



Universität zu Köln
Humanwissenschaftliche Fakultät

Elektrolytische Abscheidung von Rhenium und Technetium

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Titels
Bachelor of Arts

Lehramt an Gymnasien und Gesamtschulen
im Unterrichtsfach Chemie

Erstgutachter*in: Dr. Strub , Erik

vorgelegt von:

Max Max Hartz

Matrikelnummer: 6062563

S-Mail: mhartz@smail.uni-koeln.de

Versicherung an Eides Statt (Abgabe Abschlussarbeit)

Ich,

Vorname, Name:	<input type="text"/>	
Straße, Hausnr.:	<input type="text"/>	
PLZ, Stadt:	<input type="text"/>	<input type="text"/>
Matrikelnummer:	<input type="text"/>	

versichere an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

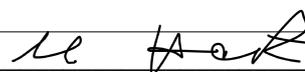
Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Falls meine Prüfer*in von mir zu Begutachtungszwecken zusätzlich zur elektronischen Fassung der Arbeit eine Druckfassung erhält, versichere ich, dass letztere vollständig mit der eingereichten elektronischen Fassung übereinstimmt.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB mit bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 163 Abs. 1 StGB mit bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Ort, Datum



Unterschrift

Inhalt

Abstract	2
1. Einleitung	3
2. Kenntnisstand	4
3. Experimentelles und Ergebnisse	9
3.1 Zellaufbau	9
3.2.1 Abscheidung von Rhenium auf Kupfer	13
3.2.2 Einfluss der Stromstärke auf die Abscheidung	13
3.2.3 Einfluss der Elektrolysedauer	14
3.2.4 Untersuchung der erhaltenen Schicht mittels XPS.....	15
3.3.1 Abscheidung von Rhenium auf Polylactid	17
3.3.2 Quellversuche und Eigenschaften der Polylactidfolie	17
3.3.3 Einfluss der Stromstärke.....	17
3.3.4 Ablösen des Rheniums vom PLA	18
3.4.1 Abscheidung von Rhenium auf Aluminium	20
3.4.2 Einfluss der Stromstärke.....	20
3.4.3 Abtrennung des Rheniums von der Aluminiumfolie	21
3.4.5 Charakterisierung der freitragenden Rheniumschicht.....	22
3.4.6 Rheniumabscheidung auf eine größere Auflagefläche	26
3.4.7 Abscheidung mit verringerter Auflagefläche	28
3.4.8 Zusammenfassung der Rheniumabscheidung.....	29
3.5.1 Abscheidung von Technetium	31
3.5.2 Abscheidung von Technetium auf Kupfer	31
3.5.3 Wahl der Abscheidungsbedingungen.....	31
3.6.1 Abscheidung von Technetium auf Aluminium	33
3.6.2 Aktivitätskontrolle mittels LSC	34
4. Zusammenfassung und Ausblick	36
5. Experimenteller Teil.....	38
5.1 Methoden und Geräte.....	38
6. Anhang	39
7. Literaturverzeichnis.....	41
8. Abbildungsverzeichnis	42

Danksagung..... 43

Abstract

Das Ziel der vorliegenden Bachelorarbeit war es Rhenium und Technetium elektrolytisch abzuscheiden. Im Folgenden sollte eine freistehende Schicht der beiden Metalle dargestellt werden. Es wurden Kupfer, ein Polylactid und Aluminium als Kathodenmaterial verwendet. Die Abscheidung wurde bei verschiedenen Stromstärken und Spannungen durchgeführt. Die Abscheidung erfolgt aus einer schwefelsauren Lösung der Pertechnetat- beziehungsweise Perrhenat-Ionen.

Auf Kupfer konnte erfolgreich Rhenium abgeschieden werden, aber es war keine Trennung des Rheniums von der Kupferkathode möglich. Bis zu 96 mg Rhenium wurden auf Aluminium abgeschieden. Durch 1 molare Natronlauge konnte eine Separierung vom Kathodenmaterial erreicht werden. Die dargestellte Schicht lag bei etwa 35 μm Materialstärke. Auch auf das Polylactid wurde erfolgreich abgeschieden, aber eine freistehende Schicht durch das Lösen des Kunststoffes mit organischen Lösungsmitteln konnte nicht erhalten werden.

Das elektrochemische Verhalten von Rhenium und Technetium sollte sich aufgrund des Ionenradius der beiden Metalle und den daraus resultierenden Standardpotentialen ähneln. Technetium neigt jedoch dazu, deutlich leichter zum Oxid reduziert zu werden, was zu einer geringeren Stromstärke und Spannung führte.

Auf Kupfer konnten nur geringe Mengen Technetium abgeschieden werden. Bis zu 3 mg Technetium konnten auf Aluminium abgeschieden werden, aber die Materialstärke reichte nicht aus, um eine Trennung und damit eine freistehende Technetiumschicht zu erhalten.

1. Einleitung

Technetium ist das erste vom Menschen synthetisch hergestellte Element. Es verfügt über mehr als 30 bekannte Radionuklide. Die folgende Arbeit bezieht sich auf das Isotop ^{99}Tc , welches in der Natur nur in äußerst geringen Mengen vorkommt. Bei diesem Isotop handelt es sich um ein Nuklid mit einer Halbwertszeit von etwa 200.000 Jahren, welches in Spuren auch in der Natur durch den Zerfall von ^{238}U zu finden ist.^[1] Der Hauptteil der Masse an Technetium wird jedoch jährlich im Maßstab von etwa acht Tonnen als Abfallprodukt in Atomkraftwerken durch die Spaltung von ^{235}U erzeugt.^[2]

Dieses muss aufwendig mit anderen radioaktiven Abfällen, teilweise über weite Strecken transportiert und anschließend sicher gelagert werden. Eine langfristige Methode der Endlagerung ist bislang nicht gefunden, weswegen eine weitere Nutzung des Technetiums, auch vom Gedanken der Ressourcenschonung, sinnvoll erscheint.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der elektrolytischen Abscheidung von Technetium. Grundlegende Parameter wie die Stromstärke und verschiedene Kathodenmaterialien werden variiert. Im Vorfeld werden Versuche mit Rhenium durchgeführt, da sich dieses homolog zum Technetium verhält.

2. Kenntnisstand

Die grundlegenden Eigenschaften von Technetium werden beispielsweise von *Schwochau*^[3] ausführlich dargestellt. Dabei ist die Grundlagenforschung mit Technetium nicht so weit vorangeschritten wie bei anderen Elementen. In den Jahrzehnten nach der erstmalig unumstrittenen Darstellung 1937^[4] wurde ein Großteil der heute bekannten Forschung betrieben. Doch durch das Voranschreiten des Strahlenschutzes wurde der Umgang mit Technetium in Laboratorien zusehends reguliert, was die heute unvollständige Datenlage erklärt.

Die elektrochemischen Grundlagen wurden von *Chotkowski* and *Czerwiński* aktuell zusammengefasst.^[5] Die dort beschriebenen Arbeiten bilden die Grundlage für die vorliegende Ausarbeitung. Das Ziel dieser Arbeit war die Etablierung der Abscheidung als Metallschicht. Metallische Schichten von Technetium könnten in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden.

Für Technetiumverbindungen verschiedenster Oxidationsstufen wurden bereits Versuche bezüglich der katalytischen Eigenschaften durchgeführt. Elementare Technetiumschichten könnten zum Beispiel für katalytische Zwecke benutzt werden und so zur Untersuchung des Metalls beitragen. Methylenblau kann durch Zugabe von Zinn (II) und geringen Mengen Technetium reduziert werden.^[6]

Zum Beispiel auf Kupfer abgeschieden, könnten weitere Bestrahlungsversuche mit dem Technetium als Target durchgeführt werden.^[7] Dadurch könnten in kernphysikalischen Experimenten Wirkungsquerschnitte für verschiedene Kernreaktionen untersucht werden. Es lassen sich über 1300 Datensätze zu protoneninduzierten Reaktionen von ⁹⁸Molybdän in der Datenbank JANIS finden.^[8] Mit ⁹⁹Technetium sind es lediglich 125. Bezüglich Reaktionen mit Alphateilchen ist die Datenlage, bezogen auf Technetium, noch geringer. Wie bei den chemischen Eigenschaften bestehen auch in diesem Bereich erhebliche Wissenslücken.

Schließlich könnte elementares Technetium als alternatives Startmaterial für chemische Grundlagenforschung genutzt werden. Üblicherweise wird in der Chemie von Technetium (VII) ausgegangen, da dies die am leichtesten erhältliche Form ist. Wegen des homologen Verhaltens von Rhenium und Technetium könnte eine Verbindung, ähnlich zu ReF_7 , aus elementarem Technetium dargestellt werden.^[9]

Durch die Methode der Elektrolyse können Technetiumreste aus verschiedensten Elektrolyten wie beispielsweise sogenannten Supersäuren gewonnen werden.^[10] Generell ist es möglich Technetium aus verschiedensten Ausgangslagen zu recyceln.

Technetium als feste metallische Schicht auf verschiedene Trägermaterialien abzuscheiden und weitergehend eine freistehende Schicht zu erhalten, ermöglicht es also das Metall für verschiedene Anwendungsbereiche zu nutzen. Für diese Möglichkeit kann die Methode der Elektrolyse genutzt werden. Im Jahre 1967 wurden die Rahmenbedingungen dieser Methode, mit Bezug auf Technetium, von *Voltz* und *Holt* umfassend untersucht und optimiert.^[11] 2012 testete *Ciorciaro* erneut die Möglichkeiten der Abscheidungen und führte im Vorfeld Versuche der Abscheidung mit Rhenium durch.^[12] Da die beiden Metalle in der siebten Nebengruppe zu finden sind, kann das homologe Verhalten von Rhenium und Technetium dazu genutzt werden, Vorversuche durchzuführen, die nicht unter Strahlenschutzbedingungen ablaufen müssen.

Einen Überblick über die Chemie von Rhenium und Technetium bietet *G.E. Boyd* mit „Technetium and Promethium“.^[13] Die Redoxpotentiale von Rhenium und Technetium ähneln sich aufgrund ihres atomaren Aufbaus. Dies führt zu einer großen Ähnlichkeit der beiden Metalle.^[12] Durch die Lanthanoidenkontraktion ist der Ionenradius von Technetium und Rhenium vergleichbar, was das homologe Verhalten erklärt.

Wie von *Box* gezeigt, kann die Elektrolyse von Technetium beispielsweise mit dem Pertechnetat-Ion durchgeführt werden.^[14] Dies ist die Form, in der Technetium üblicherweise nach Abtrennung der anderen Spaltprodukte vorliegt. Die für diese Arbeit wichtigsten Standardpotentiale können **Tabelle 1** entnommen werden. Neben Technetium und Rhenium befindet sich in der siebten Nebengruppe des Periodensystem Mangan, welches sich von seinen elektrochemischen Eigenschaften her schwerer mit den beiden Metallen vergleichen lässt, da es über einen deutlich geringeren Ionenradius verfügt.^[15]

Tabelle 1: Ausgewählte Standardpotentiale von Mangan, Technetium und Rhenium im Vergleich.^[3]

Mangan	Eh [V]	Technetium	Eh [V]	Rhenium	Eh [V]
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+1,679	$\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$	+0,747	$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$	+0,510
MnO_4^-/Mn	+1,781	TcO_4^-/Tc	+0,477	ReO_4^-/Re	+0,368
MnO_2/Mn	+0,115	TcO_2/Tc	+0,281	ReO_2/Re	+0,251

Die Standardpotentiale von Rhenium und Technetium, beziehungsweise die der Pertechnetat- und Perrhenat-Ionen, liegen hingegen dicht beieinander und sollten sich in ihrem Verhalten während einer elektrolytischen Abscheidung ähneln. Die Potentiale des Technetium-Ions liegen dabei zwischen denen des Rheniums und Mangans. Die Werte des Mangans, welches sich ebenfalls in der siebten Nebengruppe des Periodensystems befindet, unterscheiden sich von den angegebenen Werten der anderen Metalle der Gruppe deutlich. Die Ähnlichkeit der Potentiale von Rhenium und Technetium sollte darauf hindeuten, dass ein ähnliches Verhalten der Parameter bei einer Elektroreduktion zu erwarten ist. Dies spiegelt sich beispielsweise in sehr ähnlichen Cyclovoltagrammen wider (**Abbildung 1**).

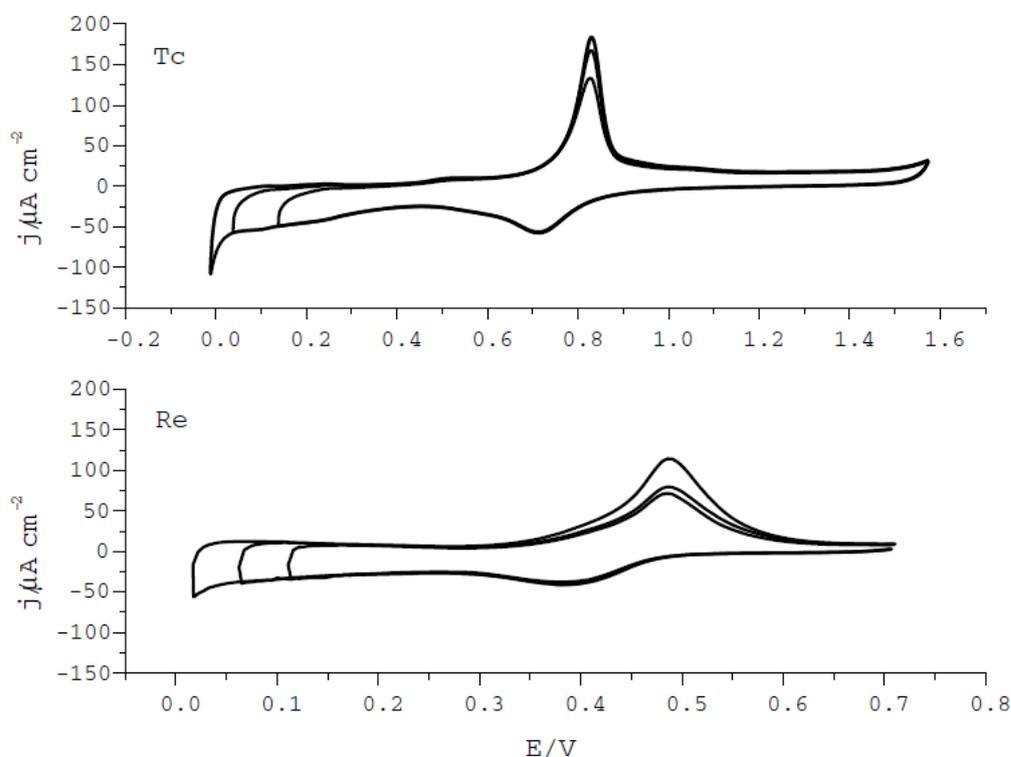


Abbildung 1: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM KReO_4 und 1 mM KTcO_4 + 0,5 M H_2SO_4 bei 50 mV s^{-1} und verschiedenen Scheitelpotentialen.^[5]

Bei dem Ion TcO_4^- handelt es sich zwar nicht um ein starkes Oxidationsmittel, jedoch um ein stärkeres als Perrhenat-Ion (ReO_4^-). Da die Potentiale von TcO_4^-/Tc und $\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2$ deutlich niedriger sind als die der korrespondierenden Manganpaare, kann ihnen eine höhere Stabilität zugeschrieben werden. Folglich sind, bezogen auf den Vergleich dieser Redoxpaare, die Rheniumverbindungen von stabilster Natur. Die Redoxpotentiale des Pertechnetats beziehungsweise Perrhenats, hin zu den Formen ihrer reinen Metalle, liegen unterhalb der denen des jeweiligen Dioxids. Dies lässt darauf schließen, dass eine zu hohe Stromstärke bei der Elektrolyse zu einer vermehrten Bildung des Dioxids führt. Entscheidend für die

Abscheidung des reinen Metalls ist der jeweilige pH-Wert, welcher verhindert, dass die elektrochemisch bevorzugte Form des Dioxids gebildet wird.^[5] Bei reduzierenden Bedingungen entscheidet der pH-Wert der Lösung, über den Oxidationszustand, welchen das Technetium einnimmt. Bei ausschließlicher Betrachtung der Stabilität wäre Tc(IV) der präferierte Zustand.^[5]

Bei höheren Stromstärken geht das abgeschiedene Technetium keine feste Bindung mit der Kathode ein.^[14] Für Kupfer als Kathodenmaterial können Stromstärken von 25-30 mA/cm² ^[16] bis 1,3 A/cm² ^[14] in der Literatur gefunden werden. Generell lassen sich einige Parameter wie Stromstärke, Kathodenmaterial, Dauer der Elektrolyse, pH-Wert und Zusammensetzung des Elektrolyten variieren.

Wie *Box* beschrieb, konnte beobachtet werden, dass die Ausbeute des Technetiums nicht weiter anstieg, nachdem etwa 25% der vorhandenen Metallionen in der Lösung abgeschieden waren.^[14] Diese Beobachtung lässt sich jedoch nur auf die in diesem Aufbau gewählten Parameter übertragen. Die Abscheidung erfolgte auf Kupfer und es wurde eine Ammoniumpertechnetat-Lösung sowie Schwefelsäure verwendet. Für Rhenium kann nicht von solchen Beobachtungen ausgegangen werden. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Metalls konnte eine lineare Zunahme der abgeschiedenen Masse beobachtet werden.^[17]

Die Ausgangspunkte der einzelnen Elektrolysen sind vielfältig. So wurden beispielsweise aus wässrigen Lösungen sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu Abscheidungen auf verschiedene Trägermaterialien durchgeführt.^[18] Organische Lösungsmittel wurden ebenfalls als Medium genutzt, um elektrochemische Vorgänge des Technetiums und seiner Oxidationsstufen zu analysieren.^[19]

Auch mit Rhenium wurden diverse Elektrolysen mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Genauere Untersuchungen des Elektrolyseprozesses von Rhenium lieferten *Vargas-Uscategui*, *Mosquera* und *Cifuentes*. Sie verwendeten die Methode der Cyclovoltammetrie in der sie verschiedene Elektrodenprozesse untersuchten und die Platinelektrode in Rotation versetzten. Letzteres führte zu einer gleichmäßigen Verteilung der Ionen innerhalb des Elektrolyten und somit zu einer gleichbleibenden Spannung.^[20]

Laut *Mendez et al.* kommt es zur Ausbildung des ReO₂ als Zwischenschritt, bevor dieses weiter zu Rhenium⁰ reduziert wird. Edelmetalle wie beispielsweise Platin absorbieren Wasserstoff und katalysieren so diese Reaktion. Andere Edelmetalle wie beispielsweise Gold sind nicht in der Lage Wasserstoff zu absorbieren, reduzieren jedoch das Rhenium zu seiner metallischen Form

durch die Ausbildung von Hydriden.^[21] Elementarer Wasserstoff könnte außerdem eine Rückreaktion zu ReO_2 oder Spezies wie Re(III) begünstigen.^[17] Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich durch die Bildung des Wasserstoffs Löcher in der abgeschiedenen Schicht des Rheniums bilden und es somit zu einer Beeinflussung der Oberflächenstruktur kommt.^[22]

Auf diesen Grundlagen aufbauend wurden elektrochemische Zellen aufgebaut, die für die Folgenden beschriebenen Versuche benutzt wurden.

3. Experimentelles und Ergebnisse

Die Methode der Elektrolyse kann eine hochreine Metallschicht erzeugen. In der folgenden Arbeit sollten die Metalle Rhenium und Technetium auf verschiedene Trägermaterialien, welche als Kathode fungierten, abgeschieden werden. Zuvor wurden für die jeweiligen Kathodenmaterialien die optimalen Stromstärken ermittelt, die zu einer glatten und optisch oxidfreien Schicht führten. Anschließend galt es die beiden Metalle von ihren Trägermaterialien zu trennen, wofür eine ausreichende Stärke des abgeschiedenen Materials benötigt wurde.

Da es sich bei Technetium um einen Betastrahler handelt, wurden die Vorversuche mit Rhenium durchgeführt, um keine Sicherheitsvorkehrungen bezüglich des Strahlenschutzes treffen zu müssen. Die Darstellung von reinem Technetium bietet einige Anwendungsbereiche. Wie in der Einleitung dargestellt könnten Technetiumschichten für unterschiedliche Zwecke benutzt werden. Beispielsweise als Katalysator, für die Untersuchung von Kernreaktionen oder als Ausgangsstoff für präparative Arbeiten. Des Weiteren könnte die Elektrolyse eine einfache Möglichkeit des Recyclings von Laborabfällen darstellen.

Im Folgenden werden zunächst der Zellaufbau und anschließend die durchgeführten Versuche näher betrachtet. Die Elektrolyse wurde mit einem Spannungsregler betrieben. Dabei wurde jeweils die gewünschte Stromstärke eingestellt und die nötige Spannung automatisch nachgeregelt.

3.1 Zellaufbau

Die Elektrolysen wurden in drei verschiedenen Zellen durchgeführt. Auf eine als Kathode dienenden Bodenplatte wurde ein Kunststoffgefäß aufgeschraubt. Dieses wurde mit dem Elektrolyten befüllt. Die verwendeten Folien wurden zwischen dem Kunststoffgefäß und der Bodenplatte fixiert. Durch direkte Kontaktierung mit der leitenden Bodenplatte war es möglich die Abscheidung auf den ebenfalls leitenden Folien durchzuführen. Ein durch einen Motor in Rotation versetzter Platindraht wurde als Anode verwendet.

Bei dem Material von Zelle1 handelte es sich um Polychlortrifluorethylen. Die weiteren beiden Zellen wurden aus einem Polylactid mit Hilfe eines 3D-Druckers erstellt. Bei **Abbildung 2** handelt es sich um eine schematische Darstellung der Zellen.

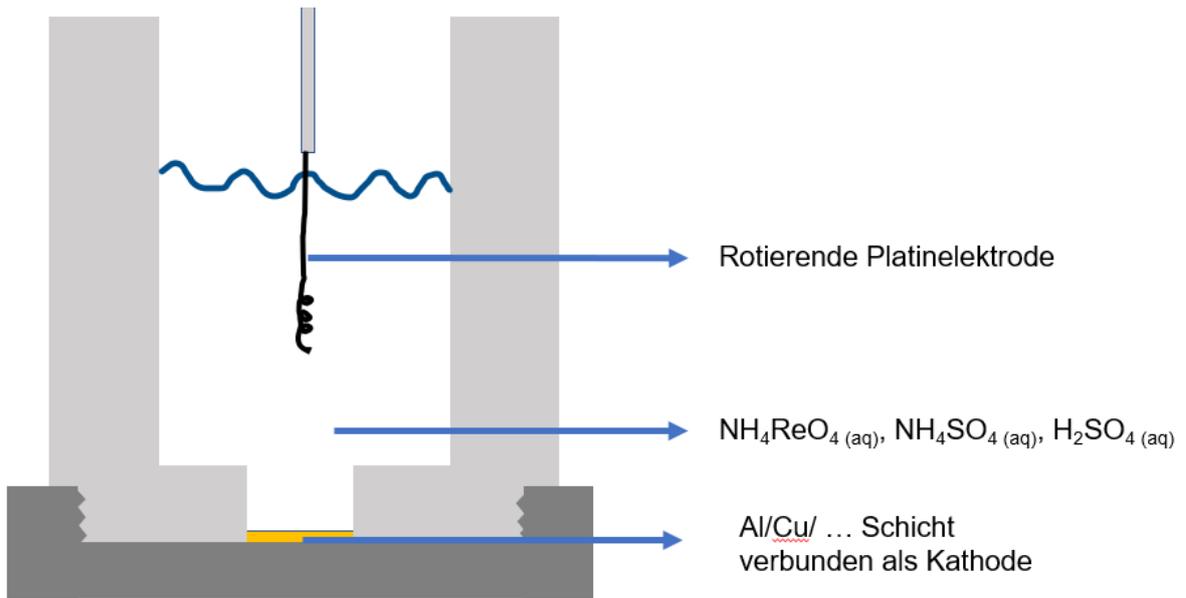


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Elektrolysezellen (Zelle1) im Querschnitt.

Die erste Zelle besaß ein Auflagefläche der Lösung, die im Durchmesser 1,23 cm betrug. Daraus ergibt sich eine Abscheidungsfläche von $1,19 \text{ cm}^2$. Im weiteren Verlauf wird dieser Aufbau als Zelle1 beschrieben (siehe **Abbildung 3**).

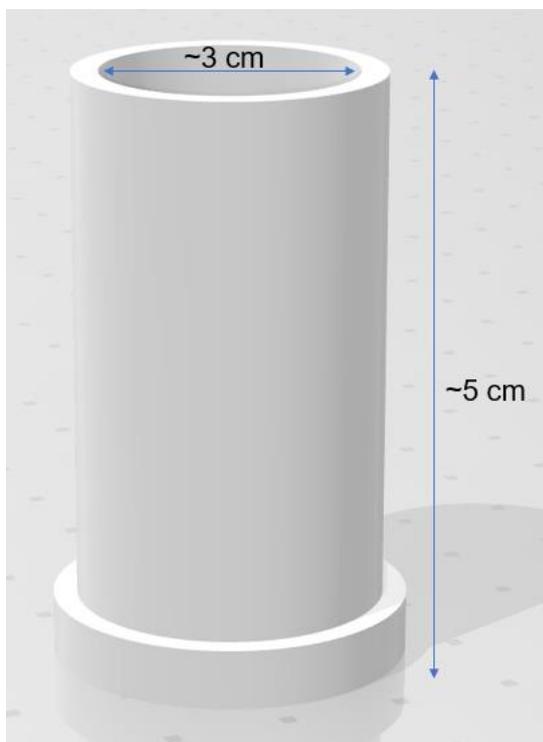


Abbildung 3: Schematische Darstellung Zelle1.

Wie in **Abbildung 4** nochmals dargestellt, sind sowohl der Motor mit dem daran befestigten Platindraht als auch der Sockel der Elektrolysezelle leitend und an das Netzteil angeschlossen.

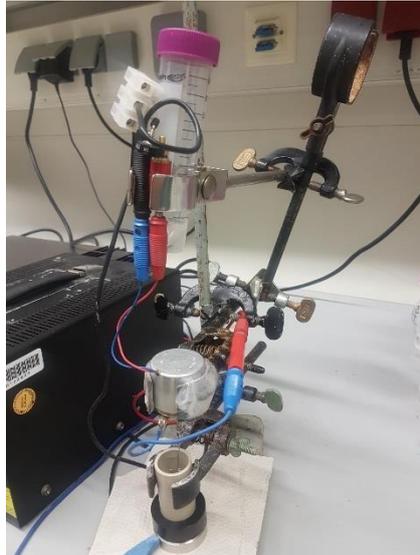


Abbildung 4: Zelle1 mit verbundenem Netzteil (links).

Die beiden weiteren Zellen wurden entworfen und mit Hilfe eines 3D-Druckers aus Polylactat (kurz: PLA) hergestellt. Die zweite Zelle besaß eine Zwischenebene, auf der sich ein Rührfisch befand (siehe **Abbildung 5**).



Abbildung 5: Schematische Darstellung Zelle2.

In Zelle2 wurde keine rotierende Anode eingesetzt. Stattdessen wurde mittels Magnetrührer eine gleichmäßige Verteilung erzeugt. Diese Zelle besaß eine Auflagefläche der Lösung von $2,43 \text{ cm}^2$ und wird als Zelle2 beschrieben werden (**Abbildung 6**).

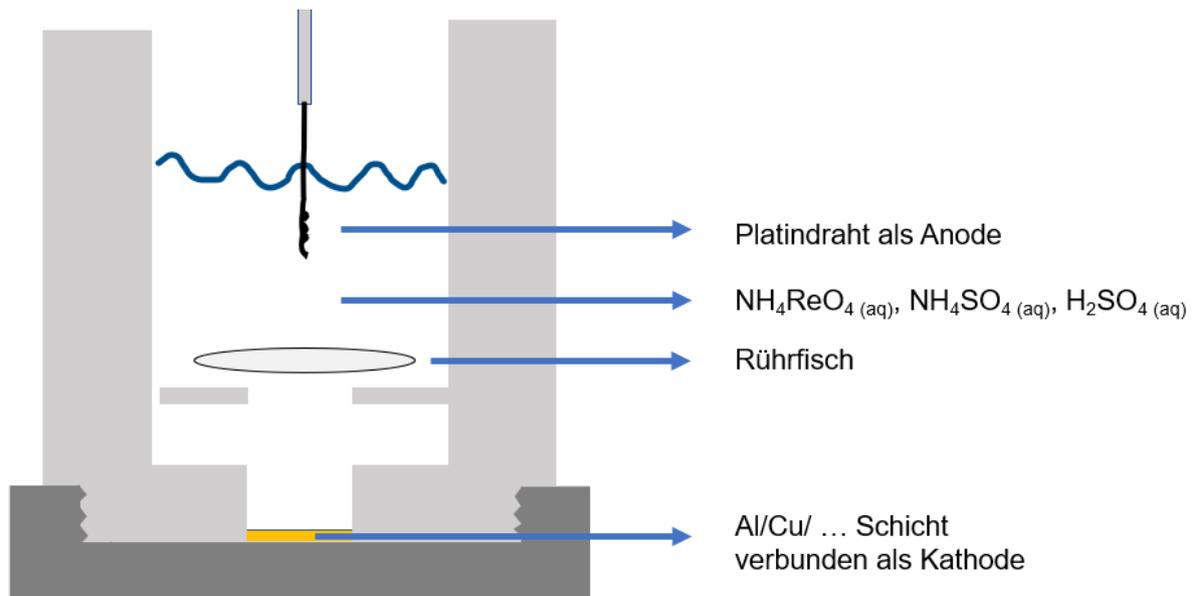


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle (Zelle2) mit Zwischenebene.

Die dritte Zelle, Zelle3, lief zum Boden hin konisch zu, was **Abbildung 7** entnommen werden kann, und verfügte über eine Auflagefläche der Lösung von $0,55 \text{ cm}^2$. Das Volumen der Zellen betrug jeweils ungefähr 10 ml.

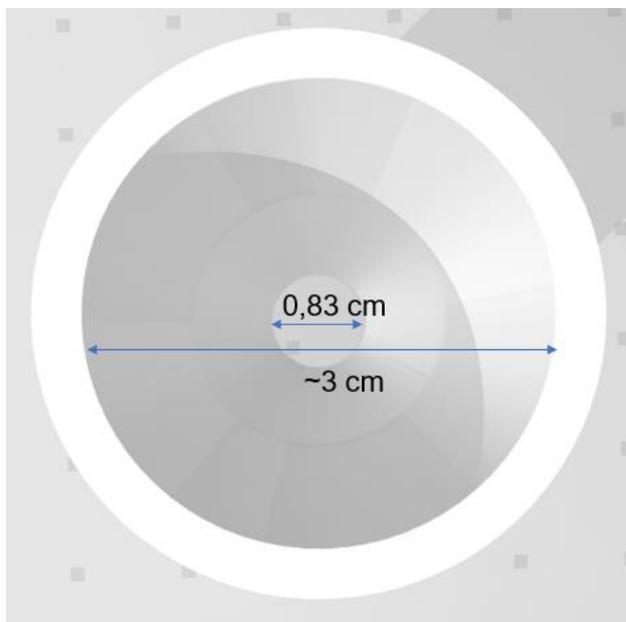


Abbildung 7: Schematische Darstellung Zelle3.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden sowohl die Kupfer- als auch Aluminiumfolie vor der Elektrolyse vorsichtig mit Scheuermilch von ihren Oxidschichten und eventuellen Verunreinigungen befreit.

3.2.1 Abscheidung von Rhenium auf Kupfer

Die Elektrolyselösung wurde nach der Anleitung von *Voltz* hergestellt.^[11] Dafür wurden 905 mg NH_4ReO_4 und 70,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 960 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden 4,0 ml 96%ige H_2SO_4 hinzugegeben, um einen pH-Wert von 1 einzustellen. Von dieser Lösung wurden jeweils 10 ml pro Elektrolyse verwendet.

Zunächst wurde Rhenium als sich zu Technetium homolog verhaltendes Element abgeschieden. Da verschiedene Kathodenmaterialien die Abscheidung beeinflussen können, wurden die ersten Versuche auf Kupfer durchgeführt. Sowohl die Möglichkeit der optischen Unterscheidung von Rhenium und Kupfer als auch die hohe Leitfähigkeit, führten zur Wahl von Kupfer als Kathodenmaterial für die ersten Abscheidungsversuche.

3.2.2 Einfluss der Stromstärke auf die Abscheidung

Zunächst wurden verschiedene Stromstärken für eine maximal abgeschiedene Masse von Rhenium untersucht. Dabei wurde eine Zeit von 10 Minuten gewählt und die Amperezahl variiert (siehe **Abbildung 8**). Die Abscheidung fand auf Kupferfolien mit einer Stärke von 25 μm statt. Die Massenzunahme wurde durch vorherige und anschließende Wägung festgestellt. Die größte Massenzunahme konnte zwischen 120-130 mA festgestellt werden. Im Weiteren wurden Stromstärken zwischen 120 mA und 150 mA variiert, wobei sich der Bereich zwischen 120-130 mA als abscheidungsreichster herausstellte (**Abbildung 8**). In diesem Bereich lag eine Spannung von 4,2 Volt vor. Diese Stromstärke wurde für die weiteren Abscheidungsversuche von Rhenium auf Kupfer mit Zelle1 beibehalten. Die genauen Parameter der weiteren Versuche können dem Anhang in Teil 6 entnommen werden.

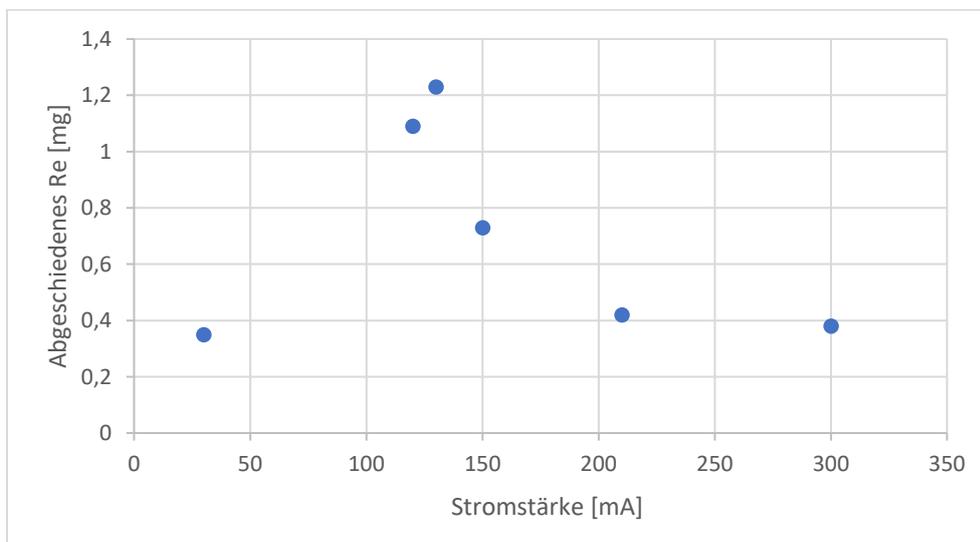


Abbildung 8: Abgeschiedene Masse von Rhenium in Abhängigkeit der Stromstärke auf Kupfer [t=10min].

Außerdem wurden in diesem Bereich die Kriterien der optischen Erscheinung der Oberfläche und die Kriterien einer silbrigen glatten Schicht erfüllt (**Abbildung 9**).

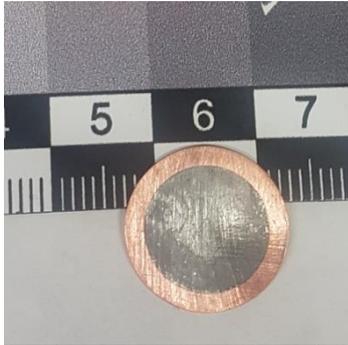


Abbildung 9: Abgeschiedenes Rhenium auf Kupfer #1 (120-130 mA, 10 min).

3.2.3 Einfluss der Elektrolysedauer

Anschließend wurde geprüft, ob ein lineares Wachstum der abgeschiedenen Masse vorlag. Die bereits ermittelte Stromstärke von 120-130 mA wurde verwendet und eine Dauer von 10 Minuten bis zu 70 Minuten gewählt. Es konnte beobachtet werden, dass in den ersten 10 Minuten eine schnellere Abscheidung erfolgte als im weiteren Verlauf der Elektrolyse. Danach stieg die Masse des abgeschiedenen Metalls linear an. Die Daten können **Abbildung 10** entnommen werden.

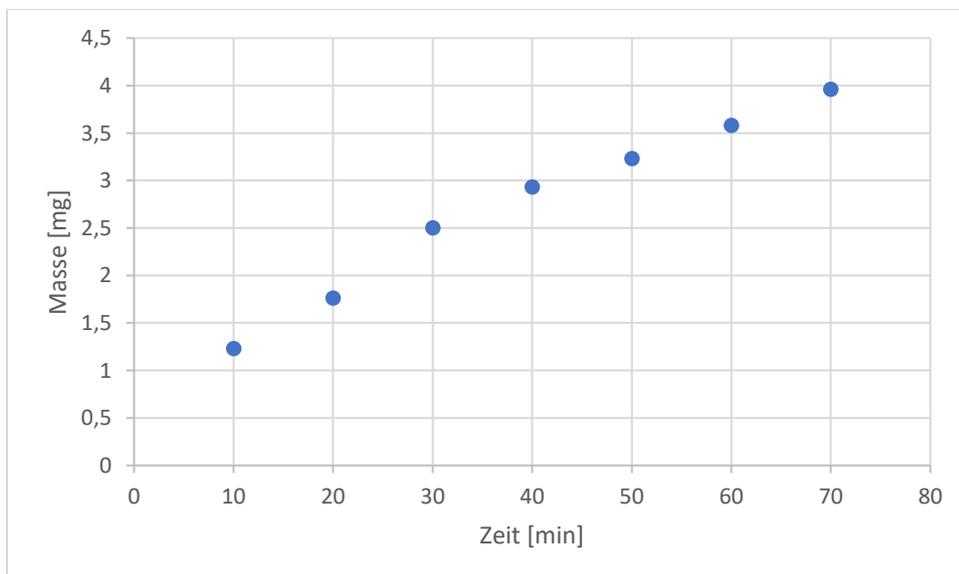


Abbildung 10: Masse von abgeschiedenem Re in Abhängigkeit der Zeit.

Die Reinigung der Folien erfolgte mit Hilfe einer Haushalts-Scheuermilch. In einem weiteren Versuch wurde die Oberfläche ausschließlich mit Aceton gereinigt. Für beide Versuche wurde eine Dauer von 20 Minuten und eine Stromstärke von 140 mA gewählt. Eine Reinigung ausschließlich mit Aceton führte zu einer geringeren Menge abgeschiedenen Rheniums, da die

Leitfähigkeit und somit die Abscheidung durch Verunreinigungen oder die passivierende Oxidschicht an der Oberfläche behindert wurde (**Tabelle 2**).

Tabelle 2: Die abgeschiedene Masse an Rhenium auf Kupfer. Zeit 20 min; 140 mA.

#	Reinigung	Masse [mg]	Spannung [V]
1	Scheuerpaste	1,76	4,2
2	Aceton	0,62	4,5

3.2.4 Untersuchung der erhaltenen Schicht mittels XPS

Eine weitere Elektrolyse wurde auf Kupfer durchgeführt, um anschließend eine XPS-Messung zur Charakterisierung der Schicht durchzuführen. Die dargestellte Schicht erfüllte die optischen Kriterien der einheitlichen Färbung und Glätte.

In einem Zeitraum von 30 Minuten wurden 1,34 mg Rhenium abgeschieden. Die Stromstärke lag bei 100 mA und die Folie wurde nach dem Versuch mit destilliertem Wasser gewaschen. Die XPS-Messung sollte Aufschluss darüber geben, inwieweit der gewählte Aufbau in der Lage ist, metallische Schichten frei von Oxiden abzuscheiden. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abbildung 11** dargestellt.

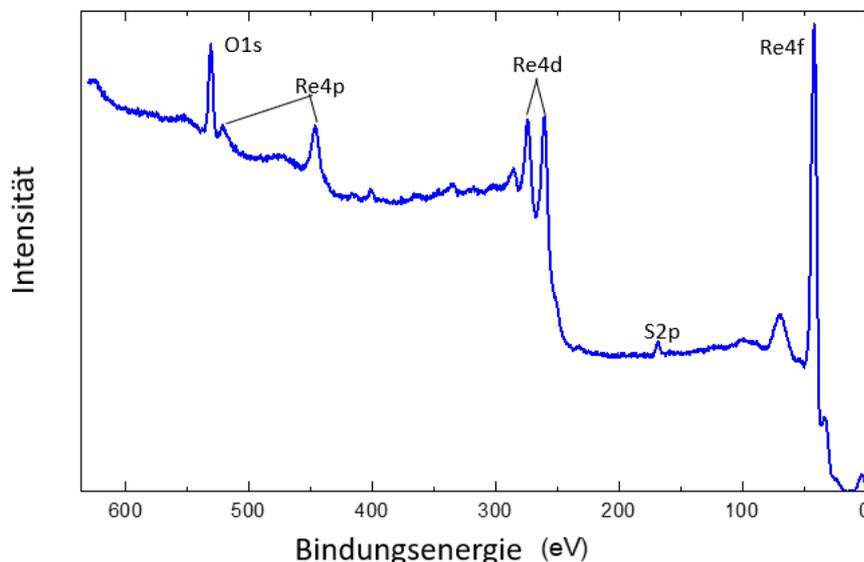


Abbildung 11: XPS-Messung von Rhenium auf Kupfer. Die Messung wurde von Dr. Selina Olthof an der Universität zu Köln durchgeführt.

Das XPS-Spektrum zeigt zunächst Sauerstoff, neben Rhenium und Spuren von Schwefel. Da auf der Oberfläche Schwefel gemessen werden konnte, ist davon auszugehen, dass es sich um Rückstände der Schwefelsäure aus der Lösung handelt. Die Schwefelsäure liegt mit einem

Schwefel zu Sauerstoff Verhältnis von 1:4 vor. Falls es sich um Sulfatreste handelt, ist etwa das Vierfache der Schwefel Menge an Sauerstoff auf Sulfat zurückzuführen.

Wie der hochaufgelöste Re-4d-Peak in **Abbildung 12** zeigt, liegen offenbar verschiedene Rhenium beziehungsweise Rheniumoxid-Spezies vor.

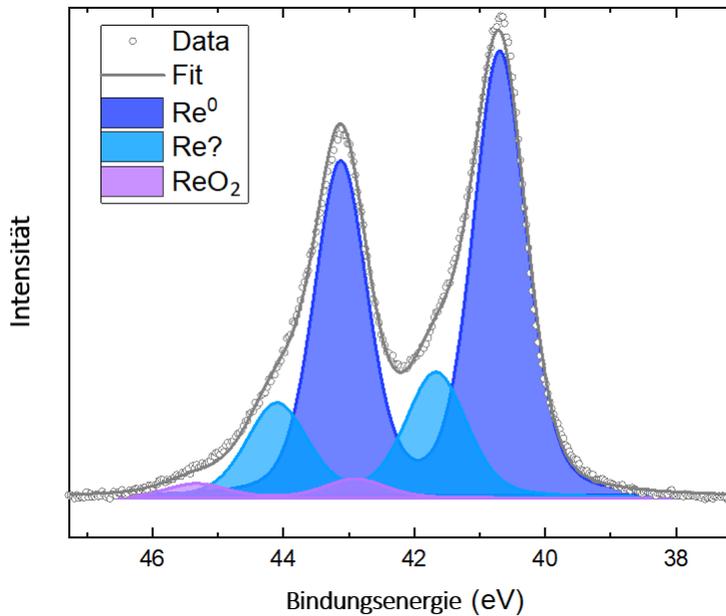


Abbildung 12: XPS-Messung von Rhenium auf Kupfer. Die Messung wurde von Dr. Selina Olthof an der Universität zu Köln durchgeführt.

Neben ReO_2 entstand zusätzlich beim Abscheidungsverfahren offenbar eine weitere nicht identifizierte Rhenium-Sauerstoff-Verbindung.

XPS ist eine oberflächensensitive Methode. Dass neben relativ schwach ausgeprägten oxidischen Peaks vor allem $\text{Re}(0)$ vorliegt, lässt vermuten, dass die darunterliegende Schicht überwiegend aus $\text{Re}(0)$ besteht. Somit liegt die Oxidschicht hauptsächlich an der Oberfläche vor.

Damit war die Abscheidung des Rheniums auf Kupfer erfolgreich.

3.3.1 Abscheidung von Rhenium auf Polylactid

Nachdem die ersten Versuche mit Kupfer durchgeführt wurden, folgte eine leitfähige Polylactid-Folie (kurz: PLA) als Kathodenmaterial. Mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln sollte der Kunststoff gelöst werden können, um eine freistehende Rheniumschicht zu erhalten. Dies war mit Kupfer als Kathodenmaterial nicht möglich.

Die Polylactidfolie wurde passgenau mit Hilfe eines 3D-Drucks erzeugt. Somit konnte sie variabel an die Größe der Zelle angepasst werden.

3.3.2 Quellversuche und Eigenschaften der Polylactidfolie

Bedingt durch den Druckprozess der Polylactid-Folien befanden sich Rillen an der Oberfläche. Erste Versuche zeigten, dass diese nicht die Abscheidung behinderten, aber die Trennung des Rheniums vom Kunststoff erschwerten. Mit Hilfe eines Bügeleisens wurden diese Unebenheiten ausgeglichen. Mit den glatteren Folien konnte optisch ein besseres Abscheidungsergebnis erzielt werden, allerdings keine höhere abgeschiedene Masse.

Die Eigenschaften des PLAs während der Elektrolyse waren weitgehend unbekannt und es hätte zu einer Massenzunahme durch Einlagerung des Elektrolyten kommen können. Daher wurden Quellversuche durchgeführt. Die PLA-Folie wurde 14 Tage in Wasser gelegt und es konnte eine Massenzunahme von 0,5 % beobachtet werden. Die Zeiträume der Elektrolyse waren deutlich kürzer. Außerdem kam es auch in konzentrierter Schwefelsäure zu keiner Auflösung des Materials.

3.3.3 Einfluss der Stromstärke

Die geglätteten Folien wurden benutzt, um weitere Versuche in Zelle1 mit variierter Stromstärke durchzuführen. Die Dauer der Versuche betrug jeweils 20 Minuten. Bei der höchsten Amperezahl konnte die größte Masse an Rhenium abgeschieden werden (**Tabelle 3**). Das Trägermaterial verformte sich jedoch und wurde spröde. Außerdem konnte eine Hitzeentwicklung an der Kathode festgestellt werden und weder die Spannung noch die Stromstärke waren konstant einstellbar. Anschließend wurde eine Dauer von 2 Stunden, eine Stromstärke von 380 mA und eine Spannung von 14,1 V gewählt, um auf der geglätteten PLA-Folie abzuscheiden. Die Masse des gewonnenen Rheniums lag bei 9,42 mg. Die Folien #3 und #4 sind in **Abbildung 13** zu sehen. Die genauen Parameter der weiteren Versuche können dem Anhang in Teil 9 entnommen werden.

Tabelle 3: Die abgeschiedene Masse an Rhenium auf Polylactid bei verschiedenen Stromstärken.

#	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Masse [mg]	Spannung [V]
1	20	50-60	0,89	6,5
2	20	120	0,87	7,4-8,2
3	20	370-380	2,50	14,1
4	120	380	9,42	14,1



Abbildung 13: Abgeschiedenes Rhenium auf PLA #3 (370-380 mA, 20 min) und #4 (380 mA, 120 min).

Auf eine nach dem Druck unbehandelte Folie, konnten innerhalb von einer Stunde bei einer Stromstärke von 140 mA, 4 mg Rhenium abgeschieden werden. Die Masse wurde bestimmt und anschließend wurde versucht, weiteres Rhenium auf diese Folie abzuschneiden. Es kam zu deutlichen Schwankungen der Spannung und der Stromstärke, weswegen der Versuch nach insgesamt 110 Minuten abgebrochen wurde. Die Masse des Rheniums lag abschließend bei 5,8 mg.

Damit wurde insgesamt eine deutlich höhere Stromstärke benötigt, um Rhenium auf PLA abzuschneiden. Dies schien die optische Qualität des abgeschiedenen Metalls jedoch nicht zu beeinflussen. Farbverläufe, die auf oxidische Anteile innerhalb der Schicht hindeuten, konnten nicht festgestellt werden. Somit war die Abscheidung des Rheniums auf PLA erfolgreich.

3.3.4 Ablösen des Rheniums vom PLA

Um Möglichkeiten der Trennung des Rheniums und des PLAs zu finden, wurden Löslichkeitsversuche in Isopropanol, Aceton und Dichlormethan durchgeführt. In Isopropanol und Aceton zeigten sich auch nach mehreren Stunden keine sichtbaren Veränderungen. In

Dichlormethan löste sich die Folie im Verlauf einer Stunde nahezu komplett auf und färbte das Lösungsmittel wie das Ausgangsmaterial schwarz.

Nach den Löslichkeitsversuchen und mehreren Abscheidungen des Rheniums auf PLA wurde versucht eine freistehende Schicht zu erhalten. Dafür wurde versucht das PLA in 20 ml DCM zu lösen, um eine freistehende Rheniumschicht zu erhalten. Es konnte ein Aufquellen des Kunststoffes beobachtet werden. Die abgeschiedene Schicht wurde zerrissen und es war nicht möglich, größere Stücke Rhenium vom Untergrundmaterial zu trennen. Aufgrund dessen wurden keine weiteren Versuche der Abscheidung auf selbstgedruckte PLA-Folien unternommen. Wodurch die Leitfähigkeit des verwendeten PLAs erreicht wird, ist nicht bekannt. Möglicherweise handelt es sich um Graphitzusätze. Die Verbleibenden Stücke der Zusätze könnten das Auflösen beeinflussen und gleichzeitig die Trennung von Rhenium und PLA erschweren.

Eventuell wäre es möglich, eine freistehende Rheniumschicht zu erhalten, wenn im Vorfeld Rhenium in ausreichender Stärke auf das PLA abgeschieden wurde. Ein langsames Lösen des Kunststoffes könnte ebenfalls zu einer intakten freistehenden Schicht führen. Da weder auf Kupfer noch auf dem PLA ein Lösen der Rheniumschicht möglich war, erfolgten weitere Abscheidungsversuche auf Aluminium.

3.4.1 Abscheidung von Rhenium auf Aluminium

Die Abscheidungsversuche auf Kupfer und dem PLA konnten erfolgreich durchgeführt werden. Eine Trennung von Rhenium und dem Kathodenmaterial konnte jedoch weder mit Kupfer noch mit PLA umgesetzt werden. Anschließend folgten Abscheidungsversuche auf Aluminium, um eine freistehende Rheniumschicht zu erhalten. Wie zuvor wurde zunächst der Einfluss der Stromstärke untersucht.

3.4.2 Einfluss der Stromstärke

Es wurden die Stromstärken von 50 mA, 125 mA und 300 mA gewählt, um den für Zelle1 optimalen Abscheidungsbereich zu finden. In einem Zeitraum von 20 Minuten konnte bei einer angelegten Amperezahl von 300 mA und 6,2 Volt die höchste Masse abgeschieden werden (**Tabelle 4**).

Tabelle 4: Die abgeschiedene Masse an Rhenium auf Aluminium. Zeit 20 min, bestimmt mittels Differenzwägung.

#	Stromstärke [mA]	Masse [mg]	Spannung [V]
1	50	1,02	3,5
2	120-130	1,60	4,9
3	300	1,63	6,2

Allerdings bildete sich, wie in **Abbildung 14** zu sehen, keine gleichmäßige Schicht.

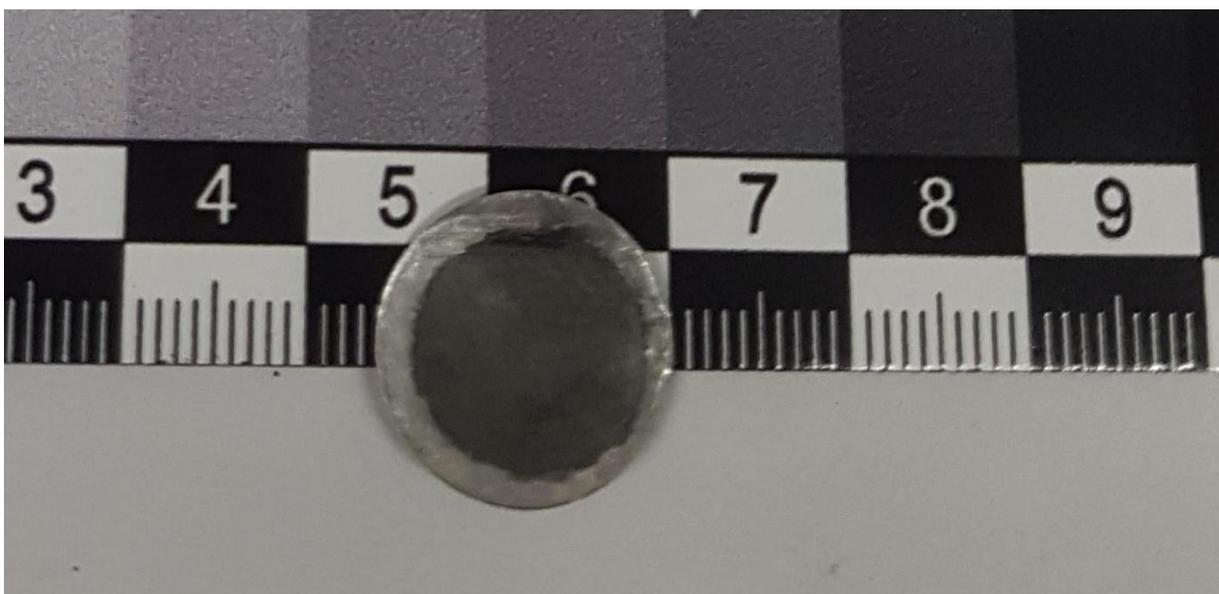


Abbildung 14: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #3 (300 mA, 20 min).

Daraufhin wurde die Stromstärke auf 125 mA gesenkt und eine Elektrolyse für 5 Stunden durchgeführt. Es konnte eine Verfärbung der Lösung beobachtet werden, welche durch die Zugabe einiger Milliliter H₂O₂, mit einer Konzentration von 30%, entfärbt werden konnte.



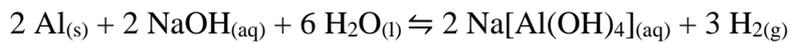
Innerhalb dieses Zeitraums konnten 11,33 mg Rhenium abgeschieden werden, welche jedoch nicht den gewünschten optischen Eigenschaften bezüglich Glätte und gleichmäßiger Färbung entsprachen. Die weiteren Abscheidungsversuche auf Aluminium wurden daher bei einer Stromstärke von 60 mA durchgeführt, da die abgeschiedene Masse im Vergleich zu Kupfer zufriedenstellend war. Auch die optischen Anforderungen wurden in diesem Bereich nach einer Reduzierung der Stromstärke erfüllt.

Anschließend wurde die elektrolytische Abscheidung von Rhenium auf Aluminium in Zelle1 bei 60 mA und 4,9 V für 5 Stunden durchgeführt. Die abgeschiedene Masse innerhalb dieses Zeitraums lag bei 8,02 mg. Bei unveränderten Einstellungen und einem Wechsel des Elektrolyts nach 3 Stunden, konnte in einem erneuten Versuch innerhalb von 7 Stunden Gesamtlaufzeit, 13,7 mg Rhenium abgeschieden werden. Durch den Wechsel des Elektrolyten sollte sichergestellt werden, dass eine ausreichende Menge an Rhenium in der Lösung vorhanden war und eine gleichmäßige Abscheidung gewährleistet werden konnte. Damit war die Abscheidung von Rhenium auf Aluminium erfolgreich.

3.4.3 Abtrennung des Rheniums von der Aluminiumfolie

Daraufhin wurde versucht eine Schicht von ausreichender Stärke abzuscheiden, die vom Aluminium getrennt werden konnte. Über einen Zeitraum von insgesamt 102 Stunden konnten 96 mg Rhenium bei einer Stromstärke von 60 mA und durchschnittlich 5,9 Volt abgeschieden werden. Der verwendete Elektrolyt wurde bereits bei vorherigen Versuchen verwendet. Insgesamt wurde die Lösung 13-mal gewechselt. Tagsüber erfolgte der Wechsel ungefähr alle 3 Stunden. Die entstandene Schicht entsprach den optisch angelegten Kriterien und haftete fest am Trägermaterial aus Aluminium. Durch den erneuten Gebrauch des Elektrolyten wurden unbekannte Parameter in den Aufbau eingeführt. Es konnte nicht exakt vorhergesagt werden, wieviel Rhenium sich in der Lösung befand und ob eventuell in vorherigen Versuchen auf die Lösung übergegangene Kationen eine erfolgreiche Abscheidung beeinträchtigen. Die Abscheidungen substanzieller Mengen Rhenium konnte trotz dessen erfolgreich durchgeführt werden, offenbar ist die Abscheidung von Rhenium robust gegenüber solchen Einflüssen.

Nachdem eine Schicht mit ausreichender Stärke des Rheniums auf Aluminium abgeschieden wurde, sollten die beiden Metalle voneinander getrennt werden. Dafür wurden jeweils 20 ml einer 1 molaren Lösung HCl und NaOH verwendet. In der Salzsäure zeigte sich keine Reaktion, während in der Natronlauge eine Gasbildung am Aluminium beobachtet werden konnte. Eine höher konzentrierte Salzsäure hätte verwendet werden können um das Aluminium zu lösen, da das Rhenium nicht mit dieser reagiert.^[23]



Nach 20 Minuten trennten sich die beiden Metalle und eine freistehende Rheniumschicht wurde erhalten. Anders, als bei *Netherton* und *Holt* beschrieben, konnte keine Verfärbung des Rheniums durch die Natronlauge beobachtet werden.^[24]

3.4.5 Charakterisierung der freitragenden Rheniumschicht

Die aus der Masse des Rheniums und des Durchmessers der Zelle berechnete theoretische Stärke des abgeschiedenen Materials betrug 38,5 μm . Für diese Berechnung wurde die Dichte von reinem Rhenium genutzt. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass ausschließlich Rhenium ohne Verunreinigungen abgeschieden wurde, gibt das Ergebnis einen Näherungswert an. Durch eine Messung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes konnte diese Stärke des Materials in etwa bestätigt werden, wie **Abbildung 15** darstellt. Eventuell wurde die Stärke der Rheniumschicht während des Ablösens vom Aluminium als Kathodenmaterial, durch die verwendete Natronlauge verringert. Durch die Analytik sichtbar gewordene Löcher könnten darauf hindeuten.

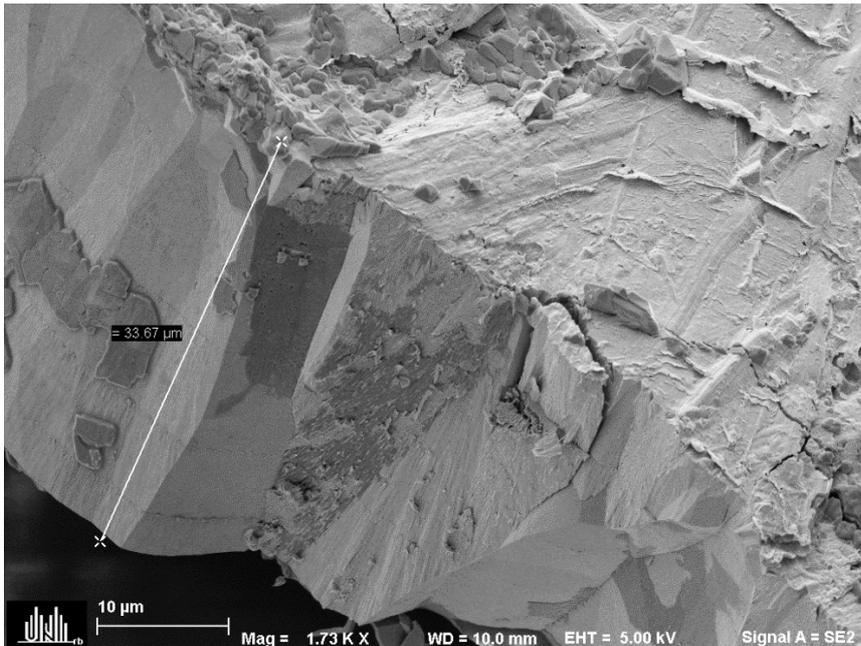


Abbildung 15: REM-Messung einer freistehenden Rheniumschiicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.

Die Aufnahmen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes zeigen kleine Löcher (**Abbildung 16**). Diese könnten beim Lösungsvorgang des Aluminiums entstanden sein.

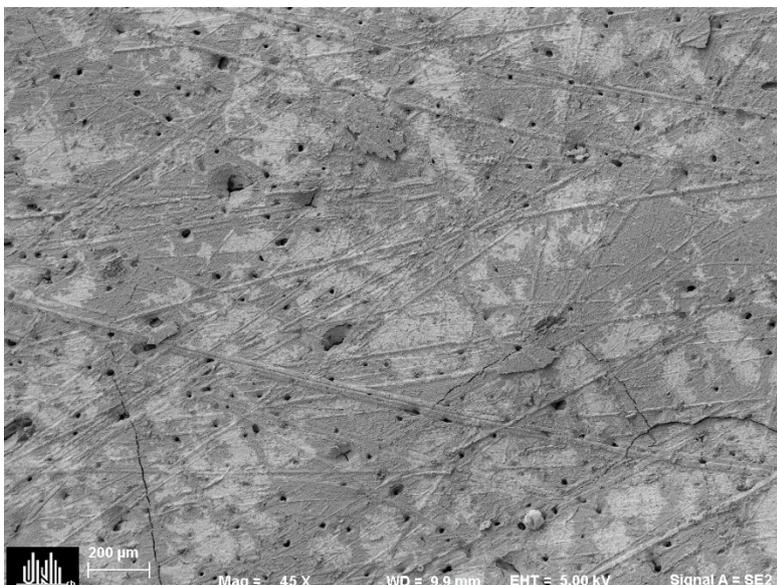


Abbildung 16: Aufnahme der freistehenden Rheniumschiicht. Vergrößerung auf 200 µm.

Anschließend an die Aufnahme des REMs wurden EDX-Messungen durchgeführt. Außerdem wurde eine weitere Aufnahme des betrachteten Bereichs angefertigt (**Abbildung 17**).

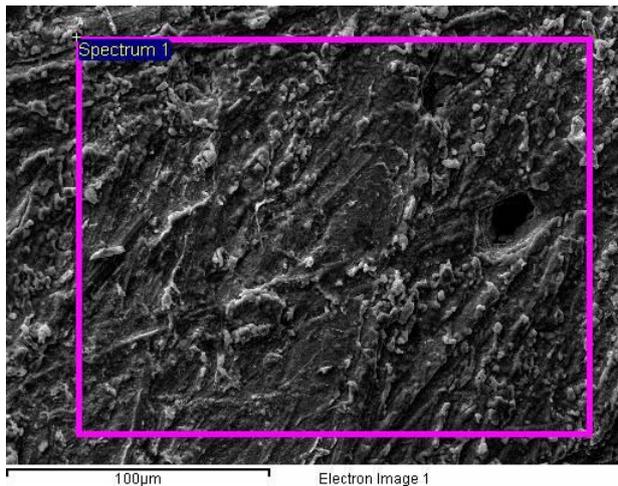


Abbildung 17: Ausschnitt des mit Hilfe des EDX gemessenen Bereichs. 100 µm.

Das Spektrum zeigt geringe Mengen Kohlenstoff, Natrium, sowie Sauerstoff und Rhenium. Wie im Spektrum (**Abbildung 18**) zu erkennen, konnte im Gegensatz zur XPS-Messung (siehe Abschnitt 3.2.3) kein Schwefel gemessen werden. Dementsprechend muss es sich um Reste der Schwefelsäure aus der Lösung an der Oberfläche des Materials gehandelt haben. Da nun Natrium zu messen ist, was bei der XPS-Messung nicht nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass dies von der Trennung des Rheniums vom Aluminium mit Hilfe von Natronlauge stammt.

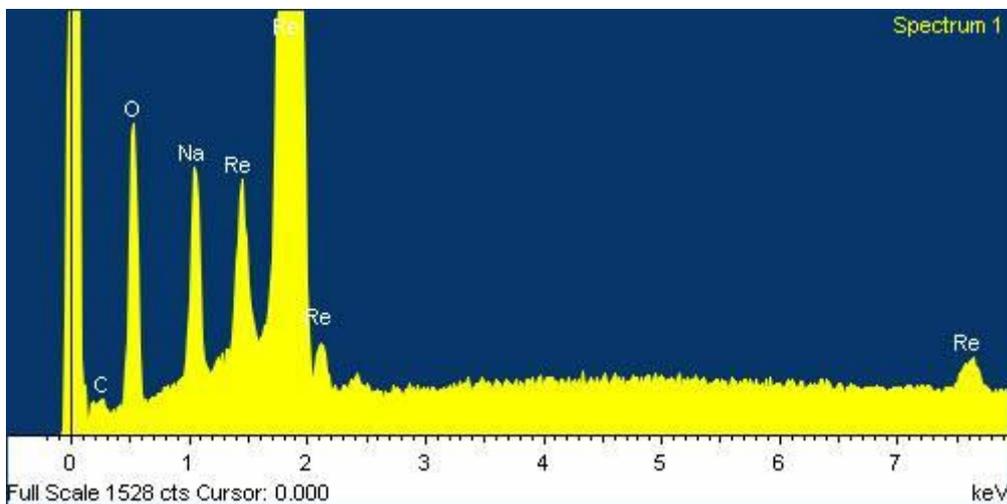


Abbildung 18: EDX-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.

Der angezeigte Wert des Kohlenstoffs kann vernachlässigt werden, da dieser auf das Trägermaterial zurück geht, auf welchem die Probe eingebracht wurde.

Die quantitativen Ergebnisse (**Abbildung 19 & Tabelle 5**) zeigen erneut einen Anteil an Sauerstoff. Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass durch die Methode der

Elektrolyse Oxide gebildet werden und ein zu vernachlässigender Teil des Sauerstoffs erst im Nachhinein an der Oberfläche mit dem Metall reagiert.

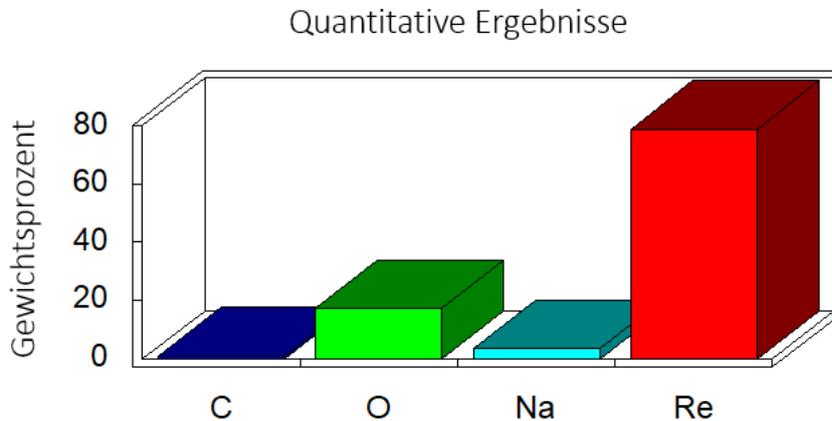


Abbildung 19: Quantitative Ergebnisse der EDX-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die Annahme, dass es sich hauptsächlich um metallisches Rhenium handelt, welches von einer dünnen Oxidschicht bedeckt ist. Durch das Lösen des Rheniums sind Löcher entstanden, die eventuell tiefer in das Material hineinreichen und somit den erhöhten Sauerstoffgehalt erklären könnten. Für eine erneute Messung könnten die Proben frei von Sauerstoff aufbewahrt oder die bereits vorhandene Probe im Vakuum ausgeheizt werden.

Tabelle 5: Ergebnisse der EDX-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.

Element	Gewichtsprozent	Atomprozent
Kohlenstoff	2,07	8,70
Sauerstoff	19,84	62,65
Natrium	3,88	8,51
Rhenium	74,21	20,13
Gesamt	100%	

Darauffolgend wurde versucht in einem kürzeren Zeitraum eine Schicht zu erhalten, die vom Aluminium gelöst werden konnte. Unter denselben Bedingungen wurde innerhalb von 53,5 Stunden eine weitere Rheniumschicht von 51,05 mg und 20,4 µm Dicke erzeugt. Diese

konnte als Ganze vom Aluminium getrennt werden, zerbrach jedoch bei der weiteren Handhabung.

3.4.6 Rheniumabscheidung auf eine größere Auflagefläche

Um weitere Informationen über das Abscheidungsverhalten zu erlangen, wurde eine weitere Zelle mit Hilfe eines 3D-Druckers mit größerer Auflagefläche gedruckt. Eine größere Auflagefläche bedeutet bei gleicher Stromdichte (A/cm^2) eine höhere Stromstärke, die möglicherweise besser regulierbar ist. Bezogen auf Zelle1 lag die optimale Stromstärke bei 60 mA. Dies entspricht 50 mA pro cm^2 . Da Zelle2 über eine Auflagefläche von $2,43 cm^2$ verfügte, wurde geprüft, ob sich der beobachtete Wert der Stromstärke übertragen ließ. Für Zelle2 wäre der Wert der Stromstärke bei 120 mA. Die höchste abgeschiedene Masse konnte jedoch bei 300 mA festgestellt werden (**Abbildung 20**).

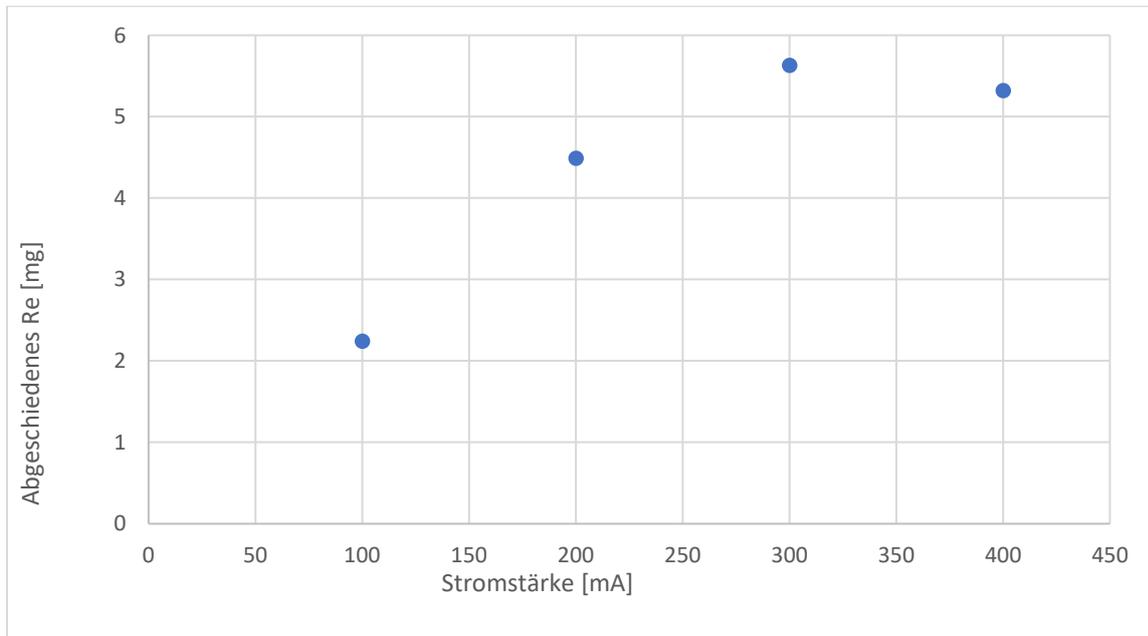


Abbildung 20: Abgeschiedene Masse von Rhenium in Abhängigkeit der Stromstärke auf Aluminium [$t=30$ min] Zelle2.

Da das optische Ergebnis (**Abbildung 21**) bei 200 mA jedoch die Kriterien am besten erfüllte, wurde für Zelle2 diese Amperezahl genutzt.

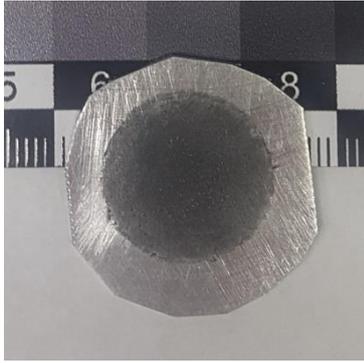


Abbildung 21: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #2 (200 mA, 30 min).

Bei den bisherigen Versuchen mit Zelle2 wurde Aluminiumfolie in der maximalen, durch den Sockel der Zelle bedingten Größe verwendet. Zwei weitere Versuche wurden mit kleineren Stücken der Folie durchgeführt, die an die Kontaktfläche des Elektrolyten angepasst waren. Die Stromstärke lag bei 400 mA beziehungsweise 500 mA und es wurde eine Dauer von 30 Minuten gewählt.

Tabelle 6: Abscheidung von Rhenium auf Aluminium in Zelle2. Zeit 30 min.

#	Stromstärke [mA]	Masse [mg]	Spannung [V]
1	400	5,63	9,5
2	500	4,60	11

Wie in **Tabelle 6** dargestellt führt eine höhere Stromstärke zu einer höheren abgeschiedenen Masse. Der Versuch bei 400 mA erzeugt jedoch eine raue, nicht abtrennbare Schicht.

Durch den Aufbau von Zelle2 (**Abbildung 6**) bestand während längerer Elektrolysedauern die Möglichkeit, dass der Rührfisch seine Position verändert und auf dem Trägermaterial auflag beziehungsweise darüber rieb. In einem weiteren Versuch wurde der Rührfisch direkt auf der Kathode platziert.

Bei einer Stromstärke von 300 mA, 6 V und einer Dauer von 135 Minuten konnte keine Beeinflussung der abgeschiedenen Masse oder der optischen Ansprüche festgestellt werden. Die gewonnene Masse des Rheniums lag bei 5,38 mg.

Durch die höhere Kontaktfläche des Elektrolyten mit der Aluminiumfolie konnte eine höhere Stromstärke gewählt werden. Dadurch stieg die Abscheidungsgeschwindigkeit. Die optischen Anforderungen einer einheitlichen Färbung und Glätte des Rheniums wurden erfüllt. Insgesamt

war die Rheniumabscheidung auf eine größere Fläche mit einer selbstgedruckten Zelle erfolgreich. Aus einer kleineren Abscheidungsfläche sollte in kürzerer Zeit eine stärkere Schicht abgeschieden werden können. Dies wurde im Folgenden untersucht.

3.4.7 Abscheidung mit verringerter Auflagefläche

Abschließend zu den Abscheidungsversuchen auf Aluminium, wurde eine dritte Zelle konzipiert und mit Hilfe des 3D-Druckers gefertigt. Sie lief zum Boden der Zelle konisch zu und die Lösung hatte auf einer Fläche von $0,55 \text{ cm}^2$ Kontakt zum Kathodenmaterial. Aus einer geringeren Kontaktfläche des Elektrolyten, sollte bei gleichbleibender Geschwindigkeit der Abscheidung, eine dickere Schicht entstehen. Die Dauer der Abscheidung könnte somit reduziert werden, bis eine stabile Rheniumschicht entsteht. Dies wäre für Abscheidungsversuche mit Technetium ideal, da weniger Material verwendet werden kann und die Menge des verfügbaren Technetiums begrenzt ist.

Da im Vergleich von Zelle1 zu Zelle2 festgestellt wurde, dass die optimale Stromstärke pro Abscheidungsfläche nicht aus bisherigen Versuchen vorhergesagt werden konnte, wurden erneut drei Tests durchgeführt, um die Stromstärke zu ermitteln, welche in Bezug auf die abgeschiedene Masse des Rheniums und bezüglich optischer Kriterien die besten Ergebnisse erzielen sollte. Dabei wurde ein Zeitraum von 30 Minuten gewählt und die Stromstärke variiert. Die Ergebnisse wurden in **Tabelle 7** dargestellt.

Tabelle 7: Die abgeschiedene Masse an Rhenium auf Aluminium bei verschiedenen Stromstärken. Zeit 30 min.

#	Stromstärke [mA]	Masse [mg]	Spannung [V]
1	40	0,76	3,9
2	60	1,09	4,9
3	80	1,10	4,9-5,1

Da der Unterschied der Masse so gering war, das optische Ergebnis (siehe **Abbildung 22**) bei 60mA jedoch zufriedenstellender, sollten 60 mA und 4,9 Volt für die ersten Abscheidungsversuche von Technetium in Zelle3 genutzt werden.

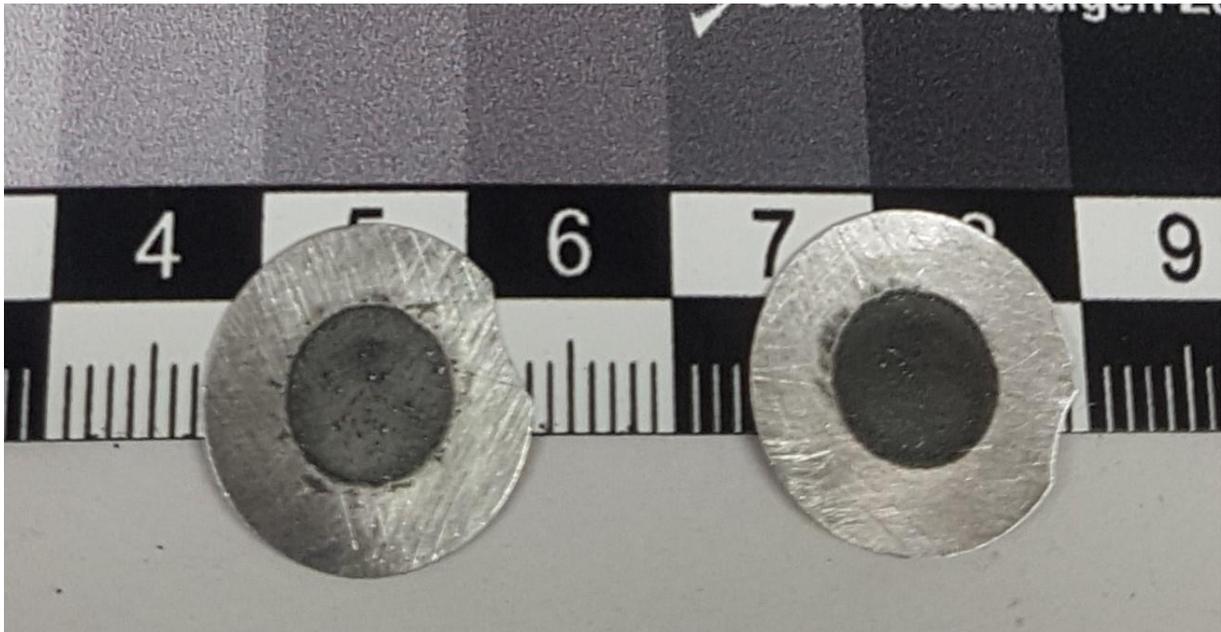


Abbildung 22: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #2 (60 mA, 30 min) und #3 (80 mA, 30 min).

Aus der geringeren Auflagefläche des Elektrolyten in der selbstgedruckten Elektrolysezelle erfolgte eine geringere zu verwendende Stromstärke, um eine glatte und gleichmäßig gefärbte Schicht zu erhalten. Die Abscheidungsgeschwindigkeit sank, doch auch mit geringerer Auflagefläche des Elektrolyten war eine erfolgreiche Abscheidung möglich.

3.4.8 Zusammenfassung der Rheniumabscheidung

Insgesamt kann die Abscheidung von Rhenium auf verschiedene Trägermaterialien als erfolgreich zusammengefasst werden.

Auf Kupfer konnten metallisch erscheinende Schichten mit einer gleichmäßigen Färbung abgeschieden werden. Mit Kupfer als Trägermaterial kam es nicht zur Bildung von Rheniumdioxid. Eine Trennung der beiden Metalle und somit eine freistehende Schicht konnte nicht erzielt werden.

Für die Abscheidung auf PLA-Folien wurde die höchste Stromstärke verwendet. Die Abscheidung konnte erfolgreich durchgeführt werden, doch eine Trennung des Rheniums vom PLA war nicht möglich.

Auf Aluminium konnte ebenfalls erfolgreich Rhenium abgeschieden werden. Die Trennung der beiden Metalle war erfolgreich und eine freistehende Rheniumschicht wurde erhalten.

Für die Abscheidungsversuche von Technetium wurden Kupfer- und Aluminiumfolien als Kathodenmaterial verwendet. Die bisherigen Versuche haben mit Kupfer als Kathodenmaterial gezeigt, dass keine Trennung erzielt werden konnte. Doch eine freistehende Schicht wird nicht

für alle Anwendungsbereiche benötigt. Kernreaktionen mit einem Target bestehend aus Technetium, welches auf Kupfer abgeschieden wurde, könnten durchgeführt werden. Dafür könnte das Technetium aus bereits bestehenden Lösungen recycelt werden. Auch katalytische Versuche und weitere Grundlagenforschung wären möglich.

Mit Aluminium als Trägermaterial der Technetiumschicht wäre es möglich die beiden Metalle zu trennen und eine freistehende Schicht zu erhalten.

3.5.1 Abscheidung von Technetium

Nachdem die Abscheidungen des Rheniums auf Kupfer und Aluminium optimiert und die erste freistehende Rheniumschicht dargestellt werden konnte, wurden Versuche zur Abscheidung von Technetium durchgeführt. Es wurde eine Lösung aus 50 ml H₂O, 6,2 g (NH₄)₂SO₄, 280 µl H₂SO₄ und ca. 1 ml NH₄TcO₄-Lösung angesetzt. Diese wurde analog zu der Lösung der Rheniumabscheidung erstellt. Die verwendete Technetiumlösung enthielt ungefähr 31 mg Technetium pro Milliliter. Die Präparationen der Folien erfolgten identisch zu denen der Rheniumversuche.

3.5.2 Abscheidung von Technetium auf Kupfer

Da sich Kupfer und Technetium optisch unterscheiden sollten, wurden die ersten Abscheidungsversuche auf Kupfer durchgeführt. Bereits geringe Mengen des abgeschiedenen Metalls sollten so sichtbar werden.

3.5.3 Wahl der Abscheidungsbedingungen

Durch die ersten Versuche in Zelle3 mit der Rheniumlösung, siehe Abschnitt 3.4.7, wurde für den ersten Abscheidungsversuch des Technetiums eine Stromstärke von 60-70 mA bei 3,9 V gewählt. Die Zelle wurde mit ca. 8 ml der angesetzten Technetiumlösung befüllt. Nach einer Dauer von 30 Minuten konnten 0,82 mg eines Technetiumoxides abgeschieden werden. Die Farbe des abgeschiedenen Materials war schwarz (**Abbildung 23**), während Technetium silbrig metallisch erscheint.

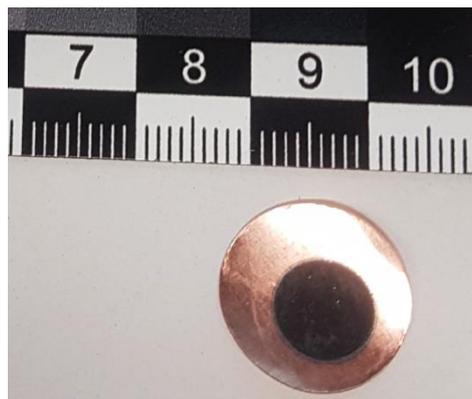


Abbildung 23: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (60-70 mA, 30 min).

Für den nächsten Versuch wurde eine deutlich reduzierte Stromstärke von maximal 10 mA verwendet, da durch eine verringerte Stromstärke kein Technetiumoxid gebildet werden sollte. Es wurde die Lösung des ersten Technetiumversuches verwendet und die Abscheidung erneut nach 30 Minuten abgebrochen. Es konnten 0,09 mg silbernes Technetium abgeschieden werden

(Abbildung 24). Im Vergleich zu den bisher dargestellten Rheniumsichten erfüllte das Technetium die optischen Kriterien und erschien metallisch.

Trotz der geringen Menge des abgeschiedenen Technetiums kann diese Folie möglicherweise als Target für Kernreaktionen genutzt werden.

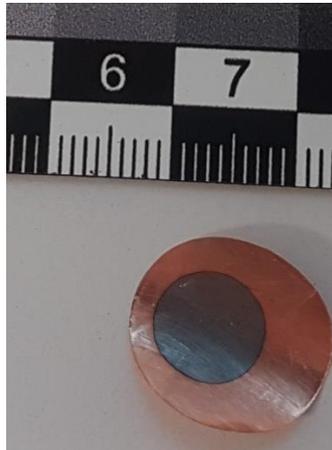


Abbildung 24: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (10 mA, 30 min).

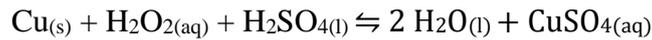
Für die nächsten Versuche wurde Zelle1 verwendet, da die größere Kontaktfläche des Elektrolyten zu einer höheren Amperezahl führen sollte. Die größere Abscheidungsfläche der Zelle sollte zu einer höheren abgeschiedenen Menge Technetium führen. Für das Recycling des Materials wäre dies von Vorteil.

Die bereits ermittelte optimale Stromstärke der Rheniumversuche mit Zelle1 auf Kupfer lag bei 120-130 mA. Da sich in den ersten Versuchen bereits zeigt, dass Technetium im Vergleich zu Rhenium dazu neigt bei hohen Stromstärken schneller als Oxid abgeschieden zu werden, wurde eine Stromstärke von 80-90 mA gewählt. Nach 18 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, da sich die Lösung dunkel färbte und auch die abgeschiedene Schicht schwarz war. Die abgeschiedene Masse lag bei 1,68 mg.

Die Verfärbung der Lösung wurde mit H_2O_2 aufgehoben und ein erneuter Versuch auf Kupfer begonnen.



Nach 30 Minuten zeigte sich eine bläuliche Verfärbung der Lösung und die Kupferfolie wurde durch die oxidative Wirkung des Peroxides aufgelöst. Im Vorfeld wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und es entstand wahrscheinlich Kupfersulfat, welches die Farbigkeit erklären würde.



Um weiterer Bildung des Technetiumoxides entgegenzuwirken, wurde die Stromstärke im darauffolgenden Versuch auf maximal 10 mA herabgesetzt. Innerhalb von 22 Stunden konnten 3,03 mg Technetium aus 9,7 ml der angesetzten Stammlösung in Zelle1 abgeschieden werden. In den letzten 1,5 Stunden des Versuchs wurde erneut eine Verfärbung der Lösung beobachtet.

Eine erneute Verwendung der Lösung sollte klären, ob auch aus einer dunkel verfärbten Lösung Technetium abgeschieden werden kann. Dementsprechend wurde die Lösung des vorherigen Versuchs erneut verwendet. Nach 3,5 Stunden bei einer Stromstärke von maximal 10 mA und einer Spannung von 2,6 Volt, nahm die Masse um 1,53 mg abgeschiedenes Technetium zu. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in **Abbildung 25** dargestellt.

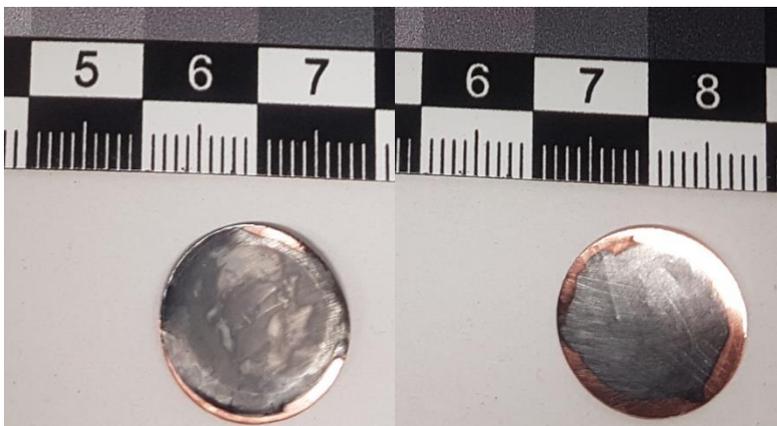


Abbildung 25: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (10 mA Stammlösung links und dunkle TcO₂-Lösung rechts).

Die Abscheidung des Technetiums auf Kupferfolien war erfolgreich. Im Vergleich zum Rhenium wurde eine reduzierte Stromstärke verwendet, um der Bildung von Technetiumdioxid entgegenzuwirken.

3.6.1 Abscheidung von Technetium auf Aluminium

In den vorherigen Versuchen (siehe Abschnitt 3.4.3) wurde gezeigt, dass die Trennung des Rheniums von Aluminium als Kathodenmaterial möglich ist, und es wurde versucht dies auch mit Technetium umzusetzen. Da für die Abscheidung von Rhenium auf Aluminium, im Vergleich zu Kupfer, eine geringere Stromstärke verwendet werden musste, wurden diese Einstellungen auch für die Technetium Abscheidung gewählt. In Zelle3 konnten innerhalb von 30 Minuten 0,16 mg Technetium abgeschieden werden. Die Amperezahl lag bei maximal 10 mA und 4,3 Volt. In einem weiteren Versuch wurde die Stromstärke leicht erhöht, was zu deutlichen Schwankungen zwischen 0-60 mA führte. Außerdem konnte eine schwarze Färbung

des Technetiums festgestellt werden (**Abbildung 26**). Dafür verantwortlich ist die Bildung von TcO_2 .^[15]

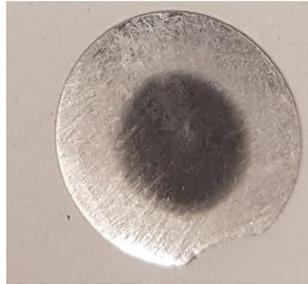


Abbildung 26: Abgeschiedenes Technetium auf Aluminium (10 mA, 30 min).

Eine weitere Abscheidung wurde über einen Zeitraum von 53,5 Stunden durchgeführt. Insgesamt wurde die Zelle während dieser Zeit drei Mal mit neuem Elektrolyten befüllt. Die erste Lösung wurde bereits für vier weitere Abscheidungen benutzt. Da in diesen auch Oxide abgeschieden wurden, konnte nicht festgestellt werden, wieviel Technetium sich zu Beginn in der Lösung befand. Nach 53,5 Stunden lag die abgeschiedene Masse des Technetiums auf Aluminium bei 3,14 mg. Die Stromstärke lag bei maximal 10 mA und die Spannung schwankte über die Dauer der Abscheidung zwischen 1,3 und 4,2 Volt.

Abschließend wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, um zu prüfen, ob das Vorliegen von Technetiumdioxid im Elektrolyten den Abscheidungsprozess beeinflusst. Dafür wurde in Zelle1 eine Spannung von 10 mA und 2,6 V über einen Zeitraum von 4,75 Stunden gewählt. Es konnten 2,51 mg abgeschieden werden, was vermuten lässt, dass Technetiumdioxid innerhalb der Elektrolytlösung keinen entscheidenden Einfluss auf die Abscheidung hat. Auch die optischen Kriterien wurden bei diesem Versuch erfüllt (**Abbildung 27**).



Abbildung 27: Abgeschiedenes Technetium auf Aluminium (10 mA, 4,75 h).

3.6.2 Aktivitätskontrolle mittels LSC

Die im Vorfeld durchgeführten Versuche führten zu einer Abscheidung von Oxiden. Somit war die Menge des vorhandenen Technetiums in der Lösung unbekannt. Durch eine Messung mit Hilfe des Szintillationszählers (LSC), konnte die verbleibende Restaktivität der Lösung und

dadurch die verbleibende Masse des Technetiums in der Lösung bestimmt werden. Hierfür wurden 50 µl der Zelle entnommen und auf 1 ml mit Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden 3 ml Szintillator hinzugegeben und die verbleibende Aktivität gemessen. Nach 310 Minuten Laufzeit der Elektrolyse und vier vorherigen Versuchen, in denen eine unbekannt Menge Technetium beziehungsweise TcO_2 abgeschieden wurde, blieben noch 30% des ursprünglichen Technetiums der Stammlösung in der Elektrolysezelle. Ca. 22 Stunden später waren lediglich 10% des Technetiumgehalts, im Vergleich zur Stammlösung übrig, woraufhin die Lösung gewechselt wurde. Aufgrund einer Verfärbung, erfolgte 24 Stunden später ein weiterer Wechsel der Lösung, was drei Stunden später erneut beobachtet wurde. Die Verfärbung kann durch das Entstehen von Tc(IV) in der Lösung erklärt werden. ^[15]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es Schichten aus Rhenium und Technetium elektrolytisch abzuscheiden. Im Weiteren sollte eine freistehende Schicht erzeugt werden. Dafür musste geeignetes Trägermaterial gefunden, eine glatte metallische Schicht erzeugt und diese anschließend abgetrennt werden. Eine ausreichende Stärke des Metalls wurde benötigt, um die Stabilität des Produkts gewährleisten zu können. Als Trägermaterialien wurden Aluminium, Kupfer und ein leitfähiges PLA gewählt.

Die höchste Abscheidungsrate des Rheniums wurde auf Kupfer festgestellt. Des Weiteren entsprachen die Schichten den optischen Ansprüchen in Bezug auf Glätte und Farbigkeit. Das abgeschiedene Rhenium wies metallische Eigenschaften auf und war größtenteils oxidfrei, was mittels XPS-Messung nachgewiesen wurde. In Bezug auf die Abscheidungen des Rheniums konnte die gesetzten Ziele erreicht werden.

Die Abscheidung von Rhenium auf Aluminium war ebenfalls erfolgreich. Es konnten größtenteils oxidfreie Schichten dargestellt werden. Dies wurde durch eine EDX-Messung bestätigt. Auf Aluminium erfolgte die Abscheidung des Rheniums langsamer, aber eine freistehende Rheniumschicht konnte erhalten werden. Über einen Zeitraum von 102 Stunden und eine Stromstärke von 60 mA wurden 96,00 mg Rhenium abgeschieden und das Aluminium durch das Lösen in 1 molarer Natronlauge entfernt.

Auf selbstgedruckten PLA-Folien konnte ebenfalls Rhenium abgeschieden werden. Die raue Oberfläche und das Aufquellen des Materials bei Löslichkeitsversuchen verhinderten jedoch die Trennung des Rheniums vom Kathodenmaterial. Für zukünftige Versuche wäre es möglich eine durch Hitze und Druck verbesserte Glättung des Materials zu testen. Die glattere Oberfläche könnte eine Trennung des Metalls vom Kunststoff begünstigen. Des Weiteren könnte eine höhere abgeschiedene Masse an Rhenium auf das PLA ein Zerreißen der Schicht verhindern. Da eine Trennung des Rheniums vom PLA nicht möglich war, wurden keine Abscheidungsversuche mit Technetium auf PLA durchgeführt.

Auf Kupfer konnte Technetium erfolgreich abgeschieden werden. Im Vergleich zu Rhenium erfolgte die Abscheidung langsamer und bei einer geringeren Stromstärke. Das abgeschiedene Metall lag glatt und mit einer einheitlichen silbernen Färbung vor. Optisch war die dargestellte Schicht oxidfrei. Kernphysikalische und katalytische Versuche können mit den dargestellten Schichten durchgeführt werden.

Auf Aluminium wurde die höchste Masse, 3,14 mg, an Technetium im Zeitraum von 53,5 Stunden bei maximal 10 mA abgeschieden. Auch mit Aluminium als Kathodenmaterial war es möglich oxidfreie Technetiumschichten zu erhalten. Wie die LSC-Daten zeigen, sinkt die Geschwindigkeit der Abscheidung mit zunehmender abgeschiedener Masse deutlich. Eine höhere Konzentration des Technetiums in der Lösung könnte zu einer höheren abgeschiedenen Masse führen. Da Technetium nicht durch konzentrierte Salzsäure gelöst wird, könnte dies eine Methode darstellen eine Schicht mit ausreichender Stärke als freistehende Schicht zu gewinnen.^[25] Generell sollte es möglich sein eine freistehende Technetiumschicht zu erhalten, wenn im Vorfeld genug Metall auf das Aluminium abgeschieden wurde.

Die Wahl des Kathodenmaterials hat direkten Einfluss auf die Elektrolyse, aber auch auf den Prozess der weiteren Verwendung. Für Versuche an der Oberfläche oder katalytische Prozesse ist eine Abscheidung auf eine Kupferfolie ausreichend. Soll eine freistehende Technetiumschicht erzeugt werden, so bietet sich Aluminium als Kathodenmaterial an, da die beiden Metalle voraussichtlich getrennt werden können. Dies geht aus den Versuchen mit Rhenium hervor. Falls die weitere Verwendung eine Abscheidung auf eine nicht metallische Folie erfordert, könnte sich eine Graphitfolie anbieten. Es wurden bereits erfolgsversprechende Versuche innerhalb des Arbeitskreises durchgeführt.

Insgesamt konnte eine erfolgreiche Abscheidung sowohl mit Rhenium als auch mit Technetium durchgeführt werden. Eine freitragende Rheniumschicht konnte durch das Trennen von Rhenium und Aluminium mit Hilfe von Natronlauge erreicht werden.

Die weiteren Verwendungsmöglichkeiten des Technetiums sind vielfältig und können mit der Methode der Elektrolyse erreicht werden. So ist es möglich mit den auf Kupfer abgeschiedenen Mengen Technetium kernphysikalische Versuche durchzuführen. Technetiumreste können aufgearbeitet und recycelt werden, um anschließend beispielsweise katalytische Eigenschaften des Technetiums zu untersuchen. Auch Versuche mit elementarem Technetium der Oxidationsstufe 0 sind möglich.

5. Experimenteller Teil

Die Elektrolyselösung wurde nach der Anleitung von *Voltz* hergestellt.^[11] Dafür wurden 905 mg NH_4ReO_4 und 70,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 960 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden 4.0 ml 96%ige H_2SO_4 hinzugegeben, um einen pH-Wert von 1 einzustellen. Von dieser Lösung wurden jeweils 10 ml pro Elektrolyse verwendet.

Die selbstgedruckten Elektrolysezellen und Folien wurden von einem Drucker der Marke *Ender* angefertigt. Das zur Herstellung der Zellen verwendete PLA, wird unter dem Namen „Fula-Green“ vertrieben. Das Leitfähige PLA zur Herstellung der Folien wird unter „BLACK PLA INGEO 870“ vertrieben.

5.1 Methoden und Geräte

Bei dem verwendeten Szintillationszähler handelt es sich um einen HIDEX SL 300 Kompakt Szintillationszähler. Die Methode dieses Geräts basiert auf der abgegebenen β -Strahlung des zu messenden Radionuklides. Der Szintillator wird angeregt und gibt anschließend Photonen frei, welche von drei Photomultipliern registriert und gezählt werden. Es wurde der Szintillator „Ultima Gold“ der Firma *PerkinElmer* verwendet.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz EDX) beschreibt eine Methode zur Messung der genaueren Elementzusammensetzung einer Probe. Dafür werden die Atome mit Hilfe eines Elektronenstrahls angeregt und setzen daraufhin charakteristische Röntgenstrahlung frei, die eine genaue Bestimmung der Elemente ermöglicht.

Bei der Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz XPS) handelt es sich um eine Methode, durch die Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Oberfläche einer Probe möglich sind. Dafür werden Photoelektronen, durch Röntgenstrahlen aus der Probe gelöst und detektiert. Die Messungen wurden mit dem Modell „Phoibos 100“ der Firma *Specs* durchgeführt.

REM – Das Rasterelektronenmikroskop tastet Oberflächen mit Hilfe eines Elektronenstrahls ab und erzeugt aus den gemessenen Wechselwirkungen eine Abbildung, die über die Auflösung eines auf Licht basierenden Mikroskops hinaus geht. Die Aufnahmen wurden mit einem *Zeiss* Neon-40 System erstellt.

6. Anhang

Tabelle 8: Technetiumabscheidung auf Kupfer

Nummer #	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Spannung [V]	Abgeschiedene Masse [mg]	Zelle
1	30	70	3,9	0,82	3
2	30	<10	4,4	0,09	3
3	18	80-90	3,8-3,9	1,68	1
4	1335	10	2	3,03	1
5	210	10	2,6	1,53	1

Tabelle 9: Rheniumabscheidung auf Kupfer

Nummer #	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Spannung [V]	Abgeschiedene Masse [mg]	Zelle
1	10	30-40	3	0,35	1
2	10	120-130	4	1,09	1
3	10	210	5	0,42	1
4	10	300	6	0,38	1
5	10	150	4,4	0,73	1
6	10	130-140	4,2	1,23	1
7	20	130	4,2	1,76	1
8	30	120-130	4,2	2,5	1
9	40	120	4,4	2,93	1
10	70	120-130	4,3	3,98	1
11	60	140	4,4	3,58	1
12	20	140	4,5	0,62	1
13	50	120-130	4,2	3,23	1
14	30	100	3	1,34	1

Tabelle 10: Rheniumabscheidung auf Aluminium

Nummer #	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Spannung [V]	Abgeschiedene Masse [mg]	Zelle
1	20	140	5,3	1,27	1
2	20	140	6,1	0,31	1
3	20	140	5,3	0,94	1
4	150	120	4,0-5,8	7,18	1
5	20	50	3,5	1,02	1
6	20	120-130	4,9	1,6	1
7	20	300	6,2	1,63	1
8	300	130	4,9	14,81	1

9	345	60	4,5	11,33	1
10	300	60	4,9	8,02	1
11	415	60	5,8	13,7	1
12	6145	60	5,9	96	1
13	30	100	5	2,24	2
14	30	200	7	4,49	2
15	30	300	9,5	5,63	2
16	30	400	10	5,32	2
17	30	400	10	5,63	2
18	30	500	11	4,6	2
19	3210	60	3,8-4,1	51	1
20	135	300	6	5,38	2
21	30	60	4,9	1,09	3
22	30	80	4,9-5,1	1,1	3
23	30	40	3,9	0,76	3
24	30	150	6	2,76	2

Tabelle 11: Technetiumabscheidung auf Aluminium

Nummer #	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Spannung [V]	Abgeschiedene Masse [mg]	Zelle
1	30	<10	4,3	0,16	3
2	3230	<10	1,3-4,2	3,14	3
3	280	<10	2,6	2,51	1

Tabelle 12: Rheniumabscheidung auf PLA

Nummer #	Zeit [min]	Stromstärke [mA]	Spannung [V]	Abgeschiedene Masse [mg]	Zelle
1	20	140	9,1	1,13	1
2	20	140	6,2	1,17	1
3	150	120	6,3	12,5	1
4	20	120	7,4-8,2	0,87	1
5	20	50-60	6,5	0,89	1
6	20	230-380	14,1	2,5	1
7	120	320-410	14,1	9,42	1
8	120	200	17,7	8,51	1
9	480	220	10,2	13,41	1

7. Literaturverzeichnis

- [1] K. Yoshihara, in *Technetium and Rhenium Their Chemistry and Its Applications*, Vol. 176, Springer, **2006**, pp. 17-35.
- [2] V. Peretroukhine, V. Radchenko, A. Kozar, V. Tarasov, I. Toporov, K. Rotmanov, L. Lebedeva, S. Rovny, V. Ershov, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, 7, 1215-1218.
- [3] K. Schwochau, *Technetium- Chemistry and Radiopharmaceutical Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2000**.
- [4] C. Perrier, E. Segrè, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 712-716.
- [5] M. Chotkowski, A. Czerwiński, *Electrochemistry of Technetium*, Springer Nature Switzerland AG, Cham, Switzerland, **2021**.
- [6] E. Amat, J. G. March, F. Grases, *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 1-7; H. Kubicka, *J. Catal.* **1968**, 12, 223-237.
- [7] T. Watanabe, S. D. Reeder, *Nuclear Science and Engineering* **1970**, 41, 188-192.
- [8] OECD / NEA, <https://oecd-nea.org/janisweb/>, **2022**.
- [9] T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Science* **1994**, 263, 1265-1267.
- [10] I. Denden, J. Roques, F. Poineau, P. L. Solari, M. L. Schlegel, G. Blain, M. Fattahi, *Radiochimica Acta* **2017**, 105, 135-140.
- [11] R. E. Voltz, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 128.
- [12] L. Ciorciaro, *JUNGE WISSENSCHAFT 98* **2012**, 18-25.
- [13] G. E. Boyd, *J. Chem. Educ.* **1959**, 36, 3.
- [14] W. D. Box, *Nuclear Applications* **1965**, 1, 155-157.
- [15] V. I. Spitsyn, A. F. Kuzina, A. A. Oblova, M. I. Glinkina, L. I. Stepovaya, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1976**, 30, 561-566.
- [16] J. Eakins, D. Humphries, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 737.
- [17] J. O. Zerbino, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, E. Méndez, M. E. Martins, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 521, 168-174.
- [18] A. Maslennikov, M. Masson, V. Peretroukhine, M. Lecomte, *Radiochimica Acta* **1999**, 84, 53-58.
- [19] L. Astheimer, K. Schwochau, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1131-1134.
- [20] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, L. Cifuentes, *Electrochim. Acta* **2013**, 109, 283-290.
- [21] E. Méndez, M. a. F. Cerdá, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, C. Kremer, M. a. E. Martins, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 263, 119-132.
- [22] B. P. Hahn, R. A. May, K. J. Stevenson, *Langmuir* **2007**, 23, 10837-10845.
- [23] H. Georg Nadler, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [24] L. E. Netherton, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 106.
- [25] M. Pourbaix, *ATLAS OF ELECHTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*, CEBELCOR, Houston, USA, **1966**.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Cyclovoltagrammkurven von 1 mM KReO_4 und 1 mM $\text{KTcO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 50 mV s^{-1} und verschiedenen Scheitelpotentialen. ^[5]	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Elektrolysezellen (Zelle1) im Querschnitt.	10
Abbildung 3: Schematische Darstellung Zelle1.....	10
Abbildung 4: Zelle1 mit verbundenem Netzteil (links).	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung Zelle2.....	11
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle (Zelle2) mit Zwischenebene..	12
Abbildung 7: Schematische Darstellung Zelle3.....	12
Abbildung 8: Abgeschiedene Masse von Rhenium in Abhängigkeit der Stromstärke auf Kupfer [t=10min].....	13
Abbildung 9: Abgeschiedenes Rhenium auf Kupfer #1 (120-130 mA, 10 min).	14
Abbildung 10: Masse von abgeschiedenem Re in Abhängigkeit der Zeit.	14
Abbildung 11: XPS-Messung von Rhenium auf Kupfer. Die Messung wurde von Dr. Selina Olthof an der Universität zu Köln durchgeführt.	15
Abbildung 12: XPS-Messung von Rhenium auf Kupfer. Die Messung wurde von Dr. Selina Olthof an der Universität zu Köln durchgeführt.	16
Abbildung 13: Abgeschiedenes Rhenium auf PLA #3 (370-380 mA, 20 min) und #4 (380 mA, 120 min).	18
Abbildung 14: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #3 (300 mA, 20 min).	20
Abbildung 15: REM-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.	23
Abbildung 16: Aufnahme der freistehenden Rheniumschicht. Vergrößerung auf $200 \mu\text{m}$	23
Abbildung 17: Ausschnitt des mit Hilfe des EDX gemessenen Bereichs. $100 \mu\text{m}$	24
Abbildung 18: EDX-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.	24
Abbildung 19: Quantitative Ergebnisse der EDX-Messung einer freistehenden Rheniumschicht. Die Messung wurde von Ruth Bruker an der Universität zu Köln durchgeführt.	25
Abbildung 20: Abgeschiedene Masse von Rhenium in Abhängigkeit der Stromstärke auf Aluminium [t=30 min] Zelle2.	26
Abbildung 21: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #2 (200 mA,30 min).	27
Abbildung 22: Abgeschiedenes Rhenium auf Aluminium #2 (60 mA,30 min) und #3 (80 mA, 30 min).	29

Abbildung 23: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (60-70 mA,30 min).....	31
Abbildung 24: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (10 mA, 30 min).	32
Abbildung 25: Abgeschiedenes Technetium auf Kupfer (10 mA Stammlösung links und dunkle TcO ₂ -Lösung rechts).....	33
Abbildung 26: Abgeschiedenes Technetium auf Aluminium (10 mA, 30 min).	34
Abbildung 27: Abgeschiedenes Technetium auf Aluminium (10 mA, 4,75 h).	34

Danksagung

Ich bedanke mich bei PD Dr. Erik Strub für die Möglichkeit meine Bachelorarbeit in der Nuklearchemie zu schreiben sowie für das Vertrauen, die Hilfe und die Möglichkeit mein Projekt frei und selbstständig umsetzen zu dürfen.

Außerdem möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis bedanken, der mich freundlich aufgenommen und stets unterstützt hat. Besonders bei Herrn Uwe Otto für hilfreiche Gespräche.

Meiner Familie und Freunden möchte ich, besonders für die mir entgegengebrachte Geduld, danken. Auch meiner besseren Hälfte für die Motivation, die nötig war.