. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch nicht entschlüsselt. Jedoch zeigen die Querschliffe der Proben, dass für eine erhöhte Konzentration an Chlorid-Ionen die Nickelschichtstruktur der Phase 1 auch bei höheren Stromdichten dominiert.

Abbildung 42 zeigt die Querschliffe von Nickelschichten, die aus einem Elektrolyten abgeschieden wurden, der 70 g/l Nickelchlorid enthielt. Für eine Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 42a) bzw. $-1,5 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 42b) weisen große Bereiche der Nickelschicht ausschließlich die Struktur der Phase 1 auf. Erst für eine Stromdichte von $-2,0 \text{ A/dm}^2$ (Abbildung 42c) werden Bereiche dieser Phase durch die Struktur der Phase 2 verdrängt. Für eine Stromdichte von $4,0 \text{ A/dm}^2$ liegt ausschließlich die Struktur der Phase 2 vor (Abbildung 42d).

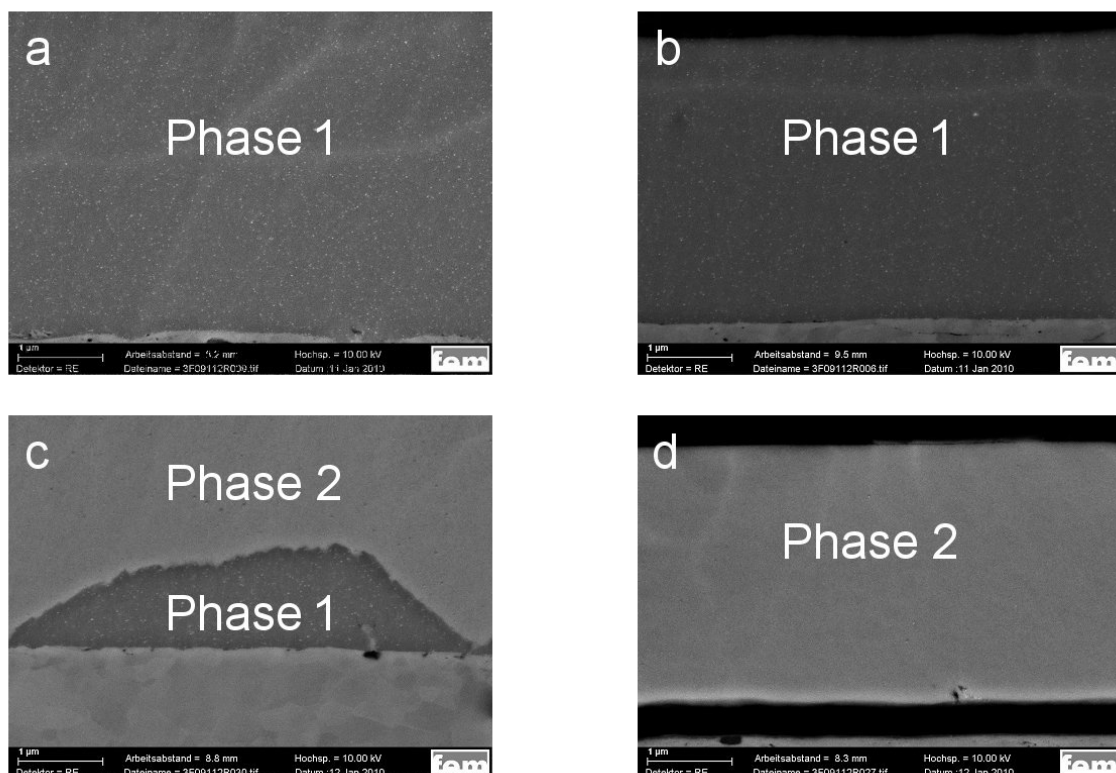


Abbildung 42: REM Querschliffaufnahme von Nickelschichten mit dem Zusatz PEI25K-nAu für unterschiedliche Stromdichten bei doppeltem Chloridgehalt; a: $0,5 \text{ A/dm}^2$; b: $1,5 \text{ A/dm}^2$; c: $2,0 \text{ A/dm}^2$; d: $4,0 \text{ A/dm}^2$

7.8 Der Einfluss des Vernetzungsgrades des Polymers

Um den Einfluss des Vernetzungsgrades des Polymers auf die Einbaurate der Nanopartikel zu untersuchen, wurden das niedrigvernetzte Polymer PEI5K sowie das hochvernetzte Polymer PEI70K zur Präparation des Nanotransporters verwendet. Das Polymer PEI5K konnte jedoch keine ausreichende Stabilität der Nanopartikel in der Elektrolytlösung gewährleisten. Abbildung 43 zeigt die GDOES Analyse der Nickelschichten, die sowohl mit PEI25K-nAu als auch mit PEI70K-nAu präpariert wurden. Der Goldgehalt für eine Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ liegt für den Nanotransporter PEI70K-nAu bei über 5 %. Möglicherweise trägt der höhere Vernetzungsgrad des Polymers zu einer höheren Beladung an Gold bei. Für höhere Stromdichten fällt der Goldgehalt auf einen Wert von 1 % ab. Dieser Wert liegt etwas unter dem Goldgehalt des Nanotransporters PEI25K-nAu, so dass ein identischer Einbaumechanismus der Nanopartikel vermutet werden kann. Das GDOES Tiefenprofil der Nickelschichten zeigt einen ähnlichen Konzentrationsverlauf der Gold-Nanopartikel, der bereits für das Nanotransportersystem PEI25K-nAu beschrieben wurde. Für eine Stromdichte von $-0,5 \text{ A/dm}^2$ fällt der Goldgehalt innerhalb der Nickelschicht von 7 % auf einen Wert von 5 % ab. Mit steigender Stromdichte nimmt der Konzentrationsgradient ab. Geht man davon aus, dass für hohe Stromdichten die Einbaurate durch den Stofftransport der Nanopartikel limitiert wird, so wird sicherlich für den Nanotransporter PEI70K-nAu aufgrund der größeren Abmessung der Partikel eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten sein. Andererseits wird aufgrund der höheren Ladung dieses Nanotransportersystems ein größerer Einfluss der Migration vorliegen. Für eine genauere Abschätzung des Stofftransportes der Nanopartikel während der Metallabscheidung sind weitere Experimente erforderlich.

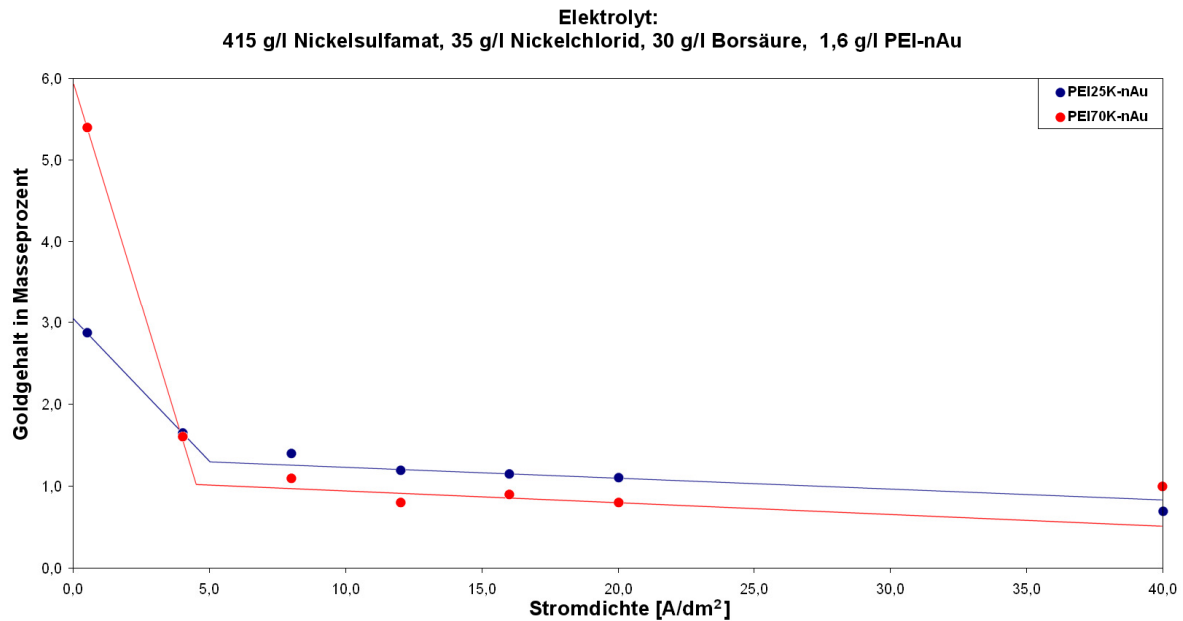


Abbildung 43: GDOES Analyse des Goldgehaltes von Nickelschichten mit PEI25K-nAu und PEI70K-nAu

7.9 Die Abscheidung von Silber-Nanopartikeln

Der Einbau von Silber-Nanopartikeln in die Nickelschicht erfolgte über das Polymer PEI25K sowie PEI-Me. Ein Problem bei der Abscheidung von Nickelschichten mit Silber-Nanopartikeln stellt die verminderte Stabilität des Nanotransporters dar. Die Stabilität der Nanopartikel im Elektrolyten wird jedoch in einem gesonderten Kapitel behandelt.

Abbildung 44 zeigt den Gehalt der in die Nickelschicht eingebauten Elemente für eine Stromdichte von 4,0 A/dm². Während unter vergleichbaren Bedingungen der Gehalt an Silber in der Nickelschicht deutlich höher als der Goldgehalt ausfällt, ist der Anteil an organischen Komponenten niedriger. Eine mögliche Ursache könnte in der verminderten Stabilität der Silber-Nanopartikel liegen. Die herabgesetzte Stabilität erleichtert das Abstreifen der organischen Hülle. Der Einbau der Nanopartikel wird somit gefördert, während das Polymer in der Lösung verbleibt.

Elektrolyt:
415 g/l Nickelsulfamat, 35 g/l Nickelchlorid, 1,6 g/l PEI25K-nAu / PEI25K-nAg

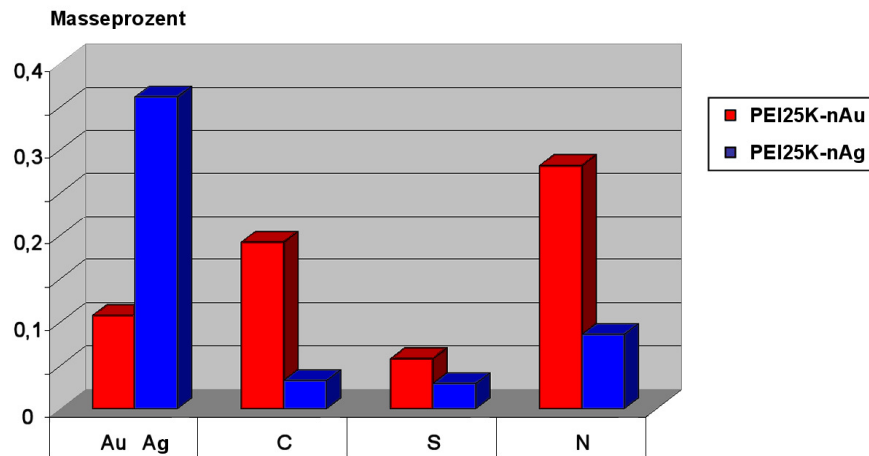


Abbildung 44: GDOES Analyse von Nickelschichten mit Gold- und Silber-Nanopartikeln

Nickelschichten, deren Silber-Nanopartikel mit dem Polymer PEI-Me abgeschieden wurden, weisen eine besonders feinkörnige Kristallstruktur auf. Ob dieser Effekt durch das Polymer oder durch die Silber-Nanopartikel verursacht wird, muss noch eingehender untersucht werden.

7.10 Zusammenfassung der elektrochemischen Ergebnisse

Die elektrochemischen Untersuchungen ergaben, dass das Nanotransportersystem PEI25K-nAu über eine hohe Stabilität sowohl in wässriger Lösung als auch im Nickelsulfamat-Elektrolyten verfügt. Von der Vielzahl der untersuchten Systeme wiesen einige der Nanotransporter eine geringe Stabilität im Nickelelektrolyten auf, da durch die Komplexbildung der Nickel-Ionen durch das Polymer die Nanopartikel aus der organischen Hülle verdrängt wurden. Für die Stabilität der Partikel zeigt sich im Wesentlichen die Anzahl der vorhandenen Amino-Gruppen des verwendeten Polymers verantwortlich. Weiterhin wurde ein Teil der Nanotransporter anodisch oxidiert. Daher wurde ein großer Teil der Experimente mit dem Nanotransporter PEI25K-nAu durchgeführt.

In Abbildung 45 sind die komplexen Abläufe schematisch dargestellt, die sich für den Einbau der Nanopartikel verantwortlich zeigen.

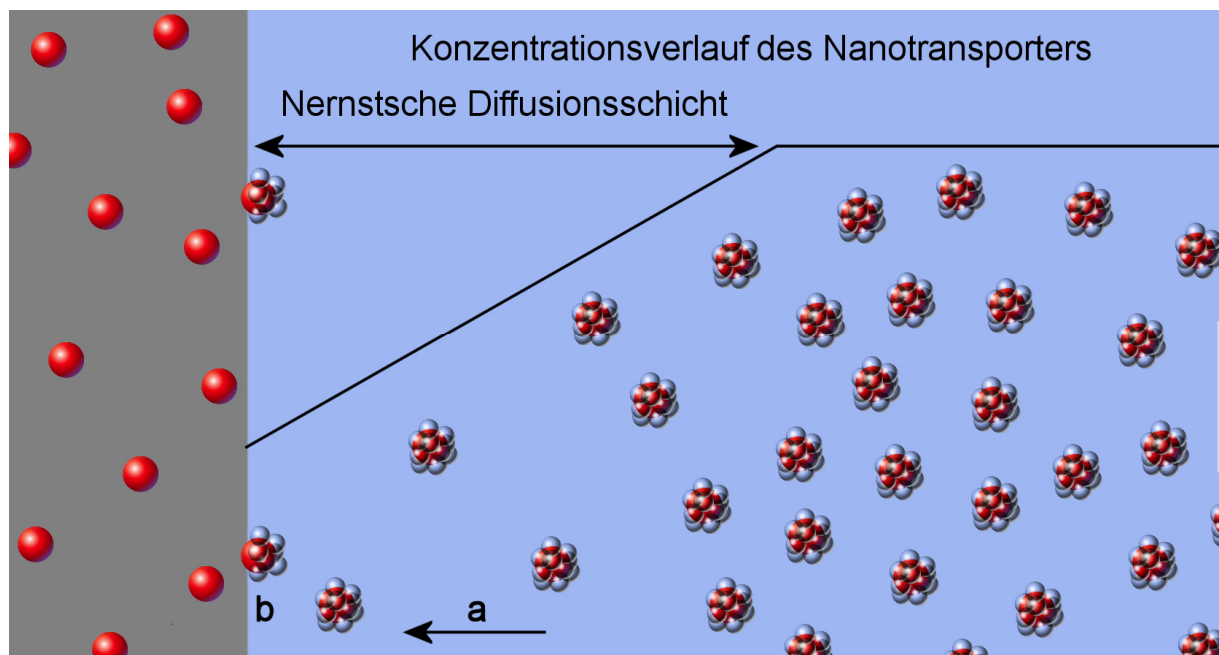


Abbildung 45: Schematische Darstellung des Einbaus der Nanopartikel in die Nickelschicht

Mit dem Einbau der Nanopartikel in die Metallschicht bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der vereinfacht durch die Nernstsche Diffusionsschicht dargestellt werden kann. Prozess a stellt den Stofftransport der Teilchen durch diese Schicht dar. Der Stofftransport erfolgt durch Diffusion und Migration. Um die Hemmung des Stofftransportes konstant zu halten, betrug die Umdrehungsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode bei allen Untersuchungen 1000 U/min. Für die Diffusion zeigt sich die Teilchengröße verantwortlich, während die Migration durch die Protonierung des Nanotransporters begünstigt wird. Daher nimmt der Partikelstrom in Richtung der Elektrode mit niedrigem pH-Wert zu, so dass im sauren pH-Wertbereich hohe Konzentrationen an Gold und organischen Bestandteilen in der Nickelschicht gefunden werden. Eine genaue Abgrenzung von Diffusion und Migration lässt sich aufgrund der bisherigen Experimente nicht ableiten. Der Prozess b stellt die adsorptive Anlagerung der Teilchen an der Phasengrenze dar. Die Adsorption des Nanotransporters erfolgt über die Amino-Gruppen des Polymers. Dieser Vorgang wird sowohl durch den pH-Wert als auch durch die Stromdichte beeinflusst. Für kleine Stromdichten führt die starke

Adsorption des Nanotransporters zu einer hohen Einbaurrate an Goldpartikeln. Mit steigender Stromdichte wird das Adsorptionsvermögen des Nanotransporters herabgesetzt, so dass die Teilchen zunehmend von der Oberfläche verdrängt werden.

An den freien Stellen der Elektrodenoberfläche setzt die Abscheidung einer zweiten Nickelschicht ein. Diese Nickelschicht verfügt über einen geringeren Goldgehalt, da der Einbau der Goldpartikel nun durch Diffusion bzw. Migration limitiert wird. Aufgrund der herabgesetzten Oberflächenbedeckung durch den Nanotransporter verfügt diese Nickelschicht über eine höhere Abscheidungsrate.

Der Chlorid-Gehalt des Elektrolyten beeinflusst die Struktur der abgeschiedenen Nickelschicht. So wird die durch die Adsorption des Polymers hervorgerufene Nickelschichtstruktur durch hohe Konzentrationen an Chlorid-Ionen auch für höhere Stromdichten begünstigt. Ob dieser Prozess durch eine Co-Adsorption von Polymer und Chlorid-Ionen verursacht wird, ist noch nicht geklärt.

Mit der Nickelabscheidung erfolgt gleichzeitig die Entwicklung von Wasserstoff bzw. eine Verschiebung des pH-Wertes an der Elektrodenoberfläche. Die Wasserstoffentwicklung nimmt für niedrige pH-Werte zu, wobei der Nanotransporter in diesen Prozess involviert ist.

Für die Rissbildung der abgeschiedenen Nickelschichten zeigt sich einerseits ein hoher Gehalt an organischen Bestandteilen verantwortlich. Andererseits trägt die gleichzeitige Abscheidung der beiden unterschiedlichen Nickelschichtstrukturen erheblich zur Rissbildung bei.

7.11 Eigenschaftsprofile der Nickelschichten

7.11.1 Härtemessungen der Nickelschichten

Da die Härte einer Schicht eine notwendige Bedingung der Verschleißfestigkeit darstellt, wurden Schichthärteprüfungen (HV 0.005) in den Anschliffen unterschiedlicher Nickelschichten ermittelt. Die Proben wurden sowohl mit dem Nanotransporter PEI25K-nAu erzeugt als auch unter der Verwendung des Polymers

PEI25K für eine Stromdichte von jeweils $-5,0 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden. Die Schichtdicke der Proben betrug $20 \text{ }\mu\text{m}$.

Unabhängig vom Miteinbau der Gold-Nanopartikel ergaben die Härtemessungen der Nickelschichten einen Wert von etwa 600 HV. Der Wert entspricht einer Steigerung von etwa 100 % in Bezug auf Nickelschichten, die aus dem reinen Nickelsulfamat-Elektrolyten abgeschieden wurden. Diese hohen Härtewerte entsprechen Chemisch-Nickelschichten ohne Wärmebehandlung (Abbildung 46). Der Härtewert der Nickelschicht ist im Wesentlichen auf die Zugabe des Polymers zurückzuführen.

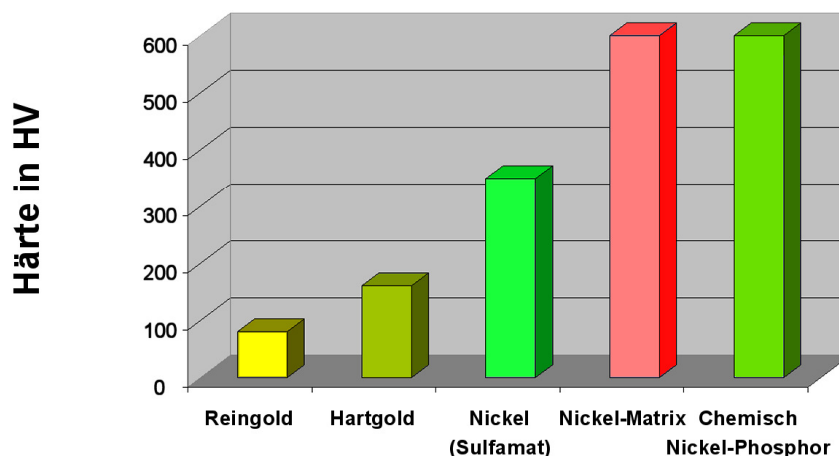


Abbildung 46: Vergleich der Härte nach Vickers für verschiedene Metallschichten

7.11.2 Tribologische Untersuchungen

Das Ziel der Einbringung von Gold-Nanopartikeln in die abgeschiedene Nickelschicht stellt die Erzeugung verschleißfester Schichten dar, die neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit über einen konstanten Kontaktwiderstand verfügen. Diese Eigenschaften stellen die Grundvoraussetzungen für die Entwicklung hochwertiger Überzüge für Steckverbinder dar, um kostenintensive Edelmetallschichten langfristig zu ersetzen. Die Goldpartikel der Nickel-Matrixschicht dienen als Schmierstoff, um den Verschleiß der Reibpartner herabzusetzen. In

diesem Zusammenhang ist ein großer, international operierender Hersteller von Steckverbindern auf unsere Nickel-Matrixschichten aufmerksam geworden und prüft derzeit die Nickel-Matrixschichten auf ihre Eignung als Ersatz von Hartgoldbeschichtungen. Hier steht die deutliche Einsparungsmöglichkeit an Gold (> 70 %) im Vordergrund. Die Anforderungen für die E-Mobilität werden zukünftig eine höhere Verschleißbeständigkeit erfordern, so dass die Nickel-Matrixschichten auch hier von Interesse sind.

In Vorbereitung auf industrielle Prüfungen wurden daher Verschleißmessungen nach der Methode der gekreuzten Zylinder durchgeführt (Abbildung 47). Die Normalkraft F_N betrug 1N bei einer Schwingweite Δx von 115 μm . Der Verschleiß wurde nach einer Zyklenzahl von 50000 bestimmt. Die hohe Zyklenzahl stellt eine Herausforderung für das Verschleißverhalten der untersuchten Nickelschichten dar, da üblicherweise Zyklenzahlen von 100 gefahren werden.

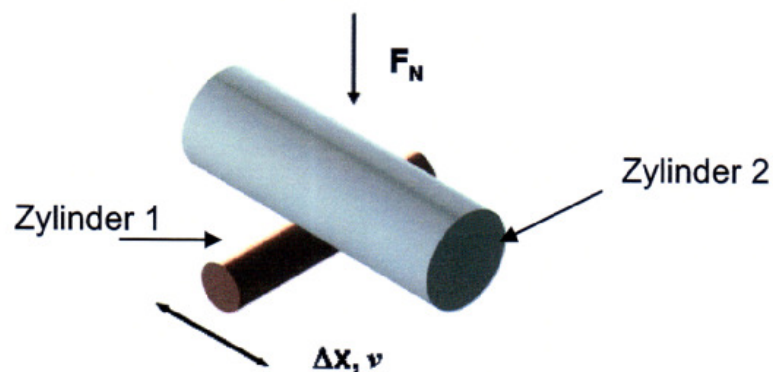


Abbildung 47: Tribosystem Zylinder gegen Zylinder

Im Rahmen der tribologischen Untersuchungen wurden verschiedene Proben des Systems PEI25K-nAu präpariert, um den Einfluss der Nanopartikel auf den Verschleiß der Proben zu untersuchen. Die Nickelschichten wurden überwiegend für eine Stromdichte von -4 A/dm^2 abgeschieden. Die Schichtdicke betrug jeweils $20 \mu\text{m}$. Diese Schichtdicke war erforderlich, um einen Durchrieb der Proben zu verhindern. Die Verschleißprüfungen wurden sowohl für eine Nickelschicht gegen eine

Nickelschicht als auch für eine Nickelschicht gegen eine Goldschicht (Hartgold) als Referenz durchgeführt. Die Ergebnisse für die Verschleißpartner Nickelschicht gegen Nickelschicht wiesen sehr hohe Verschleißvolumina auf. Daher werden in diesem Bericht nur die Ergebnisse Nickelschicht gegen Goldschicht diskutiert, da sich diese Schicht als idealer Reibpartner der verschiedenen Nickelschichten erwies. Die Dicke der Goldschicht betrug lediglich 1 µm. Daher ist ein Durchrieb der Goldprobe anzunehmen.

Abbildung 48 zeigt das Verschleißvolumen für Nickelschichten die jeweils bei einer Stromdichte von $-4,0 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden wurden. Dem Elektrolyten wurden sowohl das Polymer PEI25K als auch der Nanotransporter PEI25K-nAu in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zugesetzt. Somit konnte der Einfluss der Teilchendichte der Gold-Nanopartikel in der Nickelschicht auf das Verschleißverhalten bestimmt werden, wobei gewährleistet war, dass der Gehalt an organischen Zusätzen konstant war. In der Summe betrug die Konzentration an Polymer jeweils 1,6 g Polymerlösung pro Liter Elektrolyt.

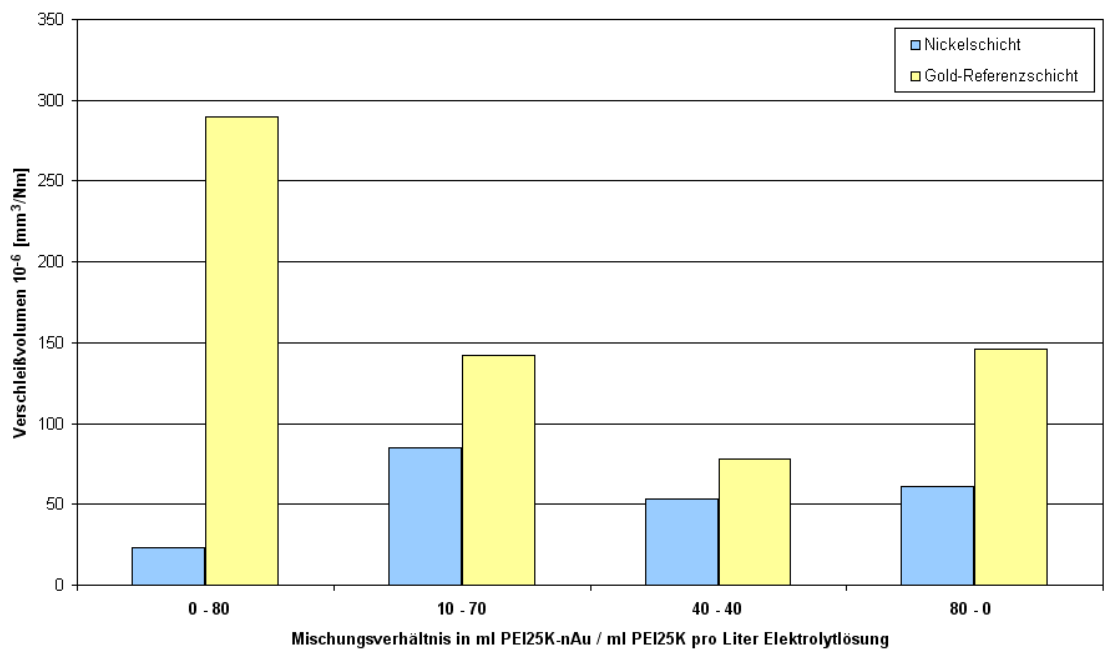


Abbildung 48: Verschleißvolumina der Proben in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis von Polymer und Nanotransporter

Für eine Nickelschicht, die aus einem Nickelelektrolyten mit dem reinen Polymer PEI25K abgeschieden wurde (0 – 80) ergibt sich ein niedriger Verschleiß der Nickelschicht bei einem hohen Verschleiß der Gold-Referenzschicht. Mit der ersten Zugabe der Nanopartikel (10 – 70) steigt der Verschleiß der Nickelschicht, während der Verschleiß der Goldschicht abnimmt. Dieses Verhalten entspricht der bereits diskutierten Vorstellung, dass sich die Gold-Nanopartikel der Nickel-Matrixschicht an der Gold-Referenzschicht ablagern und einen Schmierfilm ausbilden. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an Gold-Nanopartikeln in der Elektrolytlösung lässt keine eindeutige Schlussfolgerung zu (40 – 40 und 80 – 0), da der Verschleiß beider Schichten keine eindeutige Zuordnung ermöglicht. Dennoch lässt sich eindeutig der Trend ableiten, dass sich mit der Zugabe der Gold-Nanopartikel ein besseres Verschleißverhalten der beiden Reibpartner erzielen lässt, wobei es offensichtlich einen optimalen Wert für das Verhältnis an Polymer und Gold-Nanopartikeln gibt.

In einem weiteren Versuch wurde die Konzentration der Nanopartikel konstant gehalten, jedoch wurde der Anteil des Polymers erhöht. Abbildung 49 verdeutlicht, dass sich mit einem höheren Gehalt an Polymer das Verschleißverhalten sowohl für die Nickelschicht als auch für die Goldschicht verschlechtert. Es lässt sich daher feststellen, dass ein hoher Anteil an organischen Bestandteilen im Elektrolyten bzw. in der Nickelschicht zu vermeiden ist.

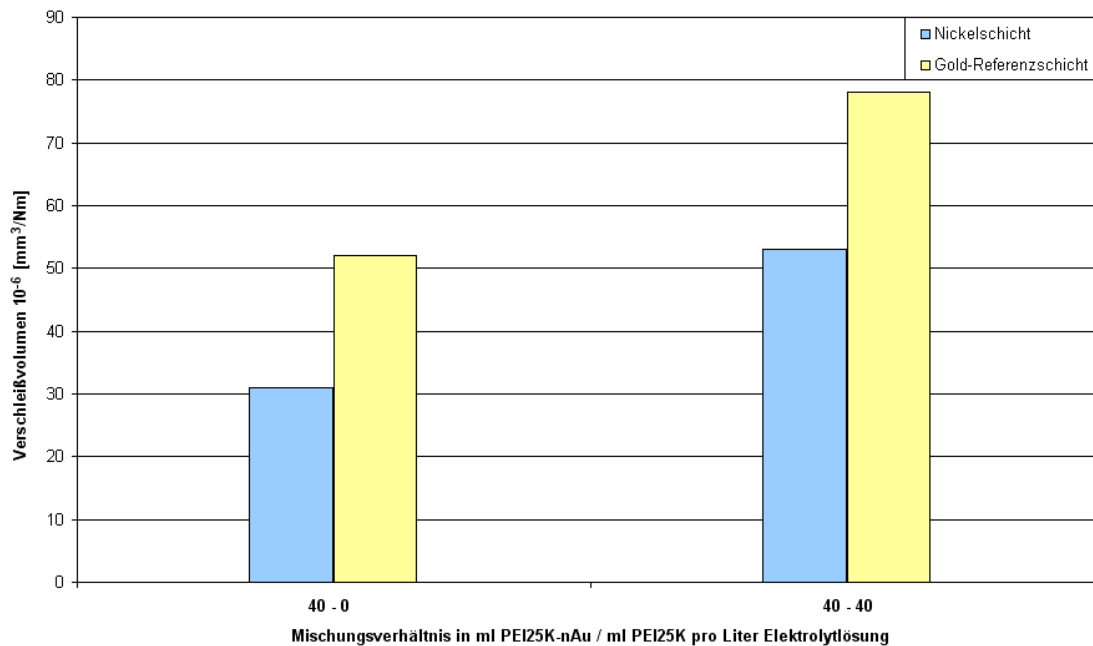


Abbildung 49: Verschleißvolumina der Proben in Abhängigkeit vom Gehalt des Polymers in der Elektrolyt-Lösung

Für kleine Stromdichtewerte während der Abscheidung der Nickel-Matrixschichten nimmt der Verschleiß der Nickelschicht zu, da in die Schicht ein höherer Gehalt an Gold-Nanopartikeln eingebaut wird.

7.11.3 Bestimmung des Kontaktwiderstandes

In Abbildung 50 ist der Kontaktwiderstand über die Zyklenzahl der Verschleißmessung dargestellt. Ein konstanter Kontaktwiderstand der Verschleißpaarung ist auf dem Gebiet der Elektronik von entscheidender Bedeutung. Die Messung von Abbildung 50a entspricht der Nickelschicht, die unter Zusatz des reinen Polymers PEI25K für eine Stromdichte von $-4,0 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden wurde. Für diese Probe zeigen sich auffällige Schwankungen im Kontaktwiderstand während der Verschleißmessung.

Eine Nickelschicht, die mit dem Nanotransporter PEI25K-nAu abgeschieden wurde, zeigt über eine sehr große Zyklenzahl von 50000 Zyklen einen sehr konstanten Kontaktwiderstand (Abbildung 50b). Die in die Kontaktstelle eingebrachten Gold-

Nanopartikel wirken sich offensichtlich positiv auf den Übergangswiderstand aus. Somit lässt sich den Gold-Nanopartikeln eine doppelte Funktion zuschreiben. Einerseits wird ein Schmierfilm aus Gold erzeugt, der den Verschleiß herabsetzt. Andererseits ermöglicht die Einbringung von Gold in die Verschleißspur offensichtlich einen konstanten Kontaktwiderstand.

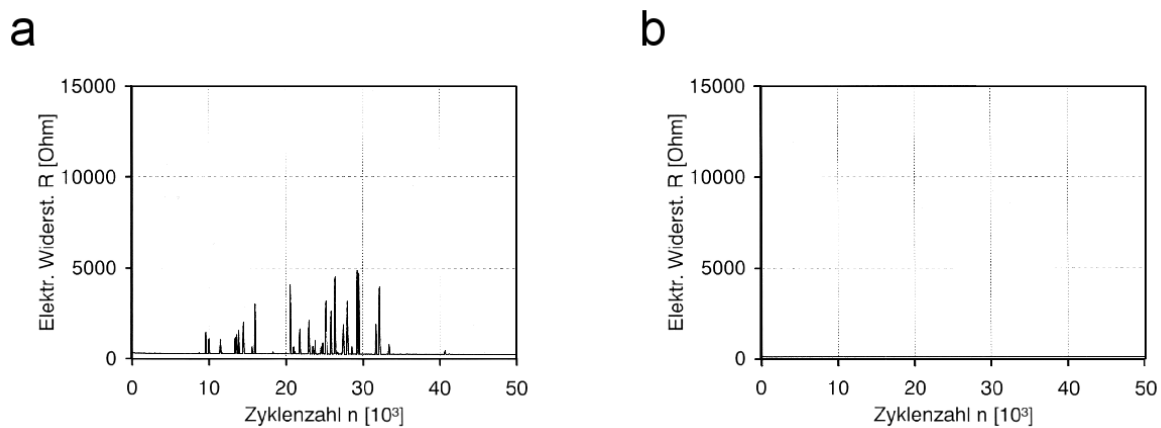


Abbildung 50: Bestimmung des Kontaktwiderstandes während der Verschleißmessung; a: für einen Nischelektrolyten mit PEI25K; b: für einen Nischelektrolyten mit PEI25K-nAu

Der Verschleiß der beiden Proben war in Abbildung 50 als Mischung 0 – 80 sowie als Mischung 80 – 0 abgegeben. Der Gehalt an Polymer betrug jeweils 1,6 g pro Liter Elektrolytlösung.

7.11.4 Korrosionsverhalten der Nickelschichten

Es wurde ferner das Korrosionsverhalten für Nickelschichten bestimmt, die sowohl Gold- als auch Silber-Nanopartikel enthielten, da die Befürchtung bestand, dass die zusätzlich eingetragene Menge an organischen Bestandteilen sowie den Nano-Edelmetallpartikeln in die Nickelschicht einen korrosionsfördernden Einfluss ausüben könnte. Eine erhöhte Neigung zur Korrosion führt einerseits zu einem erhöhten Verschleiß, andererseits wird durch den zwangsläufig ansteigenden Kontaktwiderstand die Ausfallwahrscheinlichkeit des Bauteils zunehmen.

Abbildung 51 zeigt die Spannungs-Stromkurve für eine Nickelschicht, die aus dem reinen Sulfamat-Elektrolyten abgeschieden wurde. Weiterhin sind die Kurven von

Nickelschichten dargestellt, die zusätzlich Gold- bzw. Silber-Nanopartikel enthielten. Die Konzentration des Nanotransporters im Nickelsulfamat-Elektrolyten betrug 1,6g/l. Die Abscheidung der Nickelschicht erfolgte für eine Stromdichte von $-4,0 \text{ A/dm}^2$. Für diese Bedingungen liegt die Massekonzentration an Gold bei 0,10 %. Die Massekonzentration an Silber entspricht einem Wert von 0,35 %.

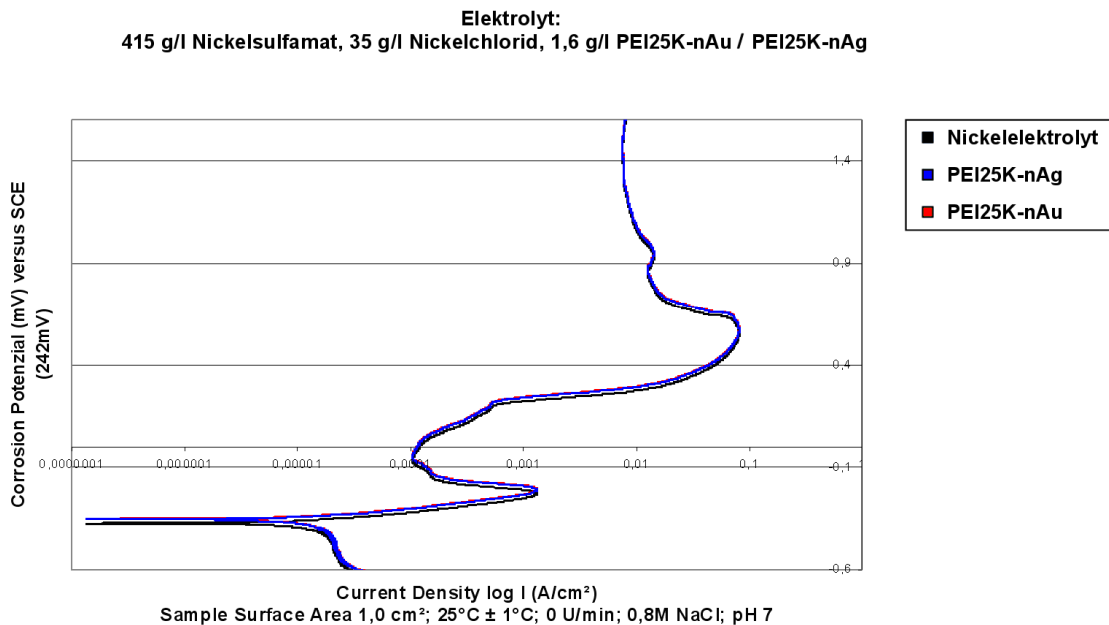


Abbildung 51: Spannungs-Stromkurve zur Bestimmung des Korrosionspotentials

Die Schichtdicke betrug jeweils $4 \mu\text{m}$. Ein Unterschied im Korrosionsverhalten war nicht feststellbar. Für die Ruhepotentiale der verschiedenen Nickelschichten wurde zudem ein nur geringfügig abweichender Wert bestimmt. Die befürchtete Verschlechterung des Korrosionsverhaltens hat sich somit nicht bestätigt.

7.12 Zusammenfassung der Eigenschaftsprofile der Schichten

Die sehr gleichmäßige Einbringung der Gold-Nanopartikel in die Nickel-Matrixschicht übt einen positiven Einfluss auf das Verschleißverhalten beider Reibpartner aus. Einerseits wird der Verschleiß durch die Ausbildung eines Schmierfilms gemindert, andererseits ermöglicht der Goldfilm die Aufrechterhaltung eines konstanten Kontaktwiderstandes. Eine verminderte Korrosionsbeständigkeit konnte für die Nickel-Matrixschichten nicht nachgewiesen werden.

Somit sind einige Voraussetzungen erfüllt, um eine leistungsfähige, hochbelastbare Schicht für Steckverbinder elektrochemisch abzuscheiden. Um die Eigenschaften der Nickel-Matrixschicht zu optimieren, sind jedoch weitere Experimente geplant. Es hat sich gezeigt, dass die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Stromdichte der Metallabscheidung sowie die Schichtdicke sowohl zur Rissbildung als auch zum Eigenschaftsprofil der Nickelschicht wesentlich beitragen. Eine besondere Rolle spielt in beiden Fällen der Gehalt der in die Metallschicht eingebauten Bestandteile an Polymer sowie die Art und der Gehalt der Edelmetall-Nanopartikel. Mit diesen Parametern sind wesentliche Einflussgrößen herausgearbeitet worden, um eine Anpassung an die erforderlichen Eigenschaftsprofile gezielt vornehmen zu können.

8 Probenpräparation

Die Probenpräparation der Metallnanopartikel-Metallmatrix-Systeme (MNP-MMS) ist eine besondere Herausforderung an die oberflächenanalytische und metallographische Charakterisierung.

8.1 Geräte und Methoden

Die Beurteilung der Proben mit eingebetteten Nanopartikeln im Querschliff beinhaltet die Besonderheiten der Querschliffpräparation, die Vorbereitung der Schliffoberflächen mit Hilfe des Ionenätzens, um die Nanopartikel frei zu legen, und die hochauflösende Untersuchung im Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM).

An die Querschliffpräparation im Vorfeld zum Ionenätzen mit der Ionenstrahl-Ätzanlage RES 101 werden besondere Anforderungen gestellt:

- Schliffhöhe 6-11 mm
- nur eine Probe je Schliff, zentrisch einbetten, max. 8 x 8 mm

- Schliff planparallel und zylindrisch oder zugesägt und planparallel, mit maximaler Diagonale 25 mm
- Schliffoberfläche metallographisch bis zur Endstufe polieren und jeweils die Verformungsbereiche der vorhergegangenen Stufen sehr gründlich abtragen
- Temperaturbeständigkeit bis 120 °C
- Einbettmittel (kein Warmeinbettmittel) vakuum-, elektronenstrahl- und ionenstrahlbeständig

Dem entsprechend unterscheiden sich diese Schliffe von den Standardschliffen (Abbildung 52) und der Präparationsaufwand erhöht sich.



Abbildung 52: links: Standard-Schliff, rechts: Schliff zum Ionenätzen

Während der Ionenpräparation werden dünne Oberflächenbeläge mit Hilfe von Argon-Ionen abgetragen (siehe die Prinzipskizze in Abbildung 53). Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um eine Ätzanlage der Firma Bal-Tec).

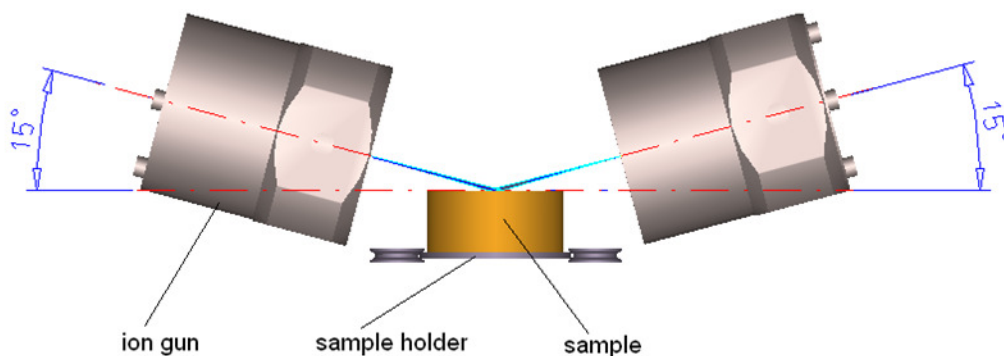


Abbildung 53: Prinzipskizze der Funktionsweise der Ionenstrahl-Ätzanlage

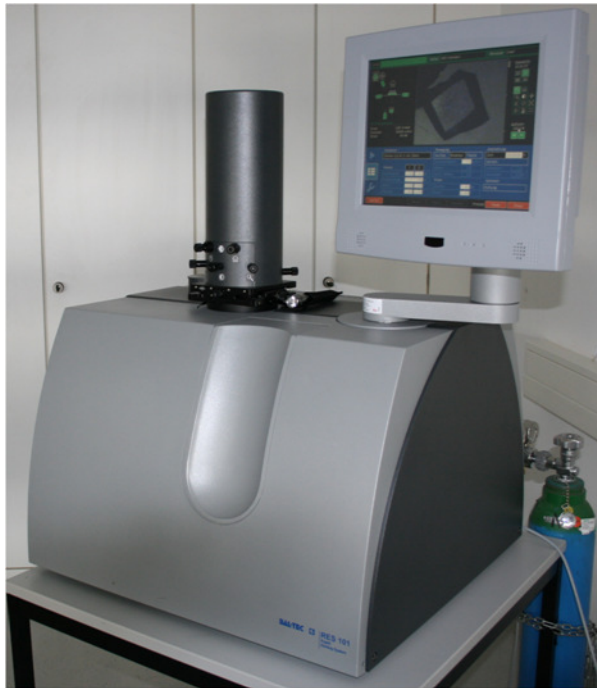
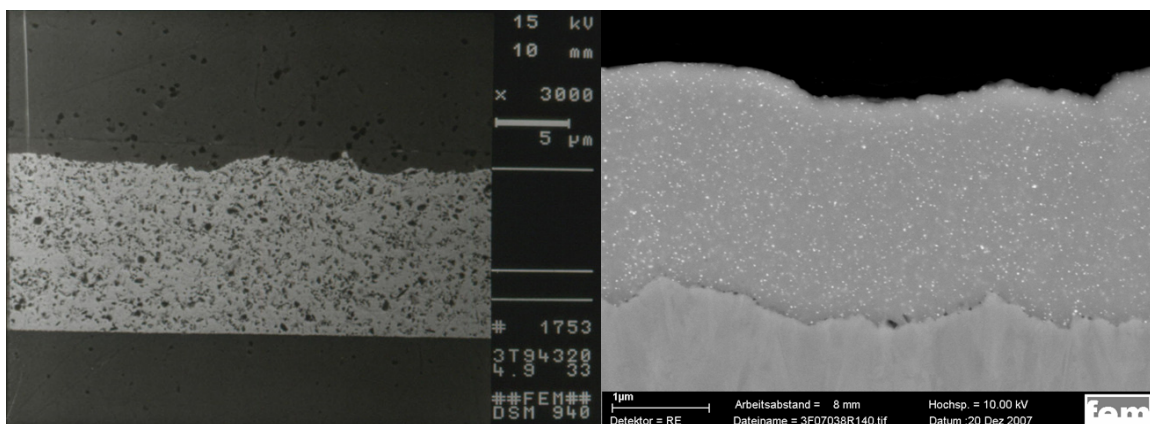
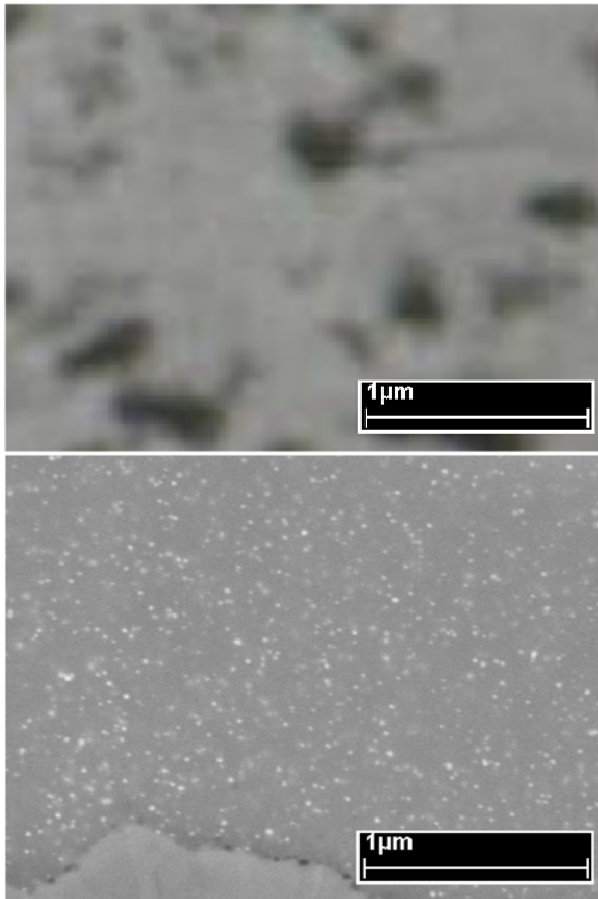


Abbildung 54: Ionenstrahl-Ätzanlage RES 101 GVN von Bal-Tec

Der prinzipielle Vergleich der Charakterisierung mikroskaliger und nanoskaliger Dispersionsschichten zeigt die Schwierigkeiten, die sich mit dem Übergang zu nanoskaligen Strukturen ergeben. Der flüchtige Blick auf die Beispielbilder in Abbildung 55 zeigt durchaus ähnliche Strukturen. Erst die Anpassung des Bild- bzw. Vergrößerungsmaßstabs auf den gleichen Wert erschließt den Unterschied in der Verteilung und Auflösung der nanoskaligen Dispersion (Abbildung 56).



**Abbildung 55: links: klassische Nickeldispersionsschicht mit TiN-Partikeln (ca. 100 nm Partikelgröße)
rechts: Nickel-nano-Gold-Dispersionsschicht (ca. 6 nm Partikelgröße)**



**Abbildung 56: links: klassische Nickeldispersionsschicht mit TiN-Partikeln (ca. 100 nm Partikelgröße)
rechts: Nickel-nano-Gold-Dispersionsschicht (ca. 6 nm Partikelgröße)**

8.2 Der Einfluss des Ionenätzens

Die Ionenpräparation ist unter folgenden Aspekten gesondert zu diskutieren:

- Vorteile
- Schliffartefakte
- Fehlinterpretationen:
 - Böschungen
 - Wellenbildung
- Winkelabhängigkeit

Die Vorteile dieser Präparation sind beim Vergleich einer normal präparierten Querschliffprobe mit einer ionengeätzten Oberfläche sofort ersichtlich. Spuren aus

der mechanischen Bearbeitung des metallographischen Querschliffs werden zuverlässig entfernt, und die nanoskalige Struktur ist wesentlich deutlicher zu erkennen (Abbildung 57).

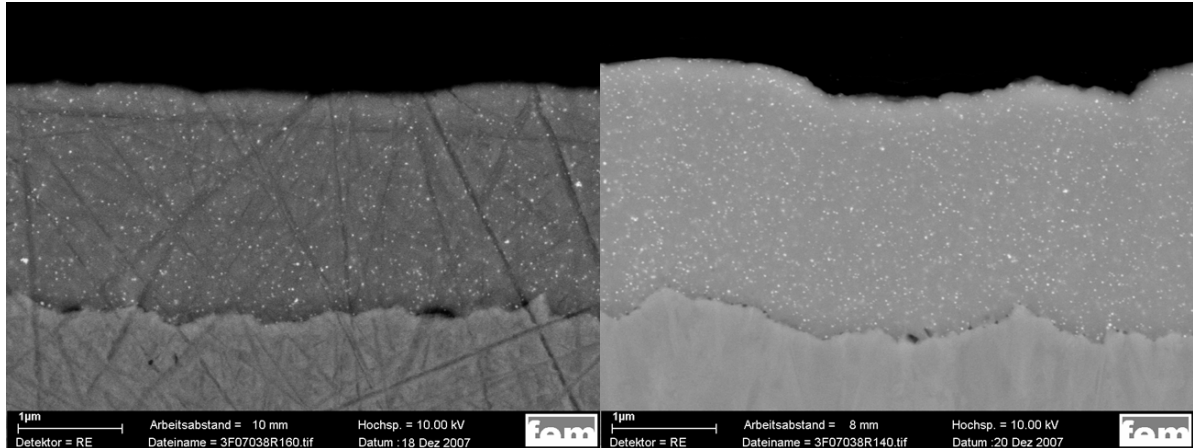


Abbildung 57: REM-Bilder im Vergleich, normal präpariert (links) und mit Ionenätzen (rechts)

Die folgenden Querschliffaufnahmen zeigen jedoch auch die Fehleranfälligkeit, denn unsachgemäße Handhabung und die Wahl ungeeigneter Präparationsparameter kann die Oberflächendarstellung verfälschen und Defekte, wie Wellenbildung oder Schichtausbrüche, vortäuschen. Auch die fälschliche Darstellung von zwei oder mehr Schichten in einer eigentlich homogenen Auflage ist möglich (Abbildung 58ff).

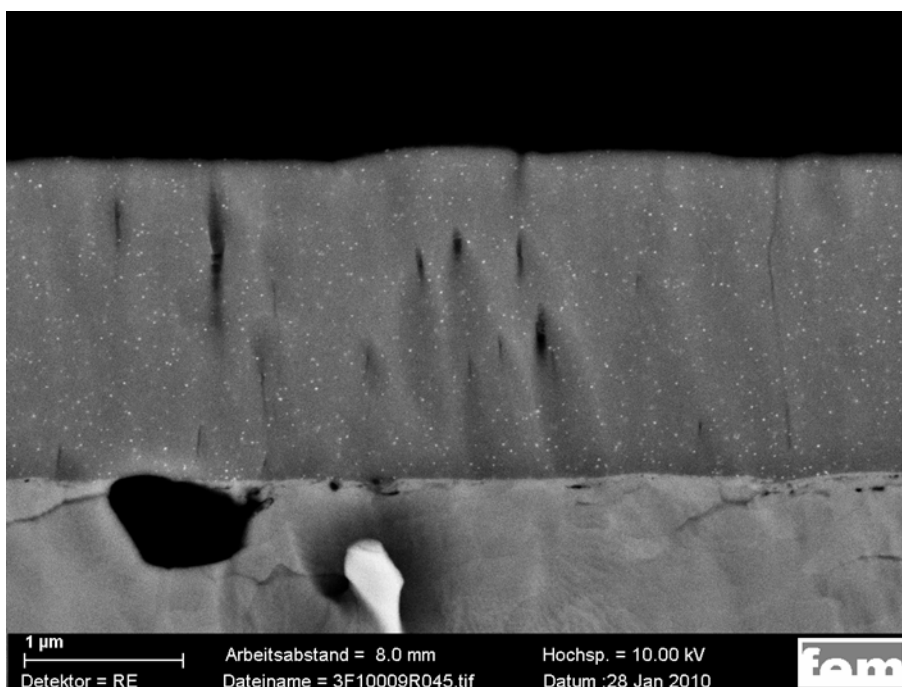


Abbildung 58: "Wellenbildung" durch Anstellwinkel von 5° statt 3° (Optimum)

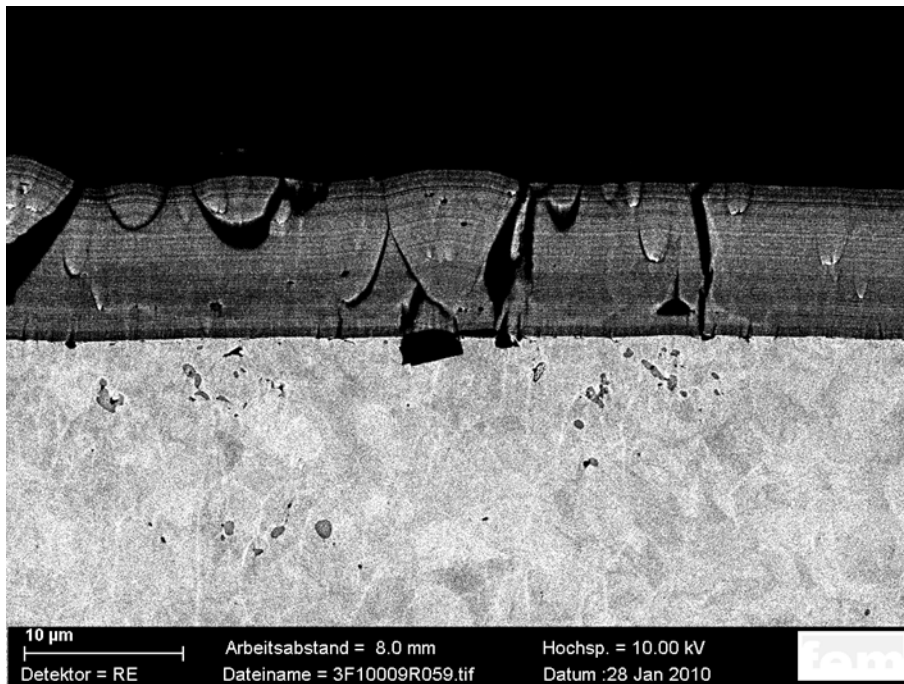


Abbildung 59: vorgetäuschte Defekte (5° statt 3°)

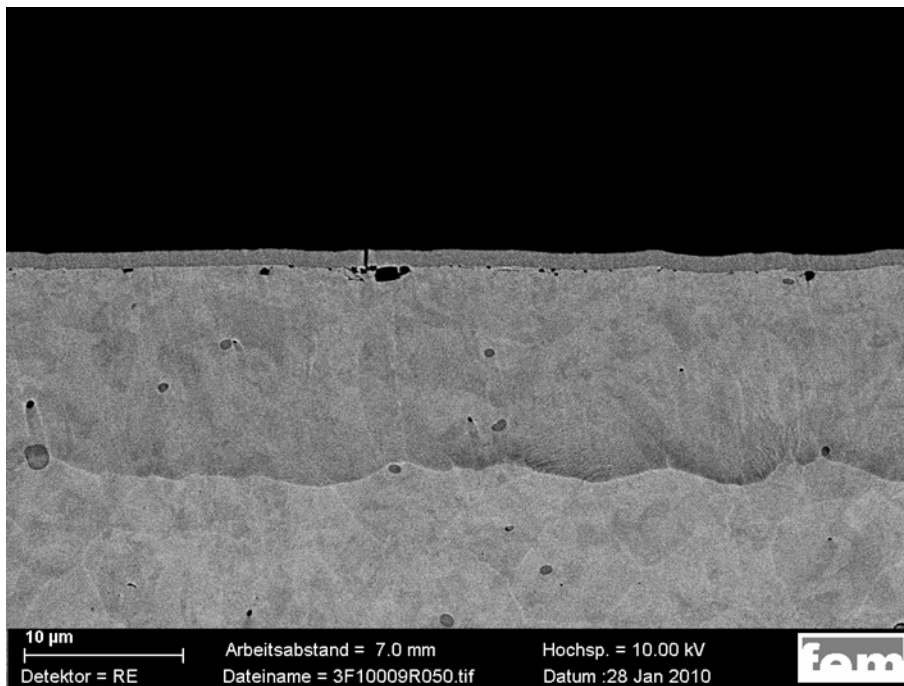


Abbildung 60: Böschung täuscht Schicht und Gefüge vor.

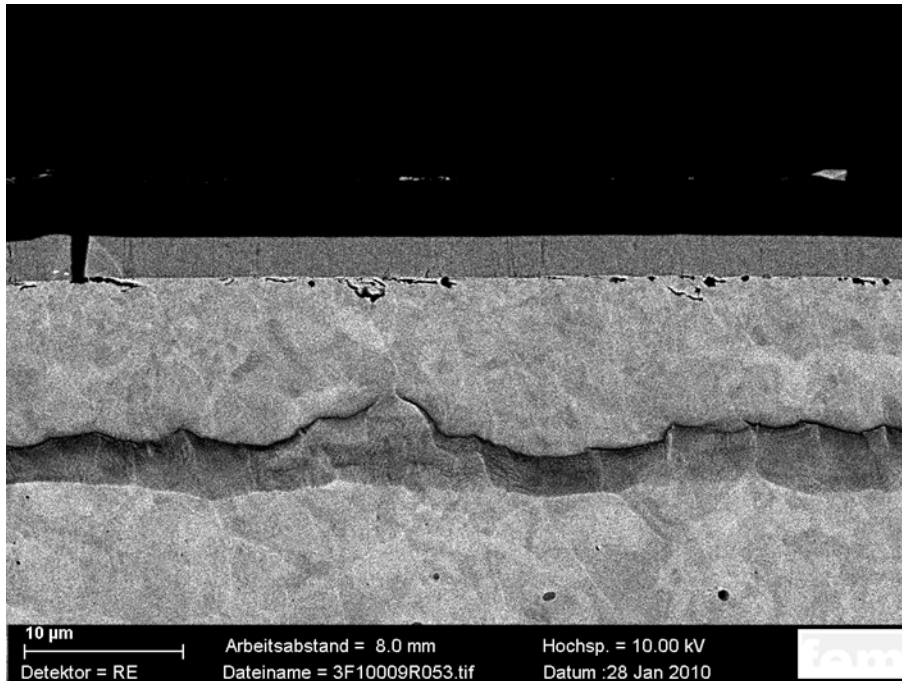


Abbildung 61: Vorgetäuschte Mehrfachsichten

8.3 Untersuchungen mit dem hochauflösenden FE-REM

Das verwendete Gerät der Firma Zeiss verfügt über folgende Gerätekomponenten bzw. Detektoren:

- EDX-Analyse
- SE-Detektor
- RE-Detektor
- InLens-Detektor
- EBSD
- STEM-Detektor

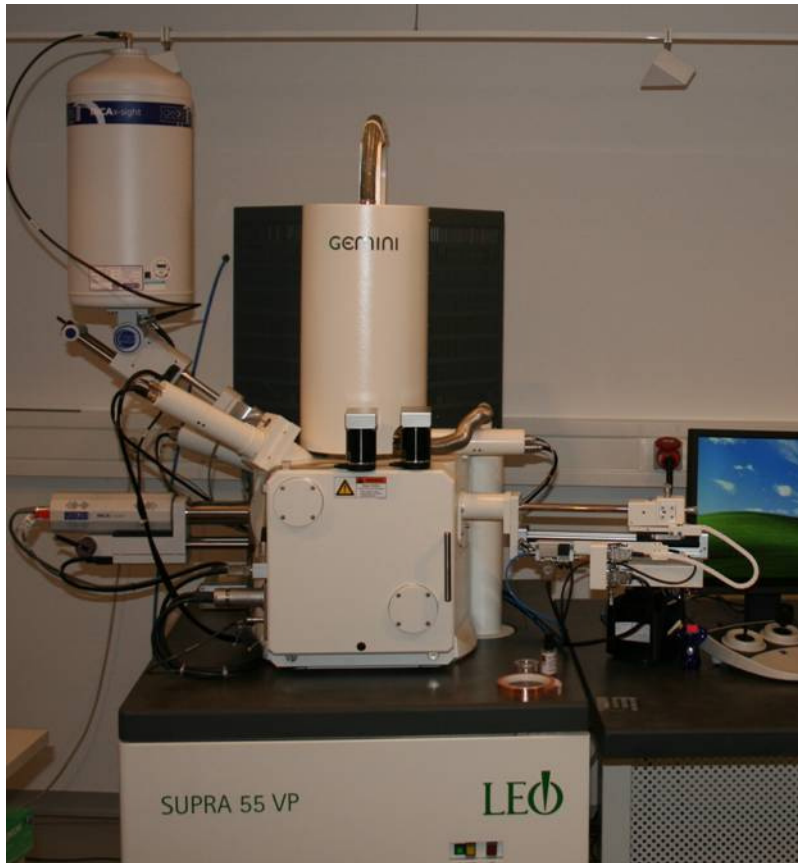


Abbildung 62: Hochauflösendes FE-REM - LEO Supra 55VP mit Oxford-EDX-System

8.4 Charakterisierung von Nickel-nano-Gold- bzw. Nickel-nano-Silber-Proben

Die Oberflächenuntersuchungen an den von den Projektpartnern erzeugten Proben lassen sich hinsichtlich Nanopartikelbelegung, Rissbildung und Struktur charakterisieren. Beispielsweise ist in Oberflächenuntersuchungen zu erkennen, dass die Rissbildung mit steigender Stromdichte ansteigt (Abbildung 63). Mit höherer Vergrößerung kann im REM die Oberflächenstruktur beurteilt werden, ebenso wie die Belegung mit Nanopartikeln (Abbildung 64).

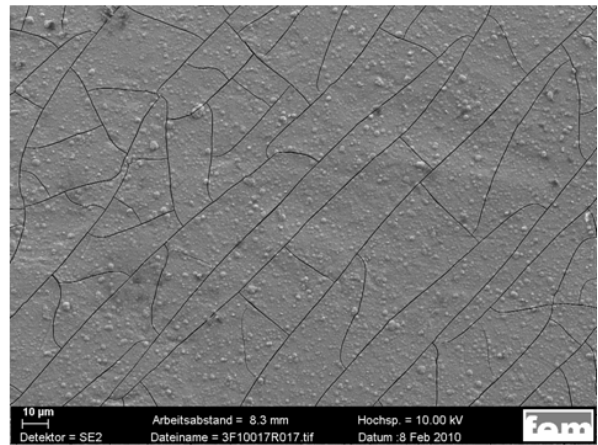
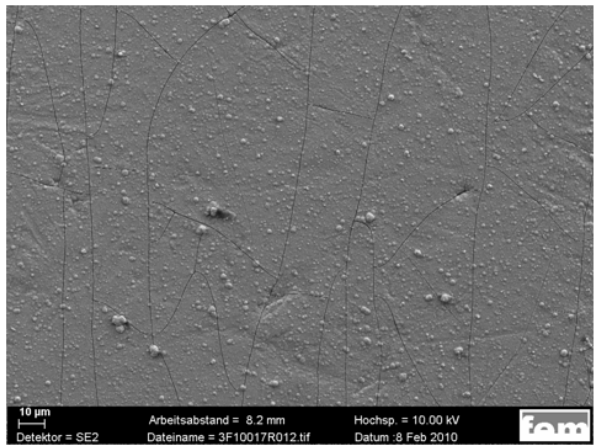
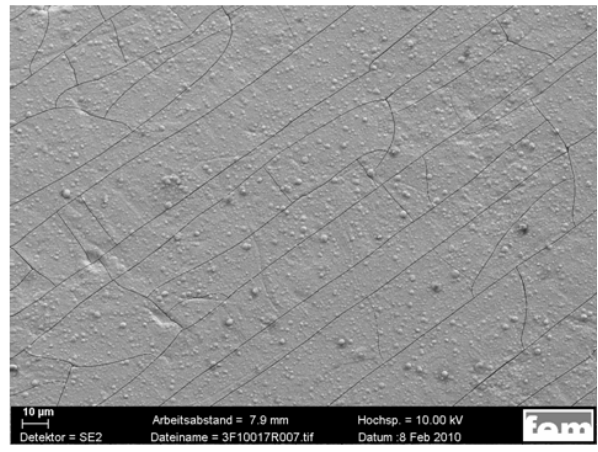
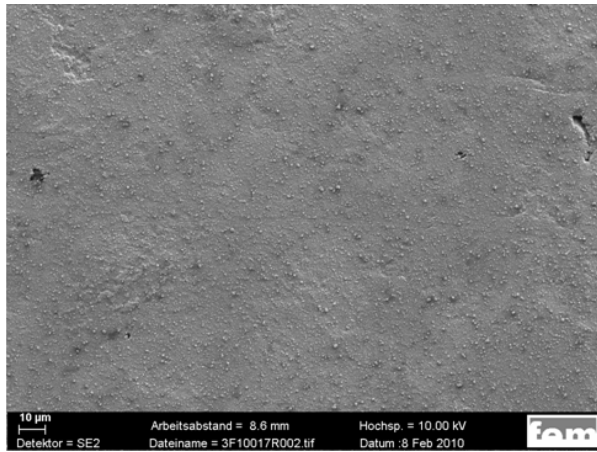


Abbildung 63: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K in der Übersicht (0,5/4/8/12 A/dm², von oben links nach unten rechts)

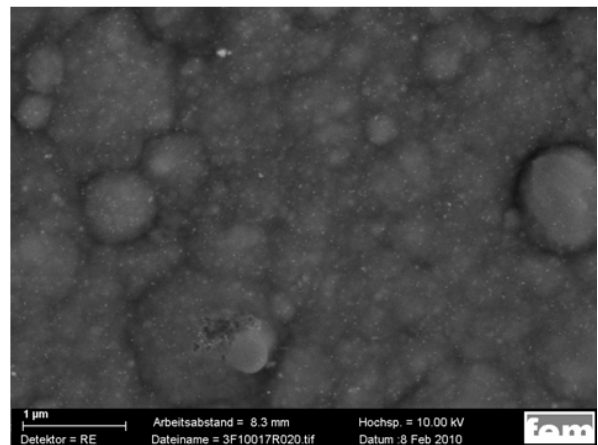
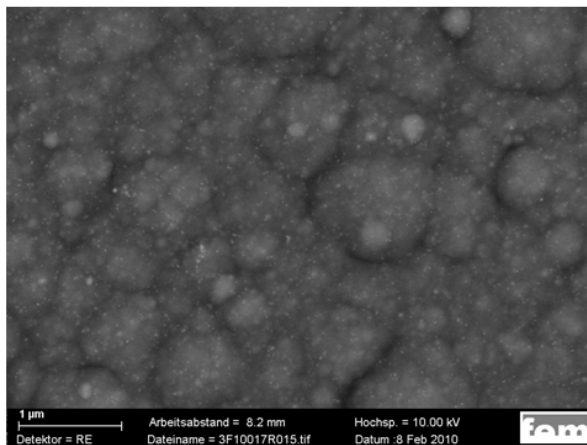
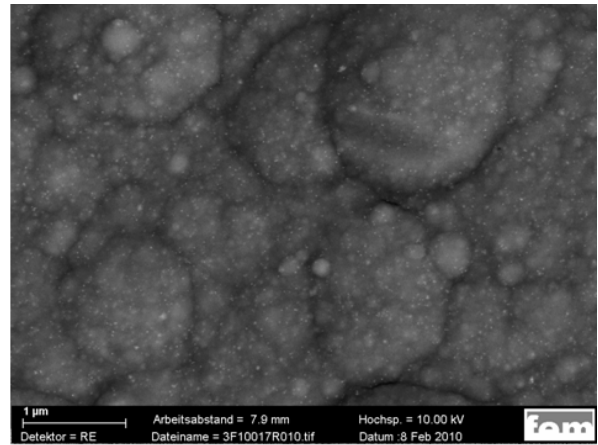
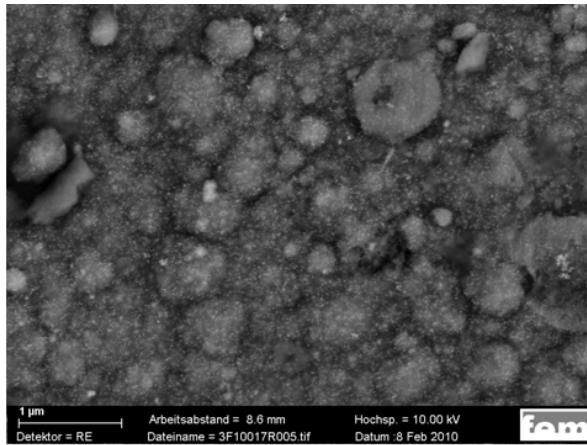


Abbildung 64: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K im Detail (0,5/4/8/12 A/dm², von oben links nach unten rechts)

In der Oberflächenstruktur von Ni-nano-Ag wird im RE-Kontrast trotz eines Ag-Gehalts von 0,6 % kein Silber dargestellt, da der Unterschied im Kontrast zwischen Nickel und Silber geringer ist als zwischen Nickel und Gold. Man erkennt jedoch deutlich den Einfluss des verwendeten Polymers auf die Morphologie der Nickel-Abscheidung (Abbildung 65).

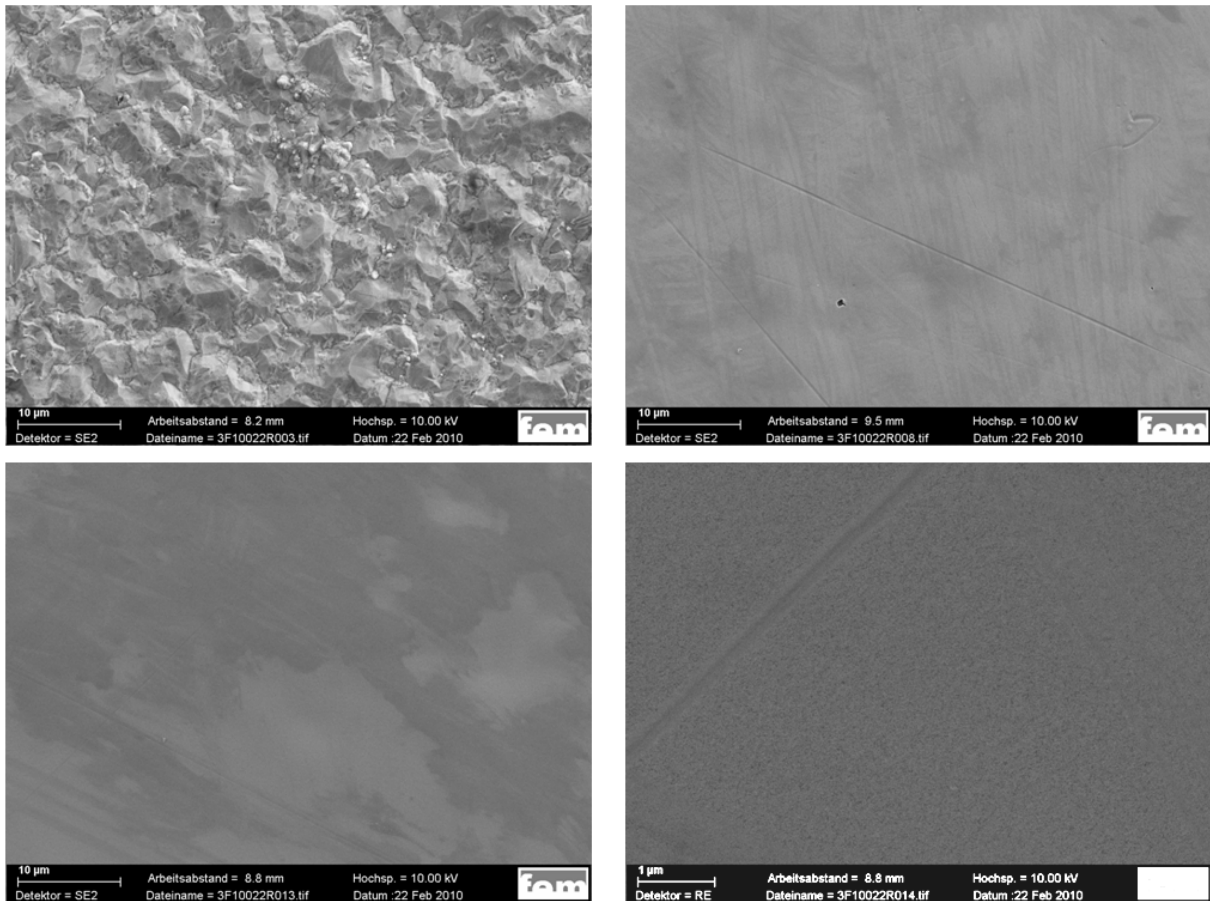


Abbildung 65: Einfluss des Polymers auf die Rauheit (Ni / nur PEIME / PEIME+nAg (SE) / PEIME+nAg (RE))

Neben der chemischen Analyse dienen die Querschliffuntersuchungen zur Charakterisierung des Einbaus der Nanopartikel in das Schichtmaterial. Es können Angaben zur Nanopartikelverteilung gemacht werden, wie die Beispielaufnahmen in Abhängigkeit von der Stromdichte zeigen (Abbildung 66). Ferner ergeben sich Erkenntnisse zur Haftung der abgeschiedenen Schichten sowie zu Besonderheiten oder Auffälligkeiten, die aus der Elektrolytsteuerung herrühren (Abbildung 67). Das System Nickel-nano-Gold weist darüber hinaus noch die Besonderheit der Zweiphasigkeit auf, die sich nicht nur durch entsprechende Strukturunterschiede an der Oberfläche bemerkbar machen, sondern auch als Phasenbildung mit durchaus unterschiedlichen Einbauraten in den einzelnen Phasen (Abbildung 68).

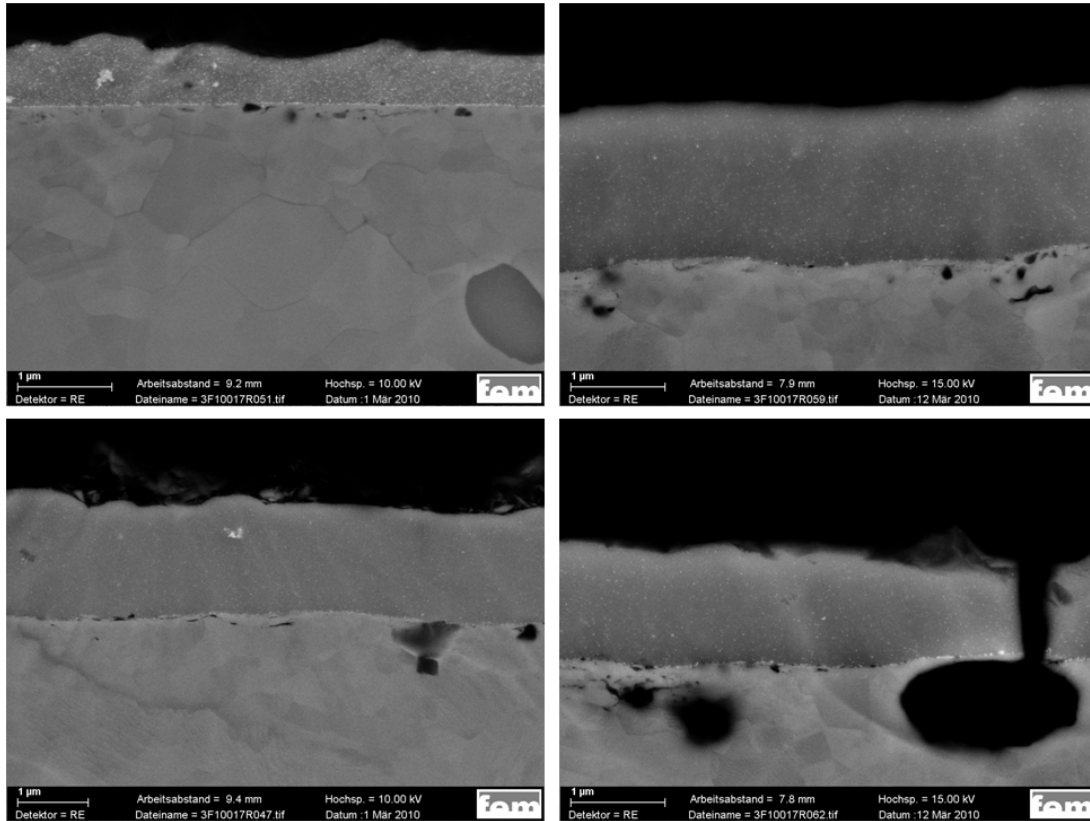


Abbildung 66: Beispiele Ni-nano-Au aus P70K (0,5 A/dm²: 5,3% / 4 A/dm²: 1,5% / 8 A/dm²: 0,9% / 12 A/dm²: 0,8%; von oben links nach unten rechts)

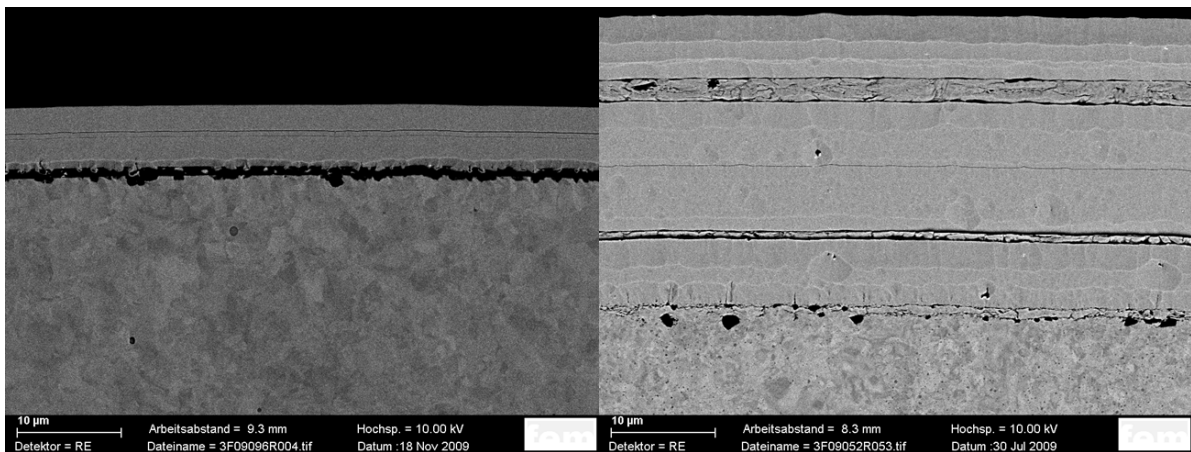


Abbildung 67: Beispiele für den Einfluss der Vorbehandlung (links schlechte Haftung ohne Vornickel) und der Elektrolytsteuerung (rechts diskontinuierliche pH-Steuerung)

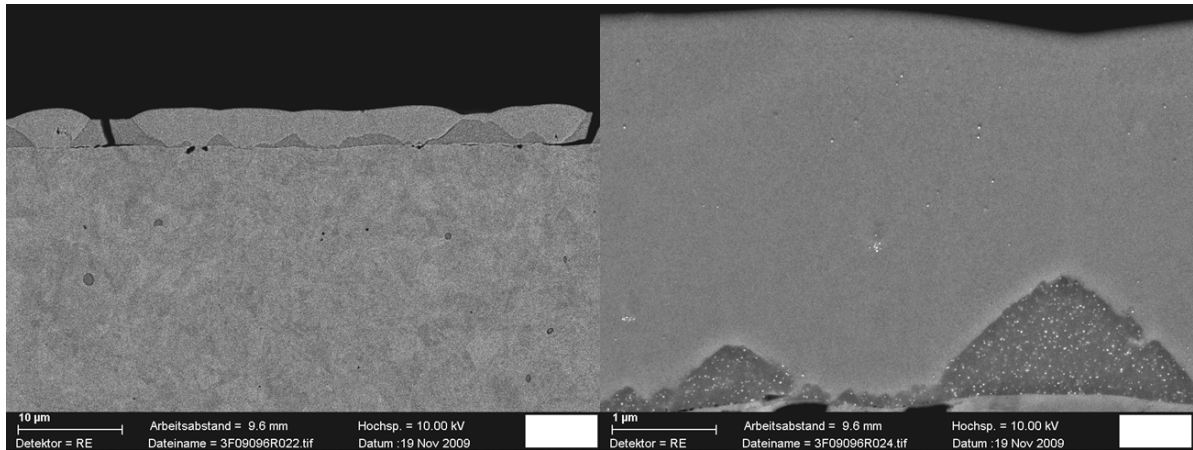


Abbildung 68: Beispiele für eine zweiphasige Abscheidung (links Übersicht, rechts Detail)

9 Beschichtung von Praxis-Demonstratoren im Technikumsmaßstab

Zunächst wurde der Labormaß auf eine Fläche von 0,15 dm² und ein Badvolumen von 1,8 L erhöht. Um weiterhin mit einer rotierenden Kathode zu arbeiten, wurde ein umgebautes, mit Kontaktierung versehenes Laborrührwerk (Abbildung 69) verwendet. In den Versuchen zu Aufskalierung wurden anstelle der Laborchemikalien die in der Galvanotechnik üblichen Ansatzlösungen für Nickelbäder benutzt.



Abbildung 69: Versuchsaufbau mit umgebautem Laborrührwerk

Da die glänzenden Schichten aus den Versuchen mit $0,02 \text{ dm}^2$ zunächst nicht reproduziert werden konnten, waren weitere Optimierungsschritte notwendig.

In den ersten Beschichtungsversuchen wurden die Kupferstäbe mit Schrumpfschlauch (Abbildung 70) abgeschirmt, anschließend mit Polierpaste poliert und mit 2 %iger Schwefelsäure dekapiert und beschichtet. Bei der Beschichtung wurden ein Gleichrichter und massive Nickelanoden benutzt.

In diesen Beschichtungsversuchen konnten nur sehr dunkle Schichten (Abbildung 71) abgeschieden werden.



Abbildung 70: mit Schrumpfschlauch abgeschirmter Kupferstab



Abbildung 71: dunkle und matte Schicht

Zur Optimierung der Abscheidung wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Der Schrumpfschlauch wurde gegen einen Teflonschlauch ersetzt, um zu verhindern, dass die im Schrumpfschlauch enthaltenen Weichmacher den Nickelelektrolyten verunreinigen.
- Die massive Nickelanode wurde gegen ein Nickelblech mit glatter Oberfläche, bzw. einer polierten Nickelanode ersetzt.
- Anstelle des Gleichrichters wurde ein Labornetzgerät verwendet, um Probleme mit eventuell vorhandener Restwelligkeit auszuschließen.
- Die Proben wurden statt mit Polierpaste elektrolytisch entfettet.



Abbildung 72: mit Teflonschlauch abgeschirmter Kupferstab

Weitere Optimierungsschritte waren die Reinigung des Elektrolyten vor der Zugabe von Nanopartikeln:

- Selektivreinigung dient zur Entfernung von Metallen aus dem Elektrolyten und wurde in einem Spannungsbereich von 1 – 3 V mit einem Stahlstab als Kathode durchgeführt.
- Wasserstoffperoxid, Kieselgur und Aktivkohle dienen zur Entfernung von organischen Substanzen.
 - Für die Wasserstoffperoxidbehandlung wurden 5 mL/L Wasserstoffperoxid zu dem Elektrolyten gegeben und über Nacht reagieren lassen.
 - Für die Kieselgurbehandlung wurde der Elektrolyt mit 3 g/L Kieselgur versetzt, 2 Stunden gerührt und abfiltriert.
 - Für die Aktivkohlebehandlung wurden 3 g/L Aktivkohle zugegeben, 2 Stunden gerührt und abfiltriert.

Bei der Reinigung des Elektrolyten hat nur die Aktivkohlebehandlung eine sichtbare Verbesserung der abgeschiedenen Schichten bewirkt, daher wurden die anderen Reinigungsschritte wieder verworfen.

Nachdem im Labormaßstab sowohl mit reinem Polymer, als auch mit Goldnanopartikeln glänzende Schichten abgeschieden werden konnten (Abbildung 73, Abbildung 74), wurden Zylinderliner mit einer 25 L-Technikumsanlage beschichtet.



Abbildung 73: mit Nickel-PEI beschichteter Kupferstab



Abbildung 74: mit Nickel-Goldnanopartikeln beschichteter Kupferstab

Nach den Ergebnissen im Labormaßstab wurde der Elektrolyt vor Zugabe der Goldnanopartikel mit Aktivkohle behandelt und in die Technikumsanlage (Abbildung 75) filtriert. Das Durchmischen des Elektrolyten erfolgte mit Hilfe der Pumpe, wobei der Elektrolyt nicht die rötliche Färbung aus den Becherglasversuchen, sondern eine Braunfärbung angenommen hat. Die Färbung deutet darauf hin, dass die Nanopartikel durch das Pumpen in Kontakt mit Sauerstoff gekommen und oxidiert sein könnten.



Abbildung 75: Technikumsanlage zur Beschichtung von Zylinderlinern

Im Gegensatz zu den Becherglasversuchen, bei denen die Kupferstäbe im Elektrolyten gedreht wurden, wurde bei den Beschichtungsversuchen mit der Technikumsanlage der Elektrolyt durch den Zylinderliner gepumpt und ist durch die Anode, die aus einem Rohr besteht, das sich zentriert in Liner befindet, in die Anlage zurückgeflossen. Da an der Kathode Wasserstoff entsteht, wurde der Elektrolyt so durch den Liner gepumpt, dass die entstehenden Gasblasen mit der Strömung entweichen können.

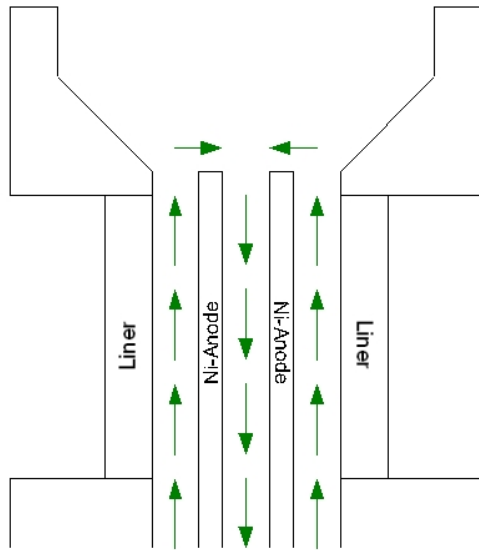


Abbildung 76: Anordnung Zylinderliner und Anode in der Technikumsanlage

Zunächst wurden vorvernickelte Zylinderliner 30 Minuten bei $2,3 \text{ A/dm}^2$ mit Nickel-nano-Gold beschichtet. Hier wurden die Liner nach der Vorvernickelung nass in nass weiterbearbeitet. Obwohl nass in nass gearbeitet wurde, wurde keine gute Schichthaftung erzielt.

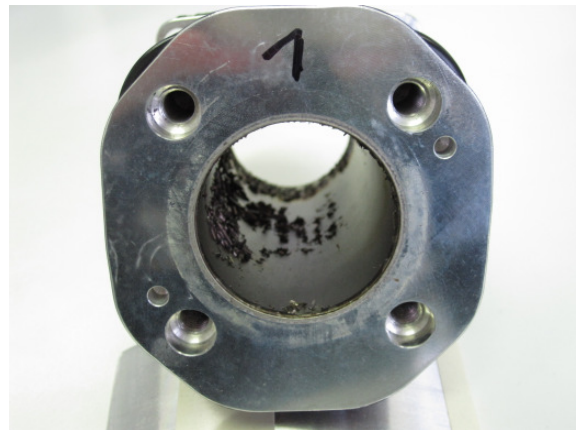


Abbildung 77: vorvernickelter, mit Nickel-nano-Gold beschichteter Zylinderliner

Da nur eine begrenzte Anzahl Zylinderliner zur Verfügung stand, wurden die Liner in 53 %iger Salpetersäure entschichtet und ohne Vorvernickelung mit Nickel-nano-Gold beschichtet.

Die Vorbehandlung der unbeschichteten Aluminiumliner wurde mit folgenden Schritten im Tauchverfahren durchgeführt:

- 5 Minuten Ultraschallentfettung bei 70 °C
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- 2 Minuten alkalische Beize bei 55 °C
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- 3 Minuten fluoridhaltiger Aktivator bei 42 °C
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- 3 Minuten chloridhaltiger Aktivator bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- 5 Minuten 53 % Salpetersäure bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser

Die vorbehandelten Zylinderliner wurden 30 Minuten bei 1, 2,3 bzw. 3,7 A/dm² beschichtet. In allen Fällen wurden dunkle, fleckige aber optisch rissfreie, glatte Schichten abgeschieden.

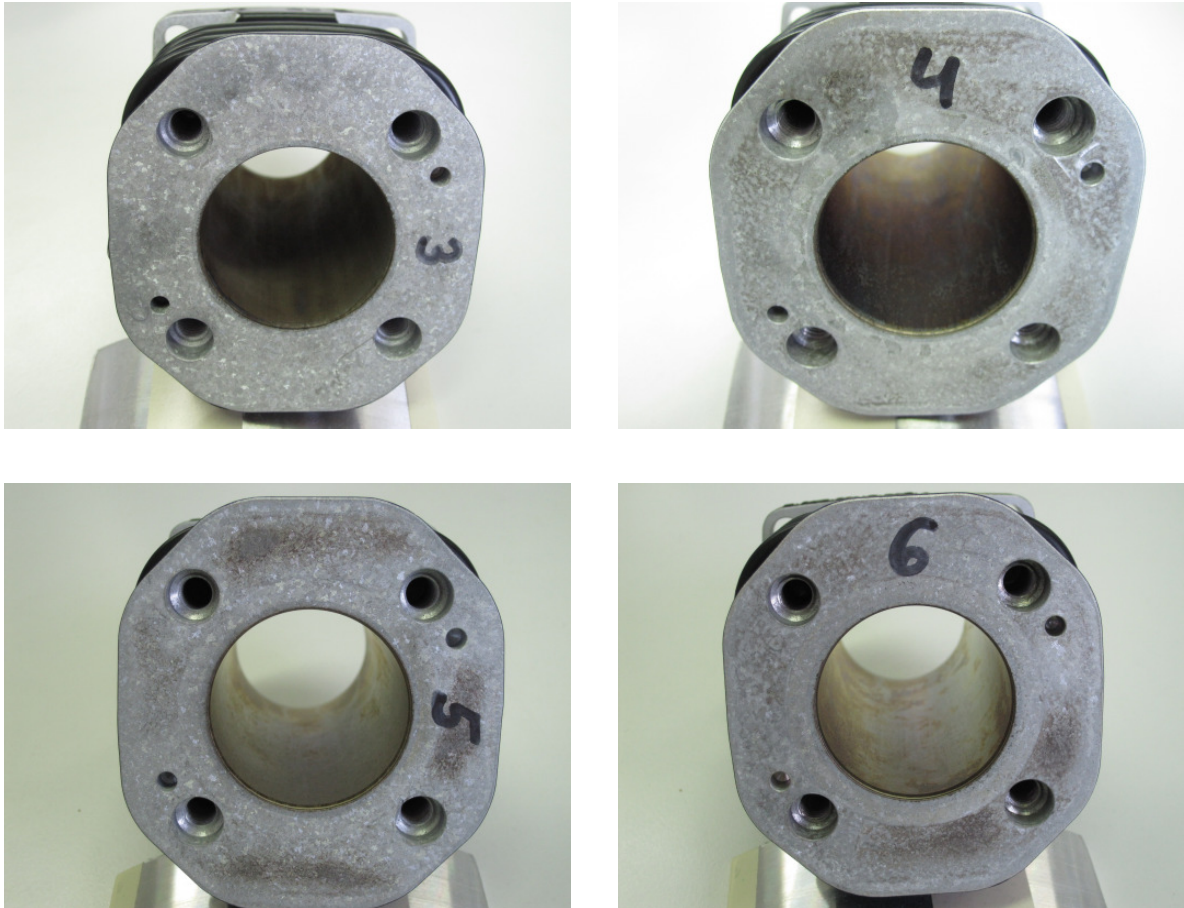


Abbildung 78: oben links: 1 A/dm², oben rechts: 2,3 A/dm², unten links: 3,7 A/dm², unten rechts: 45 Minuten bei 3,7 A/dm²

Um eine größeren Schichtdicke zu erzielen, wurde ein Zylinderliner 45 Minuten bei 4 A/dm² beschichtet. Auch hier war die abgeschiedene Schicht dunkel und fleckig, aber wie auch in den anderen Versuchen glatt und optisch rissfrei.

Die Schichtdicke wurde mit einem SUBITO Innen-Feinmessgerät der Fa. Hahn + Kolb ermittelt und lag bei 10 µm.

9.1 Zusammenfassung der Technikumsversuche

Es ist möglich, mit dem Nickel-nano-Gold Elektrolyten glatte und optisch rissfreie Schichten auf Aluminiumwerkstücken abzuscheiden.

Zur Optimierung der Abscheidung im Technikumsmaßstab könnte zur besseren Schichthaftung bei vorvernickelten Werkstücken ein geeigneter Aktivierungsschritt vor der Beschichtung mit Nickel-nano-Gold durchgeführt werden.

Dass die bisher abgeschiedenen Schichten eine dunkle Färbung aufweisen könnte an Abbauprodukten der Nanopartikel liegen, die bei dem Kontakt mit Sauerstoff bei der Elektrolytumwälzung mit der Pumpe entstanden sind. Um den Kontakt der Nanopartikel mit Sauerstoff zu minimieren könnte ein Rührwerk eingebaut werden, um die Durchmischung des Elektrolyten zwischen den Beschichtungen zu gewährleisten, und die Pumpe nur zur Beschichtung eingeschaltet werden.

Die fleckigen Schichten deuten auf Strömungsstrukturen hin. Die Strömungsverhältnisse während der Beschichtung könnten mit feiner regulierbaren Ventilen optimiert werden.

10 Lasergravur

Durch Kontakte zur Tiefdruckindustrie war es möglich, eine der Nickel-nano-Ag-Proben lasergravieren zu lassen, was zu einem erstaunlichen Ergebnis geführt hat.

Die Lasergravur in Abbildung 79 zeigt ein sehr gutes Gravurbild, wie es bei lasergravierten Druckformen nur selten erreicht wird.

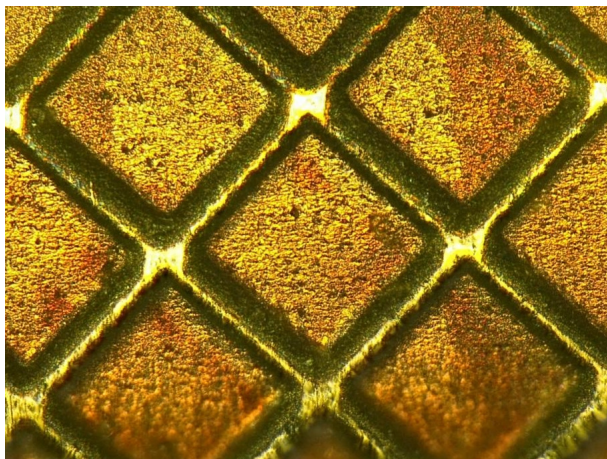


Abbildung 79: Lasergravur in einer Ni-nano-Ag-Schicht

11 Fazit

In diesem Projekt ist es gelungen haftfeste, rissfreie und glänzende Schichten mit einer homogenen Nanopartikeleinlagerung zu erzeugen mit guten Verschleiß- und Kontakteigenschaften. Viele der Abscheidungsmechanismen konnten im Verlauf der Arbeiten geklärt werden, jedoch bleiben einige wenige Fragen, wie z. B. der Grund für die Feinkörnigkeit der Ni-nano-Ag-Schichten, die mit PEI-Me als Nanotransporter abgeschieden wurden, noch ungeklärt.

Die Abscheidung im Technikumsmaßstab ergab eine rissfreie, haftfeste aber leicht matte Abscheidung mit Strömungsmuster. An dieser Stelle könnte die Badgeometrie weiter verbessert werden.

12 Literatur

- [KH02] KRÄMER, M., STUMBÉ, J.-F., TÜRK, H., KRAUSE, S., KOMP, A., DELINEAU, L., PROKOHOVA, S., KAUTZ, H. und HAAG, R.: *pH-Responsive Molecular Nanocarriers Based on Dendritic Core-Shell Architectures*, *Angewandte Chemie*. Seiten 4426-4431, 114 2002.
- [GH04] GARCIA-BERNABÉ, A., KRÄMER, M., OLÀH, B. und HAAG, R.: *Syntheses and Phase-Transfer Properties of Dendritic Nanocarriers that Contain Perfluorinated Shell Structures*. *Chem. Eur. J.* Seiten 2822-2830, 10 2004.
- [KM05] KRÄMER, M., PÉRIGNON, N., HAAG, R., MARTY, J.-D., THOMANN, R., LAUTH-DE VIGUERIE, N. und MINGOTAUD, C.: *Water-Soluble Dendritic Architectures with Carbohydrate Shells for the Templatation and Stabilization of Catalytically Active Metal Nanoparticles*. *Macromolecules*. Seiten 8308-8315, 38 2005.
- [KH07] KRÄMER, M., KOPACZYNSKA, M., KRAUSE, S., HAAG, R.: *Dendritic Polyamine Architectures with Lipophilic Shells as Nanocompartments for Polar Guest Molecules: A Comparative Study of their Transport Behavior*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Seiten 2287-2303, 45 2007.
- [RH07] RADOWSKI, M. R., SHUKLA, A., V. BERLEPSCH, H., BÖTTCHER, C., PICKAERT, G., REHAGE, H. und HAAG, R.: *Supramolecular Aggregates of Dendritic Multishell Architectures as Universal Nanocarriers*. *Angewandte Chemie*. Seiten 1287-1292, 119 2007.
- [KM08] KEILITZ, J., RADOWSKI, M. R., MARTY, J.-D., HAAG, R., GAUFFRE, F. und MINGOTAUD, C.: *Dendritic Polymers with a Core-Multishell Architecture: A Versatile Tool for the Stabilization of Nanoparticles*. *Chem. Mater.* Seiten 2423-2425, 20 2008.
- [KM07] KIM, S.-K., BONEVICH, J.E., JOSELL, D. und MOFFAT, T.P.: *Electrodeposition of Ni in Submicrometer Trenches*. *J. Electrochem. Soc.* Seiten D443-D451, 9, 2007