

# Impedanzspektroskopische Untersuchungen an "self assembled monolayers" auf Titan Semesterwork II

**Student Paper**

**Author(s):**

Huber, Christian

**Publication date:**

2000

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004312440>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# Impedanzspektroskopische Untersuchungen an „self assembled monolayers“ auf Titan

---

*Semesterwork II*

SS 2000

*Christian Huber*

Lägernstr. 6  
8037 Zürich  
01 364 17 03  
chhuber@stud.chem.ethz.ch

Student at  
Dep. of Materials  
ETHZ

Supervisors:

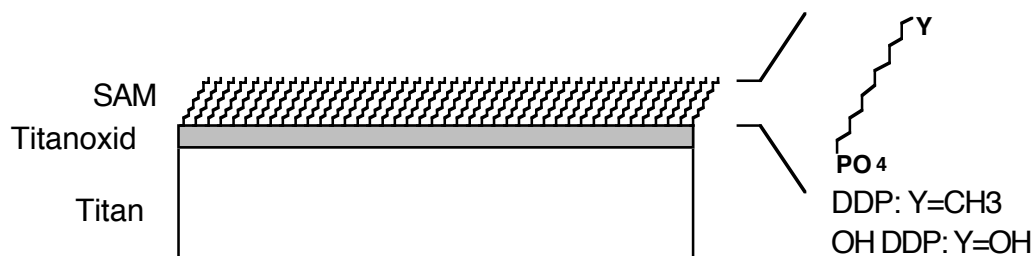
Marcus Textor, LSST ETHZ  
and Bernhard Elsener, IBWK ETHZ

## *Inhaltsverzeichnis*

- Einleitung
  
- Materialien und Methoden
  - Materialien
  - Beschichtung SAM
  - Charakterisierung XPS, CA
  - Impedanzspektroskopie
  - Ersatzschaltbild
  
- Resultate
  1. XPS
  2. CA
  3. Impedanzspektroskopie
  4. Ersatzschaltbild
  5. CA nach Impedanzspektroskopie
  
- Diskussion
  
- Ausblick
  
- Referenzen
  
- Anhang

# 1. Einleitung

Self assembled monolayers (SAMs) (selbstorganisierende Monolagen) liefern eine einfache und flexible Methode der Oberflächenveränderung in Bereichen wie biologische Modelloberflächen, Haftvermittler, Mikroelektronik und, von besonderem Interesse für diese Arbeit, für Korrosionsschutzanwendungen. [1, 2, 3, 4]. Da durch die SAM eine homogene, organische Schicht aufgebaut wird (Figur 1), kann das beschichtete Metall vor korrosiven Angriffen geschützt werden. Voraussetzung für einen auf SAM beruhende Korrosionsschutz ist natürlich eine intakte, möglichst porenfreie Schicht. Dieses Argument erfüllt das SAM, bedingt durch seinen Aufbau auf dem Substrat, auf eine einfache Art und Weise. Die oberflächenaktive Kopfgruppe des SAM – Moleküls chemisorbiert an die Substratoberfläche, was einer Verankerung des Moleküls auf der Oberfläche über eine chemische Bindung gleichkommt. Das in dieser Arbeit verwendete Molekül weist die Kopfgruppe  $\text{PO}_4$  auf. Aufgrund der exothermen Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe und Substrat versuchen die Moleküle jeden zur Verfügung stehenden Bindungsplatz zu besetzen, was die Moleküle so dicht zueinander bringt, dass die Ketten, der zweite Abschnitt des SAM – Moleküls, über van der Waals Wechselwirkung stabilisiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten DDP und OH-DDP weisen beide eine Alkylkette mit 12 Kohlenstoffatomen auf. Die energetisch ideale Position der Ketten ist gegenüber der Oberfläche um ca.  $33^\circ$  geneigt. Der dritte Molekülteil ist die terminale Funktionalität. Im Fall von DDP ist dieser Teil eine Methylgruppe ( $-\text{CH}_3$ ), bei OH-DDP handelt es sich um eine Hydroxylgruppe ( $-\text{OH}$ ).



Figur 1: Schematische Darstellung der SAM auf Titan mit natürlicher Titanoxidschicht.

Wie erwähnt bildet der durch die SAM hervorgerufen Korrosionsschutz ein Hauptbestandteil dieser Arbeit. Diese beinhaltet das Verhalten von self assembled monolayers in der Impedanzspektroskopie [5]. Durch diese Impedanzspektroskopie können einerseits Aussagen über das korrosive Verhalten der Monolayers gemacht werden, andererseits lässt sich den Impedanz- und Phasenspektren ein elektrisches Ersatzschaltbild zuordnen [6, 7]. Somit lässt sich die SAM als eine Kapazität ansehen, welche aufgrund der Schichtdicke und dem Material (Dielektrizitätszahl) berechnet werden kann.

## 2. Materialien und Methoden

### *Materialien*

Das Grundmaterial für die folgenden Untersuchungen und Beschichtungen ist cp Titan (comercial pure Titanium), einseitig poliert von der Firma Straumann AG. Die Titanproben haben einen Durchmesser von 1,6 cm und eine Dicke von ca. 1mm. Alle Proben wurden wie folgt gereinigt [8]:

- Ultraschallreinigung zwei mal in Hexan, in Azeton und in Ethanol (je 10 min bei Raumtemperatur) mit Spülung im jeweiligen Lösungsmittel zwischen jedem Schritt.
- Ultraschallreinigung in ultrapurem Wasser (18.2 MΩcm) bei Raumtemperatur.
- Passivierung in 30 vol% HNO<sub>3</sub> während 1 Stunde.
- Ultraschallreinigung in ultrapurem Wasser.
- Trocknen mit N<sub>2</sub>.
- O<sub>2</sub> Plasmareinigung während 3 min.

Die Reinigung wurde anschliessend mittels XPS getestet.

Nach der Reinigung wurden die Proben in Aluminiumfolie aufbewahrt.

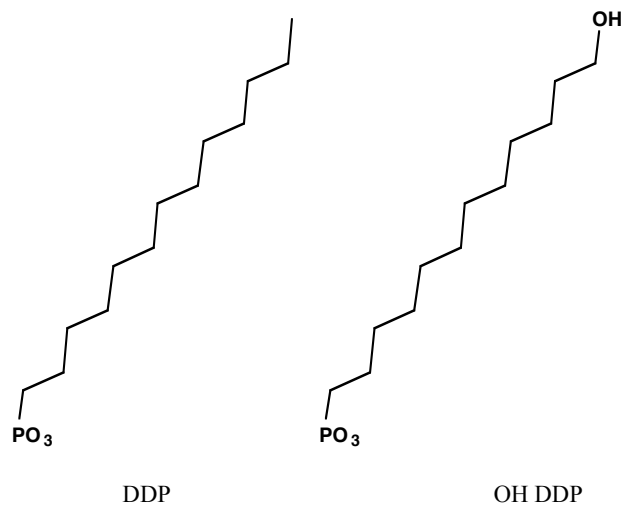
### *Self Assembled Monolayers (SAM) – Beschichtung*

Der Beschichtungsprozess läuft in Glaswaren ab, die zuvor während 1 h in Piranhalösung (1:2 Mischung aus 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gereinigt wurden, gefolgt von einer intensiven Spülung in ultrapurem Wasser [1].

In dieser Arbeit werden zwei SAM Schichten untersucht. Auf der einen Seite das DDP, wie auch das OH DDP, welche sich durch ihre Endungen, einerseits eine  $-CH_3$ , anderseits eine  $-OH$  Endung, unterscheiden (Figur 2).

Die DDP sowie die OH DDP Substanz wurden von TU Dresden synthetisiert. Für die Beschichtung wurde eine 0,5 molare Lösung in ultrapurem Wasser angesetzt und die Ti Proben, nach 15 minütiger Ultraschallreinigung in Propan-2-ol bei Raumtemperatur und  $O_2$  Plasmareinigung während 2 min, für 48 Stunden der Lösung ausgesetzt. Anschliessend wurden die Proben mit ultrapurem Wasser gespült und mit  $N_2$  getrocknet.

Die Titanproben C1 – C4 wurden mit DDP beschichtet, Die Proben C5 – C8 mit OH-DDP. Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Proben in einer Plastikbox bis zur weiteren Untersuchungen aufbewahrt.



*Figur 2: Struktur von DDP und OH-DDP.*

### ***Charakterisierung XPS, CA***

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Analysen wurden mit einem PHI 5700 Spektrometer (Physical Electronics, Eden Prairie, MN) mit einem concentric hemispherical analyzer (CHA) und einer nichtmonochromatischen  $Al K\alpha$  Quelle (200W) aufgenommen. Die Daten wurden nach einer Shirley iterative background subtraction gefittet [2].

Advancing und Receeding Kontaktwinkel (contact angles (CA)) wurden mit H<sub>2</sub>O in Raumtemperatur mit einer automatischen Tropfenformanalysator (Kontaktwinkelmessgerät G2/G40, Krüss GmbH, Hamburg) aufgenommen (20 Volumenpulse von je 0.22 µL mit einer Pulsfrequenz von 1 s) [2]. Die Werte in dieser Arbeit sind Durchschnittswerte von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen auf der selben Probe.

### ***Impedanzspektroskopie***

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde in einer drei Elektroden elektrochemischen Zelle für Plattenproben (Figur 3) mit der Titanprobe als Arbeitselektrode, einer Kalomel – Elektrode in einer Haber-Luggin-Kapillare als Referenzelektrode, sowie einer Gegenelektrode gemessen [7, 9]. Die Spektren wurde über ein IM5d der Firma Zahner mit einem open circuit Potential mit einer Amplitude von 10 mV aufgenommen und im entsprechenden Programm nach dem Bode-Plot gefittet [6].

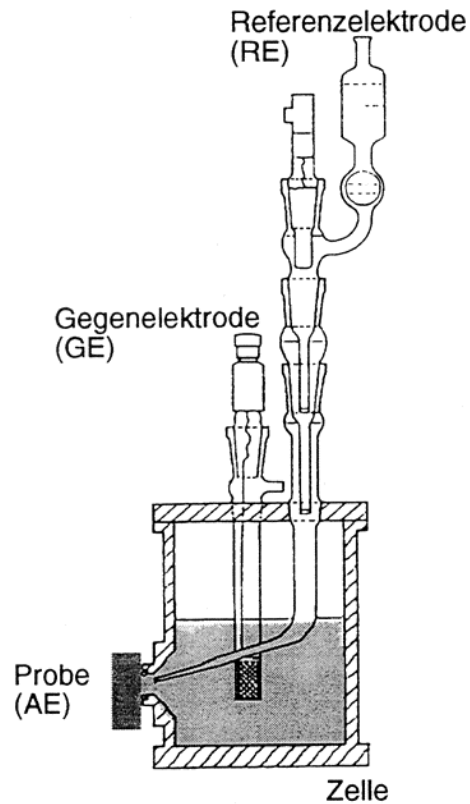
Die Impedanz wurde bei allen Messungen über einen Frequenzbereich von 10<sup>5</sup> bis 10<sup>-3</sup> Hz aufgezeichnet, was einer Messdauer von ca. 5.5 h entspricht. Von jeder Probe wurden 2 – 4 Messungen durchgeführt, während lediglich der Elektrolyt in der Haber-Luggin-Kapillare gewechselt wurde. Die Proben wurden also bis zu drei Tagen dem Elektrolyten ausgesetzt.

Als Elektrolyt diente einerseits 0,1 M Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), andererseits 1 M Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Den Impedanzmessungen in Schwefelsäure ging eine Polarisierung der Proben bei –800 mV voraus.

Nach den jeweiligen Impedanzmessungen wurden die Proben mit Wasser intensiv gespült und anschliessend getrocknet.



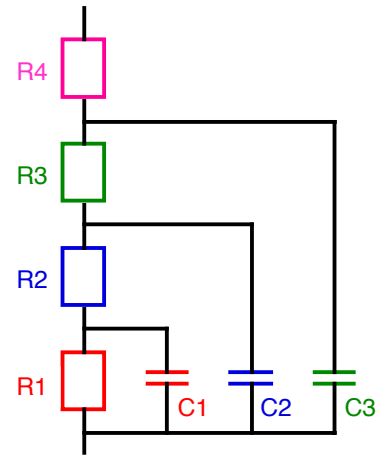
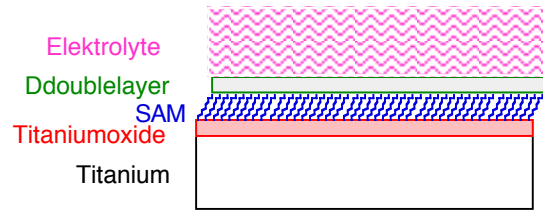
## Elektrochemische Zelle für Plattenproben



Figur 3: Elektrochemische Zelle für die Impedanzspektroskopie.

### ***Ersatzschaltbild***

Um das Impedanzspektrum und das Phasenspektrum zu fitten, wird ein Ersatzschaltbild für das SAM System erstellt. Jeder einzelnen Schicht, also der Titanoxidschicht, der SAM Schicht sowie der Doppelschicht, welche sich in der elektrochemischen Zelle zwischen Probe und Elektrolyt bildet, wird sowohl eine Kapazität wie auch ein Widerstand zugeordnet. Zusätzlich wird ein ohmscher Widerstand für den Elektrolyt in Serie zum restlichen Schaltbild gekoppelt (Figur 4). Den Kapazitäten wird zusätzlich einen Exponenten zugeordnet, welcher allfällige Unebenheiten der Oberfläche, und somit grössere Kondensatorfläche, berücksichtigt.



Figur 4: Ersatzschaltbild für SAM System.

### 3. Resultate

#### *XPS*

Die Proben C1, C5, C9 und C12 wurden mittels XPS untersucht, wobei es sich um Titanproben mit DDP SAM, OH-DDP SAM, Ti mit 2-Propanol gereinigt sowie zusätzlich mit O<sub>2</sub> Plasma gereinigt handelt (Tabelle 1).

Probe	Behandlung	Element [%]
C1	DDP SAM	O 51.7
		C 34.0
		Ti 8.5
		Na 2.9
		P 2.5
C5	OH-DDP SAM	O 52.9
		C 30.7
		Ti 9.6
		Na 3.5
C9	2-Propanol	O 69.9
		Ti 19.2
		C 9.9
C12	O <sub>2</sub> Plasma	O 60.0
		Ti 20.9
		Na 10.2
		C 6.8

*Tabelle 1: Resultate XPS*

#### *Contact Angel (CA)*

Der Kontaktwinkel (H<sub>2</sub>O, Raumtemperatur) wurde an der DDP Probe C2, an der OH-DDP Probe C5, an der 2-Propanol gereinigten Ti Probe C9 sowie an der O<sub>2</sub> Plasma gereinigten Probe C13 gemessen.

Da der Kontaktwinkel der plasmabehandelten Probe C13 weit unter 10° liegt, konnte für diese Probe keine Werte bestimmt werden.

In der Tabelle 2 sind die Werte von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der selben Probe in Durchschnittswerte mit Standartabweichung zusammengefasst.

Probe	Behandlung	CA		
			Advancing	Receding
C2	DDP	Mittelwert	101.7	67.4
		St. Abw.	3.73	6.05
		Anzahl	34	32
C6	OH-DDP	Mittelwert	62.8	13.0
		St. Abw.	4.14	5.48
		Anzahl	76	30
C10	2-Propanol	Mittelwert	8.6	8.9
		St. Abw.	1.93	8.14
		Anzahl	25	27
C13	O2 Plasma		Nicht messbar	

*Tabelle 2: Resultate Kontaktwinkel Messungen (CA).*

### ***Impedanzspektroskopie***

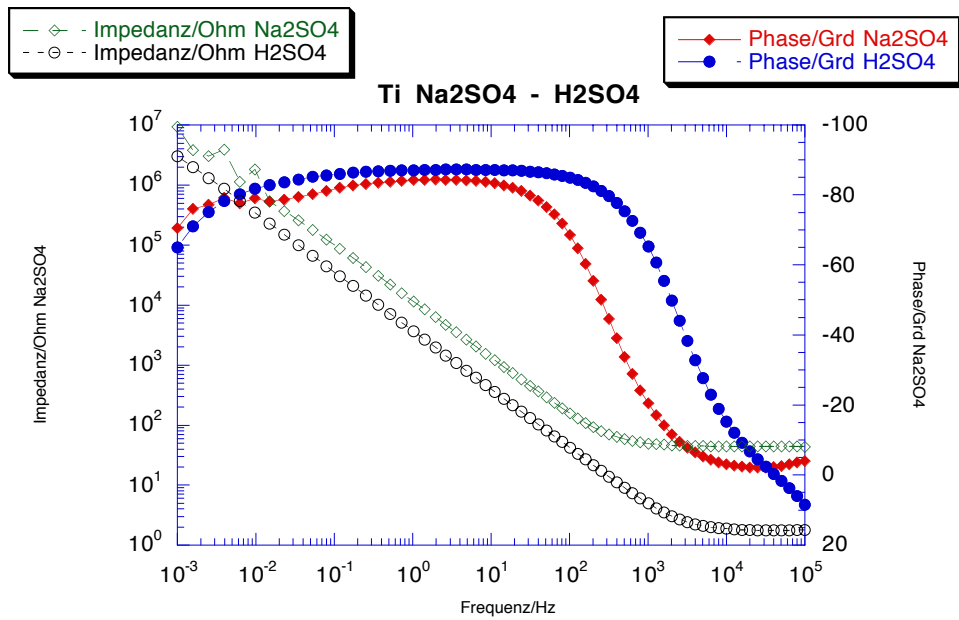
Wenn die Proben dem Elektrolyten ausgesetzt werden und sich das open circuit potential (OCP) eingestellt hat, ist in der Regel keine signifikante Änderung der Spektren über die gemessene Zeitspanne von ca. drei Tagen feststellbar. Ausser bei der OH-DDP Probe in Schwefelsäure ist eine zunehmende Passivierung sichtbar.

Um ein möglichst vollständigen Überblick zu bekommen, wurden von je einer DDP-, OH-DDP- sowie von cp Ti- Probe je in Natriumsulfat wie auch in Schwefelsäure Impedanzspektren aufgenommen (Tabelle 3).

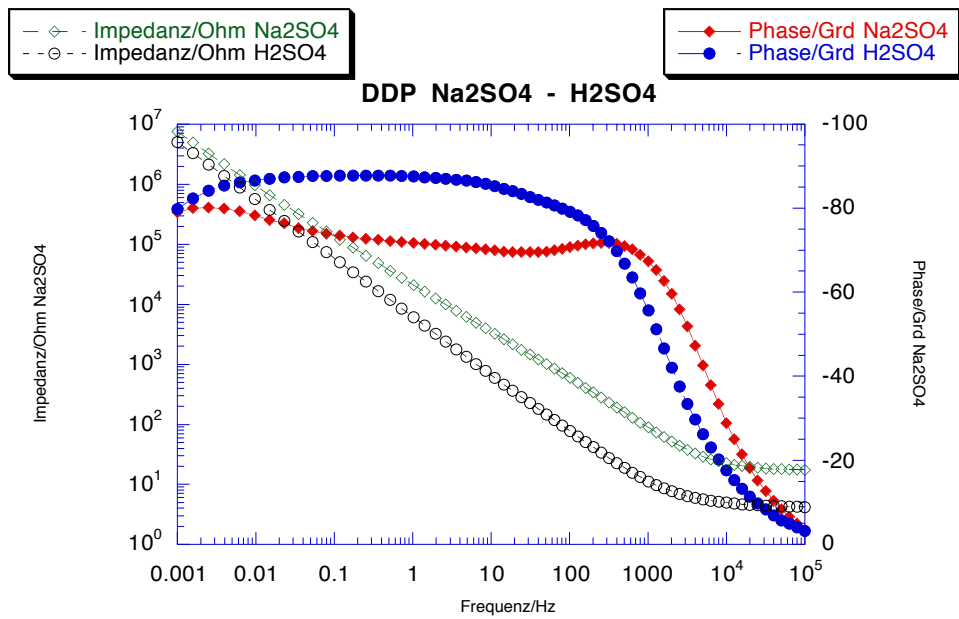
	cp Ti	DDP	OH DDP
Natriumsulfat	C14	C4	C8
	C14-2	C4-2	C8-2
	C14-3		C8-3
			C8-4
Schwefelsäure	C15	C3	C7
	C15-2	C3-1	C7-2
		C3-2	C7-3

*Tabelle 3: Probennummerierung für Impedanzspektroskopie.*

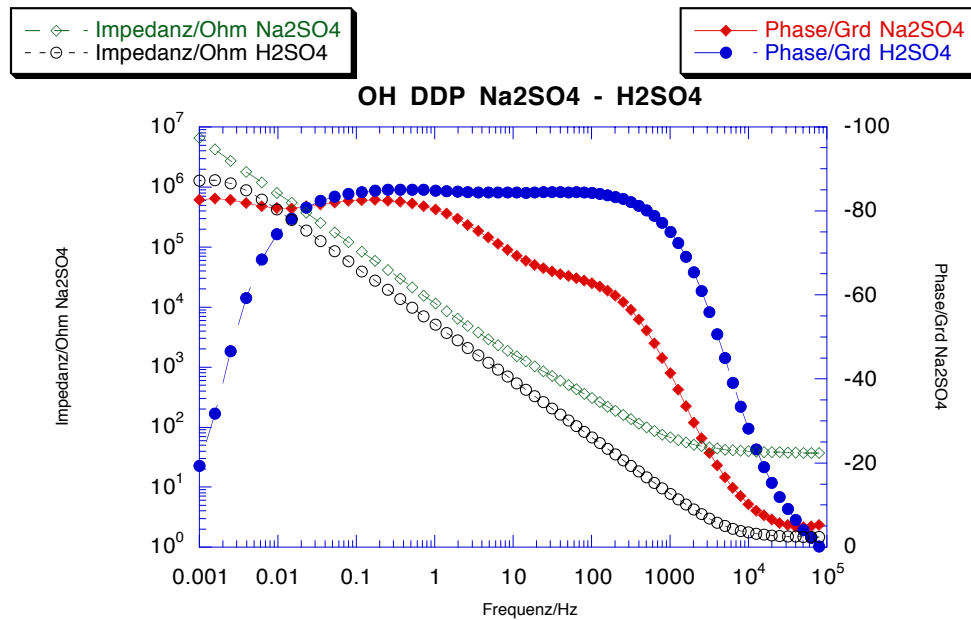
In einer Zusammenstellung von den drei verschiedenen Probentypen DDP, OH-DDP und cp Ti in den beiden Elektrolyten Natriumsulfat und Schwefelsäure (Figur 5a – 5c) sind die unterschiedlichen Auswirkungen des Elektrolyten auf die Proben zu sehen.



Figur 5a: Impedanz und Phase von *cp Ti* in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Figur 5b: Impedanz und Phase von *DDP* in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Figur 5c: Impedanz und Phase von **OH-DDP** in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### ***Ersatzschaltbild***

Die Ergebnisse der Berechnungen zu den Ersatzschaltbildern sind für alle Messungen im Anhang zu finden.

### ***CA nach Impedanzspektroskopie***

Um die Veränderungen der Oberfläche durch die Impedanzspektroskopie zu untersuchen, sind von den untersuchten 6 Proben nochmals die Kontaktwinkel gemessen worden und mit den Werten aus Tabelle 2 verglichen (Tabelle 4).

Probe	Behandlung	CA		
			Advancing	Receding
C2	DDP	Mittelwert	101.7	67.4
		St. Abw.	3.73	6.05
		Anzahl	34	32
C4	DDP Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	74.7	30.6
		St. Abw.	22.7	24.7
		Anzahl	60	60
C3	DDP H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	57.8	11.2
		St. Abw.	3.08	2.48
		Anzahl	50	58
C6	OH-DDP	Mittelwert	62.8	13.0
		St. Abw.	4.14	5.48
		Anzahl	76	30
C8	OH-DDP Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	72.1	19.0
		St. Abw.	1.90	3.10
		Anzahl	60	60
C7	OH-DDP H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	78.2	12.0
		St. Abw.	5.25	2.68
		Anzahl	50	56
C10	cp Ti	Mittelwert	8.6	8.9
		St. Abw.	1.93	8.14
		Anzahl	25	27
C14	cp Ti Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	64.4	11.93
		St. Abw.	3.22	1.76
		Anzahl	57	60
C15	cp Ti H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> EIS	Mittelwert	63.2	17.3
		St. Abw.	3.24	3.32
		Anzahl	80	72

Tabelle 4: Resultate Kontaktwinkel Messungen (CA) vor und nach Impedanzspektroskopie.

## 4. Diskussion

Die Werte des XPS sowie des CA zeigen (Tabelle 1, 2), dass sich eine gute SAM Schicht gebildet hat, was eine wichtige Voraussetzung für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an self assembled monolayers ist.

Bei den Impedanzmessungen zeigen die verschiedenen Messungen an der gleichen Probe in Serie keine Zeitabhängigkeit. Das heisst, wenn sich das Ruhepotential des Systems nach 15 – 30 min eingestellt hat, ist das System stabil und somit ist auch die SAM Schicht gegenüber den verwendeten Elektrolyten stabil.

Die Impedanzmessung von DDP in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zeigt im Phasenshift drei deutliche Maximas, was wiederum zeigt, dass wir ein System mit drei Zeitkonstanten vorfinden. Somit scheint das Model des Ersatzschaltbildes mit drei Kondensatoren ein vernünftiges Model zu sein. Um möglichst alle Daten vergleichen zu können, wurde auch für Messungen mit nur zwei oder weniger sichtbaren Maximas das selbe Model verwendet. Die erhaltenen Werte für die Kapazitäten der SAM Schicht und der Titanoxidschicht konnten durch Berechnungen mit Hilfe der Formel (1) für Plattenkondensatoren verifiziert werden,

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

wobei für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des SAM's ein Wert von 2.1 (Paraffin) und für Titanoxid 86 eingesetzt wurde [16]. Für die Dicke  $d$  wurden Werte von 1 nm (SAM) und 5 nm (Titanoxid) verwendet. Dies ergibt Werte von 2.0  $\mu\text{F}$  für die SAM Schicht, respektive 15.2  $\mu\text{F}$  für die Titanoxidschicht. Somit sind die gefundenen Werte aus dem Ersatzschaltbild zumindest in der selben Grössenordnung wie die theoretisch berechneten Werte. Bei dieser Berechnung ist jedoch auch Vorsicht geboten, da weder die Dielektrizitätskonstante bei der SAM Schicht noch die beiden Dicken der jeweiligen Schichten genaue Werte darstellen.



Die Messungen von Ti in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigen trotz der Polarisierung immer noch ein passives Verhalten, was eigentlich nicht erwartet wurde. In der vorliegenden Umgebung sollte Titan nach einer Polarisierung korrodieren. Dass dies nicht eintraf, ist entweder auf eine zu gering durchgeführten Polarisierung oder einer zu perfekten, natürlichen Oxidschicht zurückzuführen.

Bei den Kontaktwinkelmessungen nach der Impedanzspektroskopie zeichnen sich zum Teil sehr grosse Veränderungen ab. Dies kann im Fall von cp Ti wohl auf die Zunahme der Dicke der Oxidschicht zurückgeführt werden. Diese müsste aber, aufgrund der Zeitunabhängigkeit der Impedanzmessungen bei der Einstellung des Ruhepotentials geschehen sein. Im Falle von DDP SAM und OH-DDP SAM müssten die Veränderungen des Kontaktwinkels auf Veränderungen in der funktionellen Gruppe des SAM Moleküls liegen. Eine naheliegende Methode um dies zu klären wäre eine XPS Messung nach der Impedanzspektroskopie.

	Oxid	SAM	Doppelschicht	Elektrolyt
Ti / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 24 – 757 MΩ		R 2.7 – 3.6MΩ	R 44.5 – 95.6 Ω
	C 2.18 – 3.44 μF		C 9.33 – 9.45 μF	
Ti / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 257 – 310 MΩ		R 5.78 – 7.77 MΩ	R 1.82 – 1.99 Ω
	C 5.33 – 6.88 μF		C 30.9 – 35.1 μF	
DDP / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 569 – 1770 MΩ	R 883 – 1790 KΩ	R 1.69 – 5.62 KΩ	R 17.2 – 18.1 Ω
	C 7.75 – 9.41 μF	C 0.66 – 0.81 μF	C 1.27 – 1.91 μF	
DDP / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 490.4 – 814.5 Ω	R 11.4 – 38.9 MΩ	R 7.58 – 9.09 Ω	R 3.52 – 4.29 Ω
	C 7.41 – 9.37 μF	C 2.25 – 3.48 μF	C 10.5 – 14.8 μF	
OH-DDP / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 1.12 – 2.15 GΩ	R 5.27 – 8.49 KΩ	R 589 – 913 Ω	R 18.8 – 37.4 Ω
	C 3.3 – 4.78 μF	C 1.56 – 2.53 μF	C 2.82 – 3.63 μF	
OH-DDP / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R 375 – 1360 Ω	R 88.6 – 1690 KΩ	R 8.19 – 11.9 Ω	R 1.39 – 1.52 Ω
	C 6.16 – 7.41 μF	C 2.42 – 3.63 μF	C 17.2 – 26.2 μF	
Theorie	C ~15.2 μF	C ~2.0 μF		

*Tabelle 5: Zusammenstellung der Ersatzschaltbild – Parameter mit den theoretischen Werten.*

## **5. Ausblick**

Wie in der Diskussion erwähnt, sollten die Proben aus der Impedanzspektroskopie nochmals mittels XPS charakterisiert werden. Somit könnten allfällige Veränderungen in der Oberfläche aufgezeigt werden.

Weiterführende Versuche mit Impedanzspektroskopie von SAM beschichteten Materialien sind sicherlich im Bereich der SAM - Variierung möglich. So ist es zum Beispiel von Interesse, wie sich das Ersatzschaltbild für längere SAM Moleküle ändert. Ebenfalls ist den Elektrolyt eventuell zu variieren, um etwelche Einflüsse des Elektrolyten zu studieren.

In dieser Arbeit bin ich von homogenen, fehlerfreien SAM Schichten ausgegangen. Die Änderungen auf das Ersatzschaltbild, hervorgerufen durch Defekte wie Poren etc. in der SAM Schicht ergäben sicherlich ein kompletteres Modell für das Ersatzschaltbild.

## 6. Referenzen

- [1] D. Brovelli, G. Hähner, L. Ruiz, R. Hofer, G. Kraus, A. Waldner, J. Schlösser, P. Oroszlan, M. Ehrat and N. D. Spencer, „Highly oriented, Self-Assembled Alkanephosphate Monolayers on Tantalum(V) Oxide Surfaces“. *Langmuir* 1999, 15, 4324.
- [2] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldmann, G. Hähner and N. D. Spencer, „Structural Chemistry of Self-Assembled Monolayers of Octadecylphosphoric Acid on Tantalum Oxide Surfaces“. *Langmuir* LA990941T.
- [3] J. G. Van Alsten, „Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization and Utility.“ *Langmuir* 1999, 15 (22), 7605 – 7614.
- [4] Spencer, Textor, Hähner, Morstein, „Funktionelle Oberflächen“. Vorlesungsskript WS 99/00.
- [5] J. Pan, H. Liao, C. Leygraf, D. Thierry, J. Li, „Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast – like cell culture and the influence of an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment“. 1997.
- [6] Gamry Tech Tip, EIS Theory – Primer.
- [7] B. Elsener, „Korrosion und Korrosionsschutz II“. Vorlesungsskript SS 2000.
- [8] Marco Wieland, Dissertation ETH Zürich, 1998.
- [9] J. Pan, D. Thierry and C. Leygraf, „Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application“. *Electrochimica Acta* 1996, 41, 1143.
- [10] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation.

- [11] K. E. Healy and P. Ducheyne, „Passive Dissolution of Titanium in Biological Environments“. *Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material an Biological Issues, ASTM STP 1272*, 1996, 179.
- [12] K. E. Healy and P. Ducheyne, „Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro“. *Biomaterials*, 1992, *Vol 13 No 8*, 553.
- [13] J. Lausmaa, „Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1996, *81*, 343 – 361.
- [14] E. Frydman, H. Cohen, R. Maoz and J. Sagiv, „Monolayer Damage in XPS Measurements As Evaluated by Independent Methods“. *Langmuir* 1997, *13*, 5089 - 5106.
- [15] N. Frey, T. Buchillier, V. D. Lê and S. G. Steinemann, „Properties of Surface Oxides on Titanium and some Titanium Alloys“. *Proc. 7<sup>th</sup> World Conf. on Titanium*, 1992.
- [16] Handbook of Chemistry and Physics. 75<sup>th</sup> Edition, CRC Press.

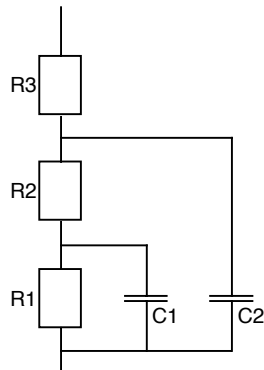
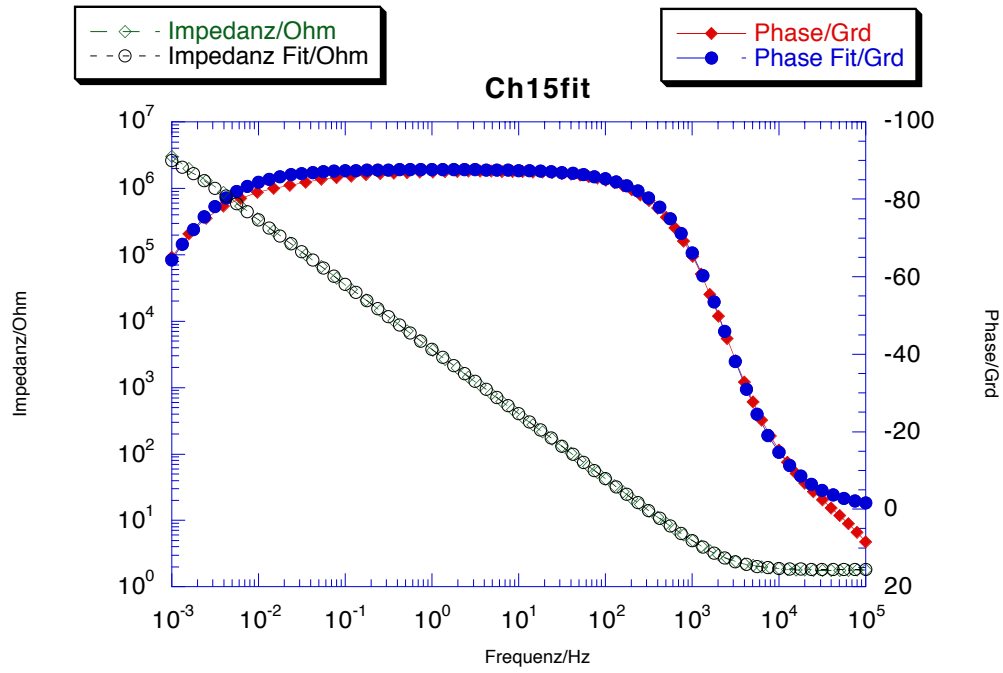
## 7. Anhang

### *Impedanzspektren mit Ersatzschaltbilder*

- cp Ti      $\text{H}_2\text{SO}_4$                       Anhang 1 – 2
- DDP      $\text{H}_2\text{SO}_4$                       Anhang 3 – 5
- OH-DDP  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       Anhang 6 – 8
- Cp Ti      $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       Anhang 9 – 11
- DDP      $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       Anhang 12 – 13
- OH-DDP  $\text{Na}_2\text{SO}_4$                       Anhang 14 – 17

# Titan in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

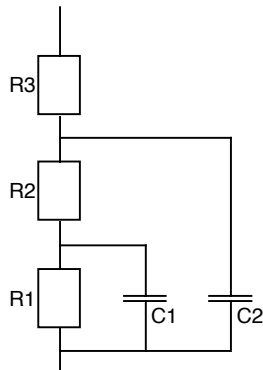
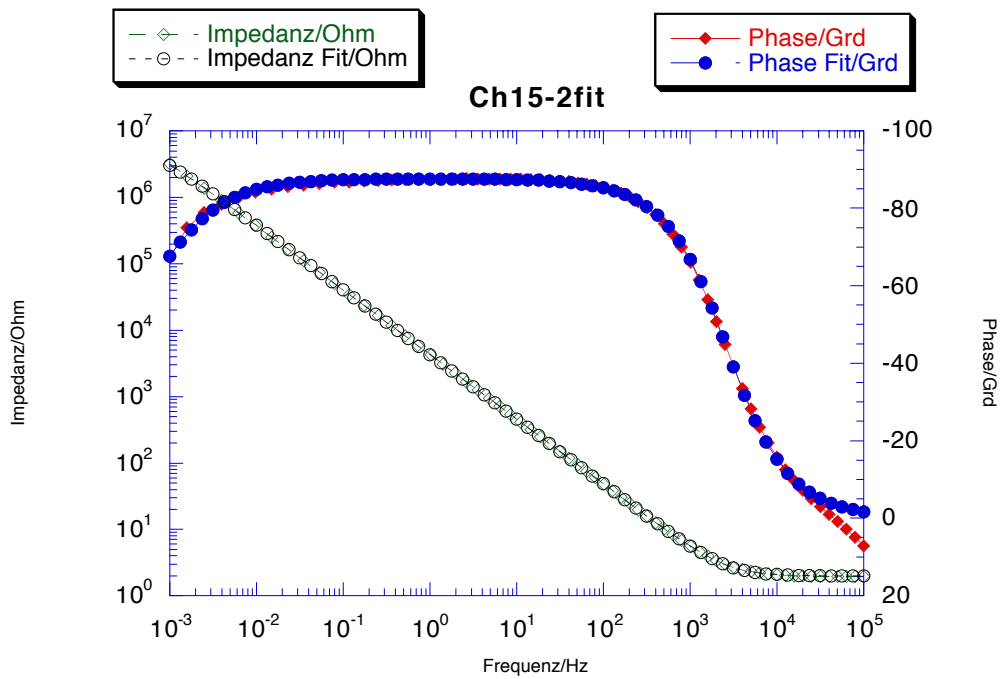
Probe	Titan
Probennummer	C15
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	309.9 MΩ
C1	6.88 μF 0.797
R2	5.78 MΩ
C2	35.1 μF 0.975
R3	1.82 Ω

# Titan in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

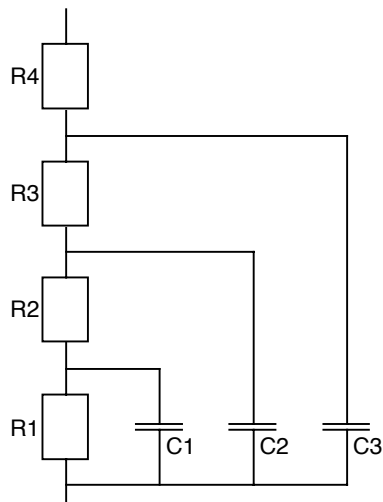
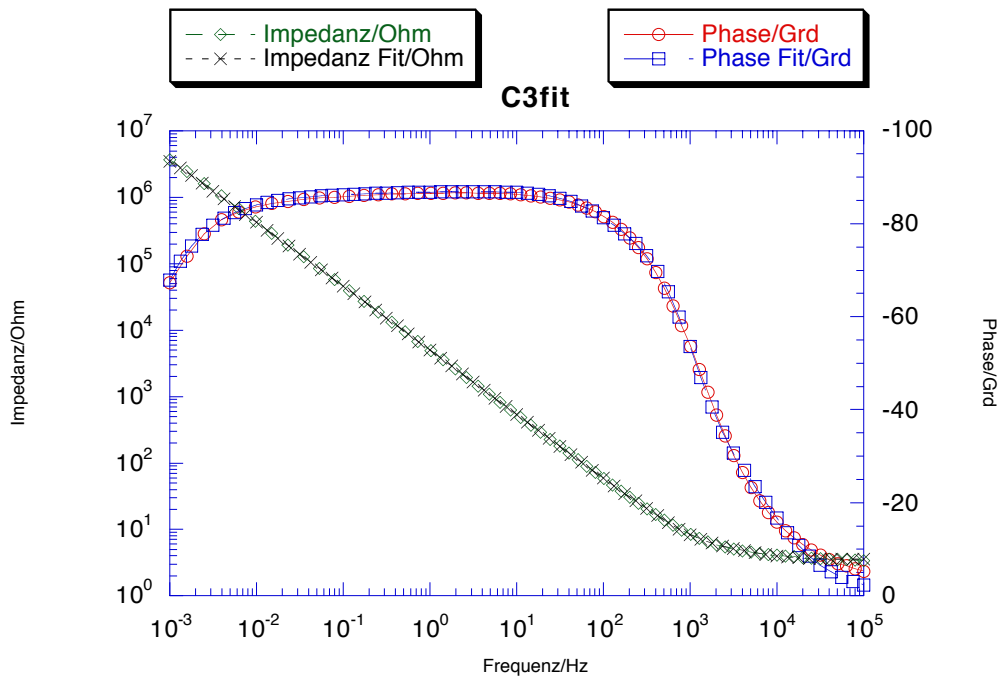
Probe	Titan
Probennummer	C15-2
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	257 MΩ
C1	5.33 μF 0.803
R2	7.77 MΩ
C2	30.9 μF 0.974
R3	1.99 Ω

# Titan + DDP in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Probe	Titan + DDP
Probennummer	C3
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz

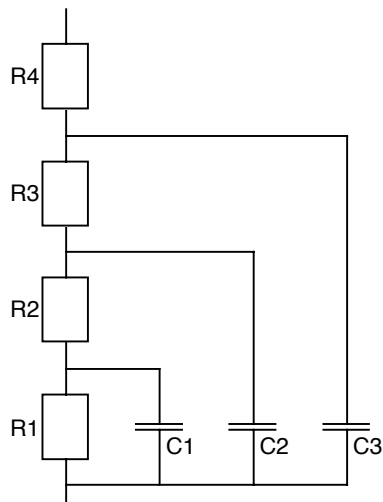
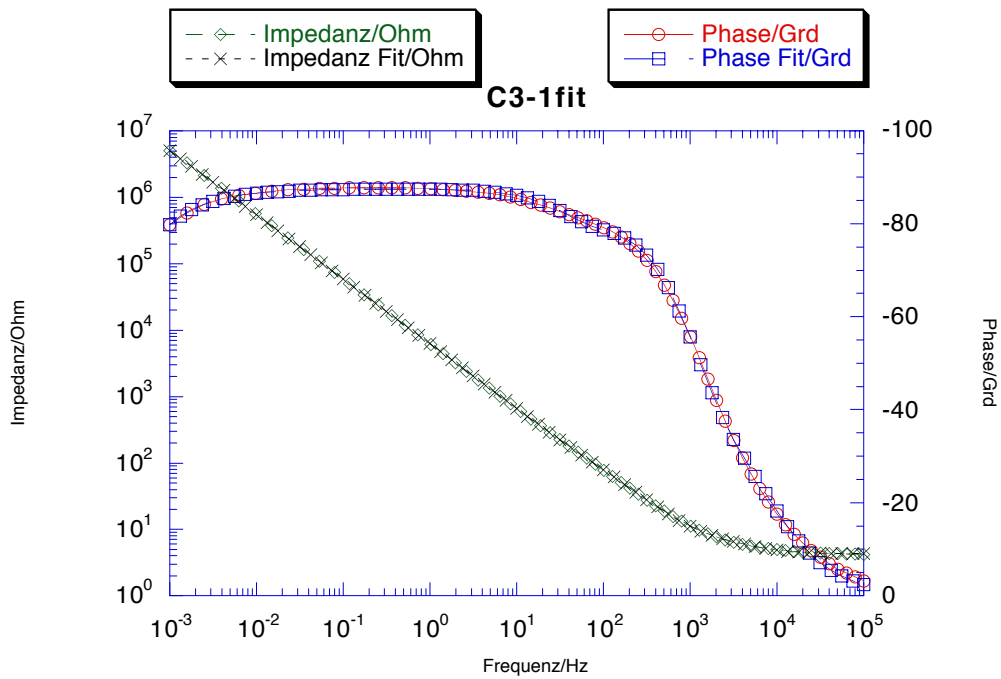


R1	11.44 MΩ
C1	2.25 μF 1.05
R2	490.4 Ω
C2	9.37 μF 1.04
R3	7.58 Ω
C3	14.8 μF 0.967
R4	3.52 Ω



# Titan + DDP in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

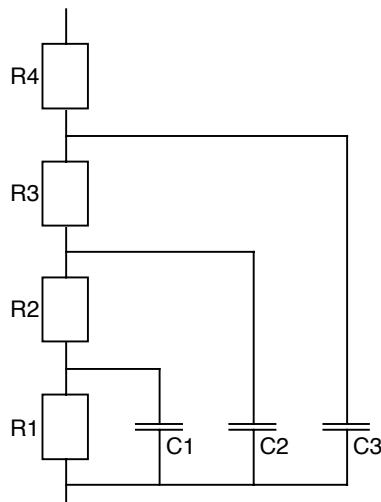
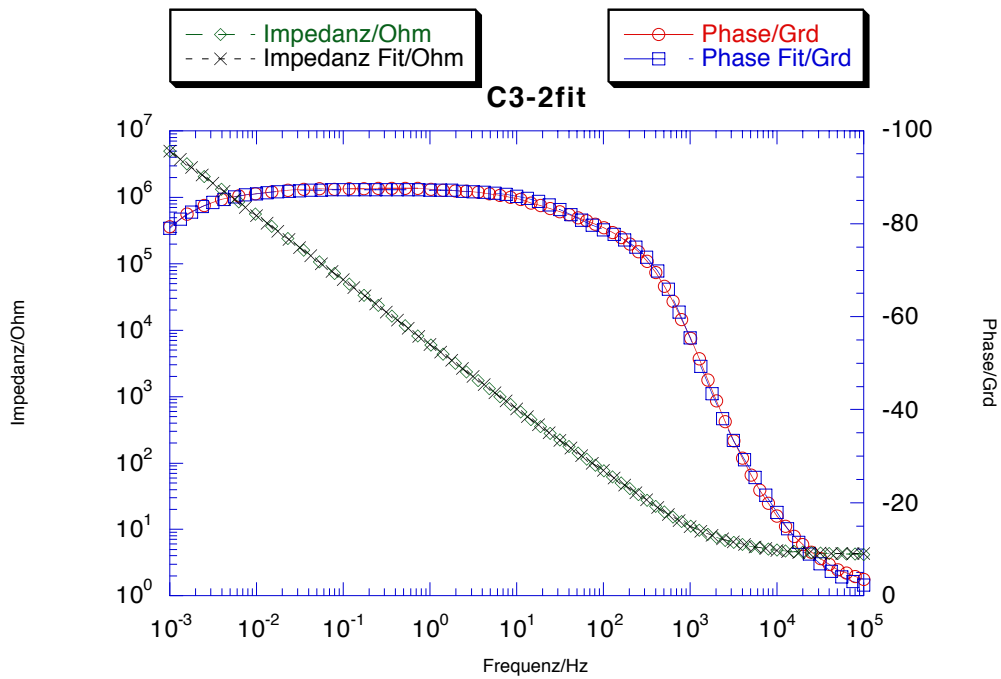
Probe	Titan + DDP
Probennummer	C3-1
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	38.94 MΩ
C1	3.48 μF 1.04
R2	814.5 Ω
C2	7.41 μF 0.973
R3	9.09 Ω
C3	10.5 μF 0.96
R4	4.29 Ω

# Titan + DDP in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Probe	Titan + DDP
Probennummer	C3-2
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz

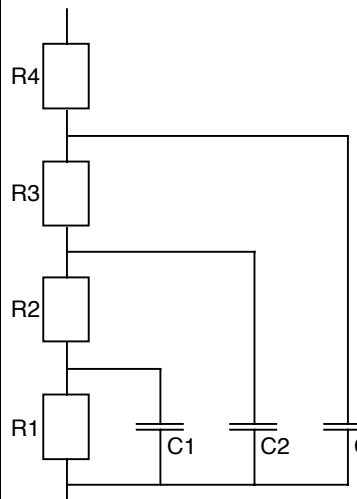
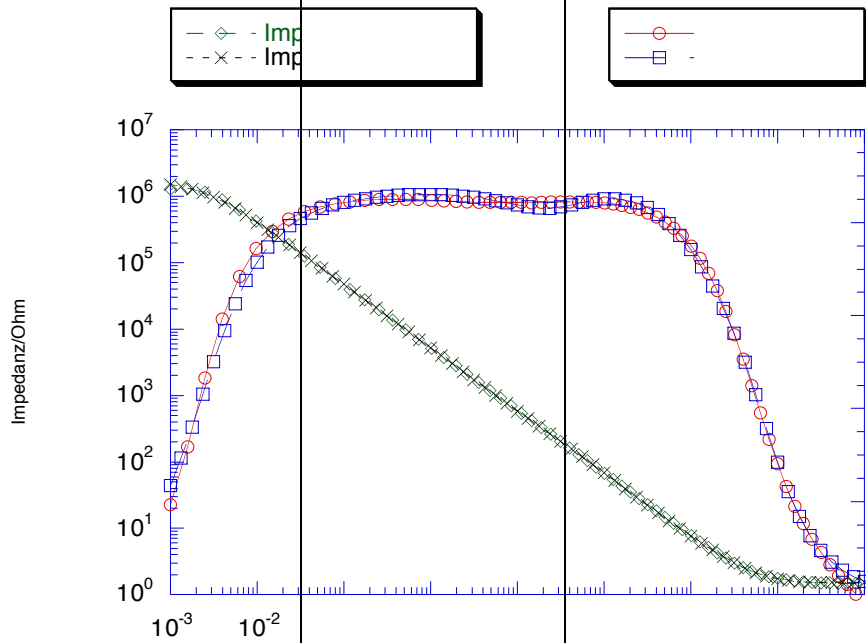


R1	33.74 MΩ
C1	3.1 μF 0.987
R2	595.8 Ω
C2	7.55 μF 0.975
R3	9.02 Ω
C3	10.68 μF 0.965
R4	4.29 Ω

**Titan + OH-DDP** | Titan + OH-DDP

# in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

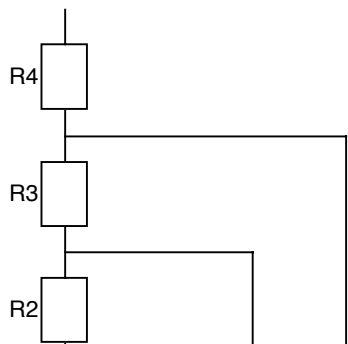
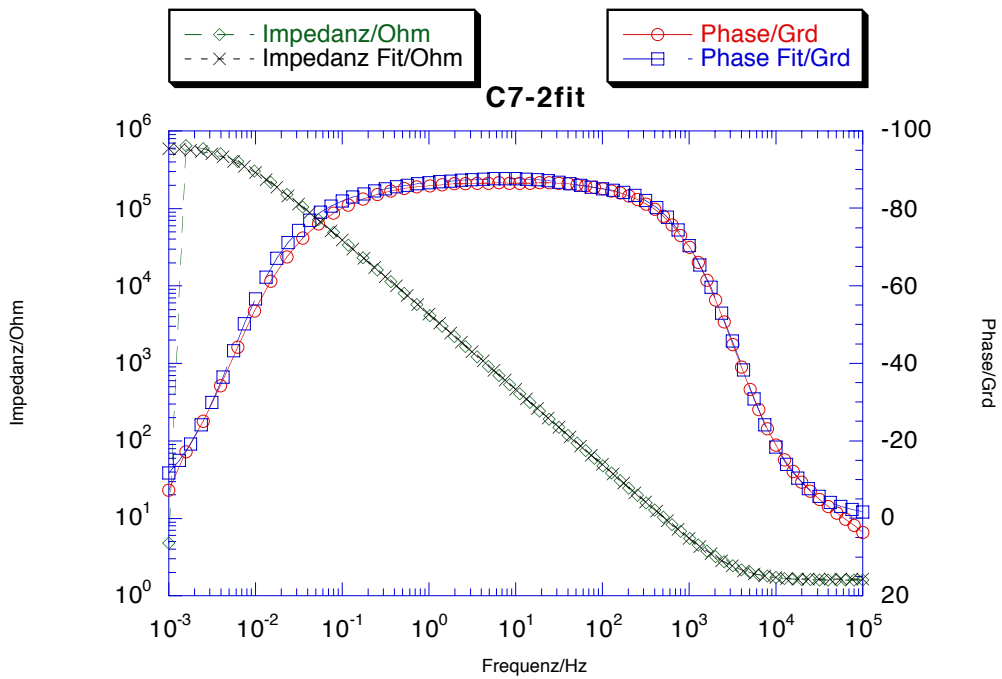
Probe  Titan + OH-  
 DDP   Probennummer   
 C7   Elektrolyt  1M  
 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>   Frequenzbereich  
 h  10<sup>5</sup> – 10<sup>-3</sup> Hz



R1  1.69  
 MΩ   C1  3.63 μF

Phase/Grd

0.915 KΩ	R2	1.36 Ω
0.909 Ω	R3	11.87 Ω
1.04 Ω	R4	1.52 Ω
<b>Titan + OH-DDP in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Probe		
Probennummer		C7-2
Elektrolyt		1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich		10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz

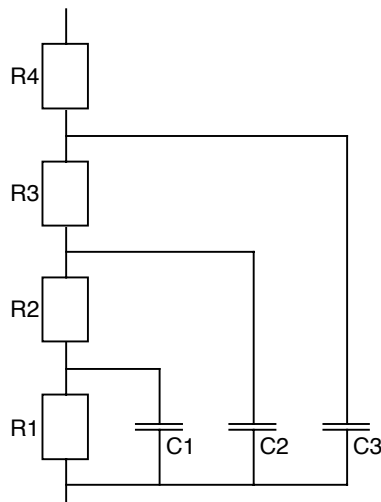
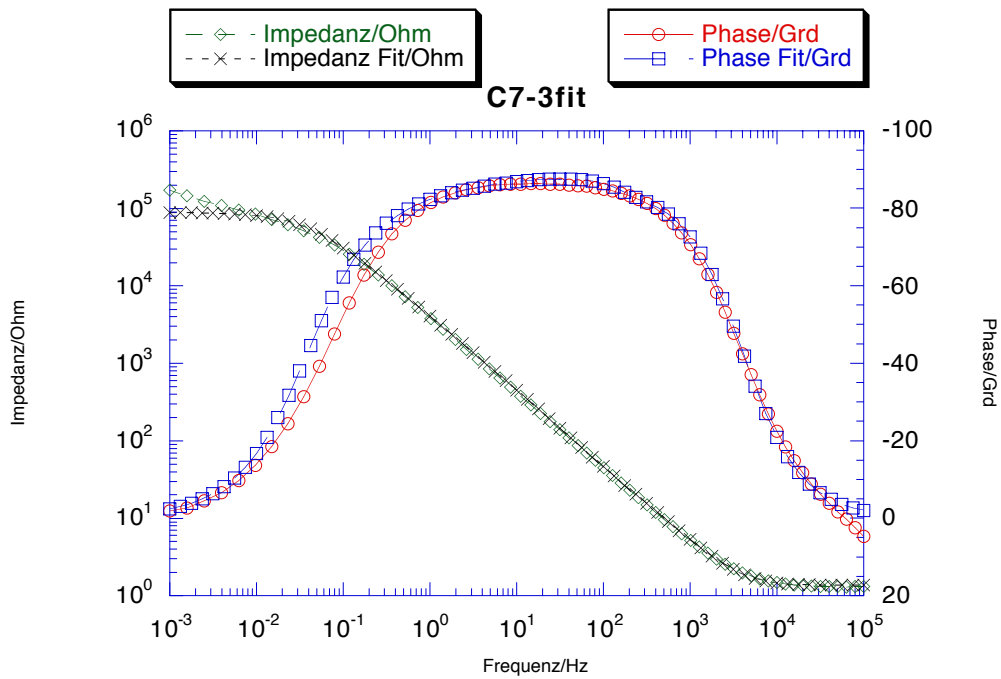


R1	625.3 KΩ
C1	2.49 μF 0.985
R2	751.2 Ω
C2	7.41 μF 0.877
R3	9.66 Ω

C3	25.28 $\mu$ F 1.06
R4	1.65 $\Omega$

# Titan + OH-DDP in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

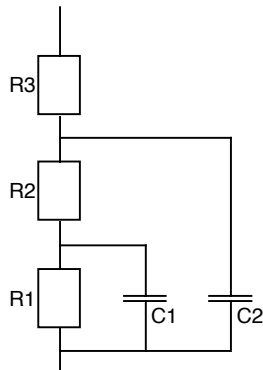
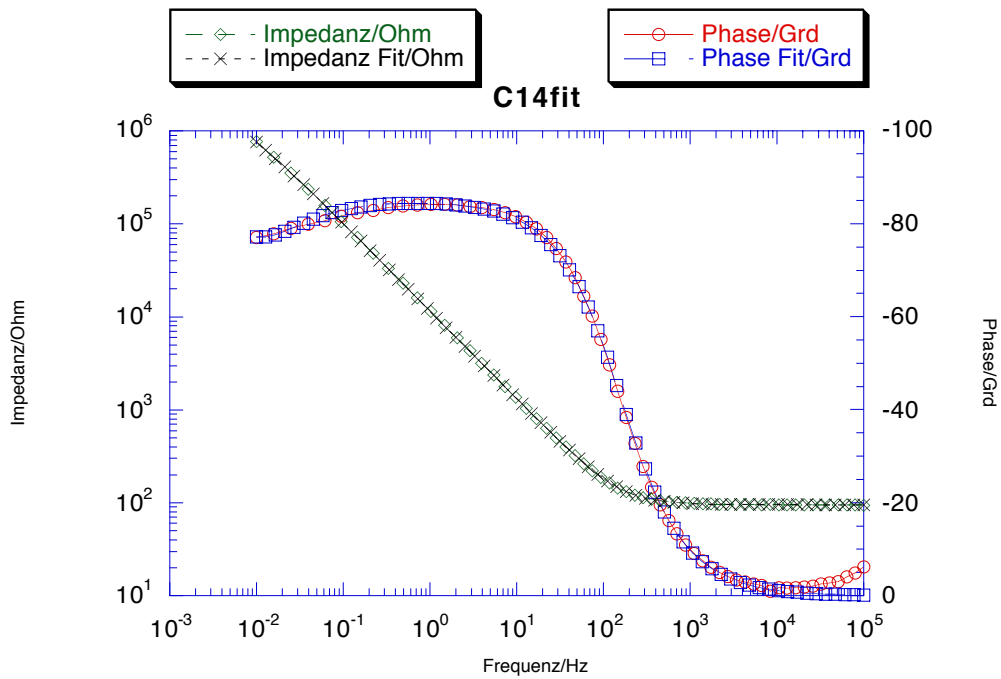
Probe	Titan + OH-DDP
Probennummer	C7-3
Elektrolyt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	88.63 KΩ
C1	2.42 μF 1.198
R2	375.4 Ω
C2	6.72 μF 0.839
R3	8.19 Ω
C3	26.19 μF 1.05
R4	1.39 Ω

# Titan in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

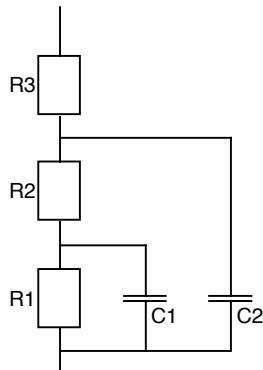
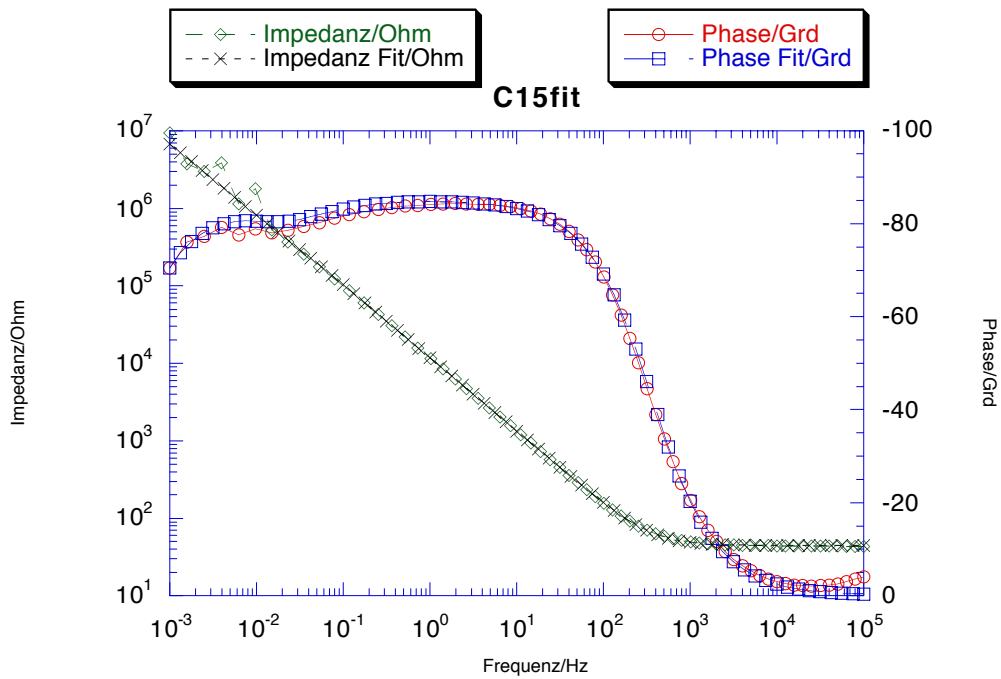
Probe	Titan
Probennummer	C14
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	757.4 MΩ
C1	3.44 μF 0.948
R2	2.70 MΩ
C2	9.45 μF 0.945
R3	95.6 Ω

# Titan in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Probe	Titan
Probennummer	C14-2 (C15)
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz

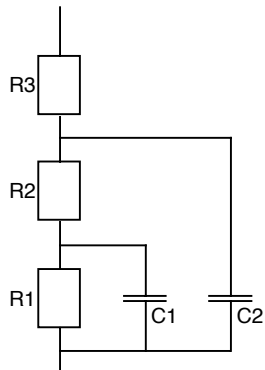
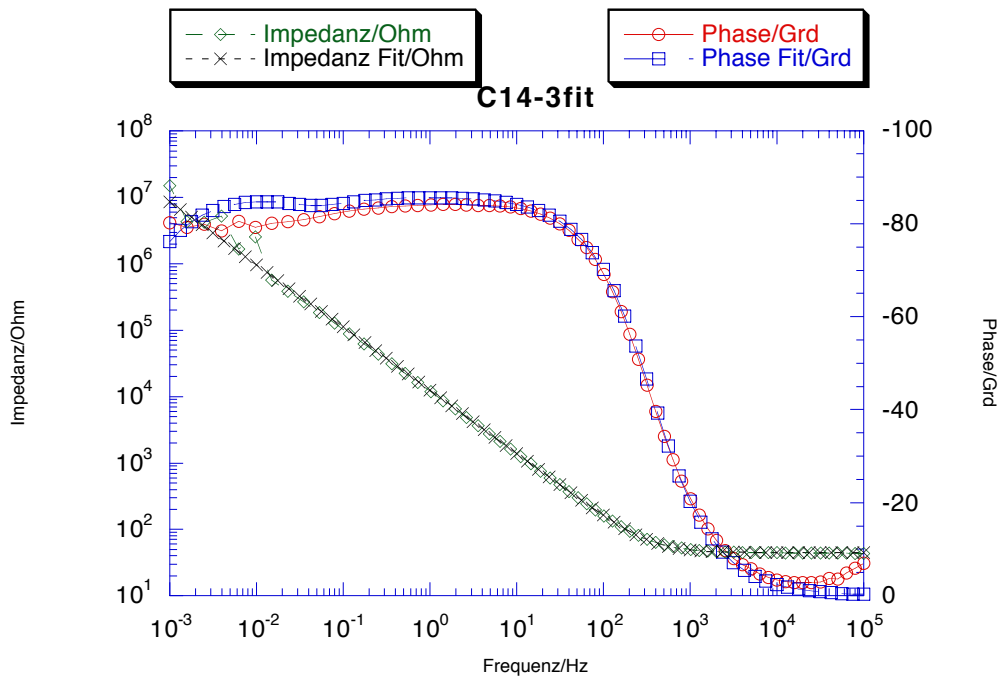


R1	24.01 M $\Omega$
C1	2.33 $\mu$ F 0.969
R2	2.79 M $\Omega$
C2	9.33 $\mu$ F 0.947
R3	44.5 $\Omega$



# Titan in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

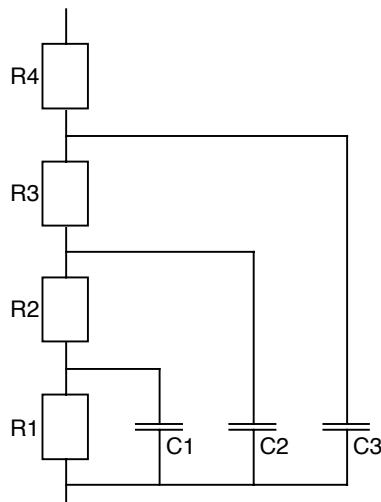
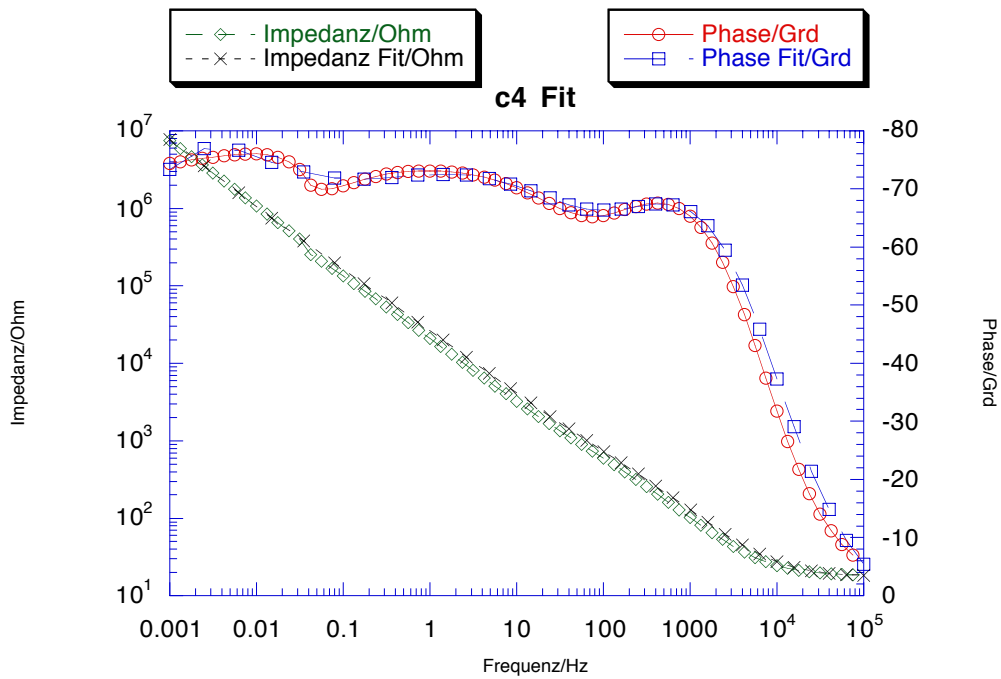
Probe	Titan
Probennummer	C14-3
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	45 MΩ
C1	2.18 μF 1.06
R2	3.60 MΩ
C2	9.33 μF 0.956
R3	44.8 Ω

# Titan + DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

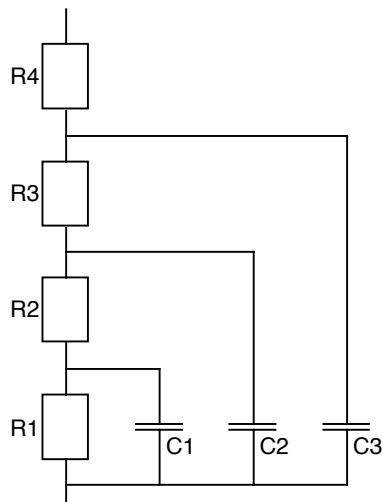
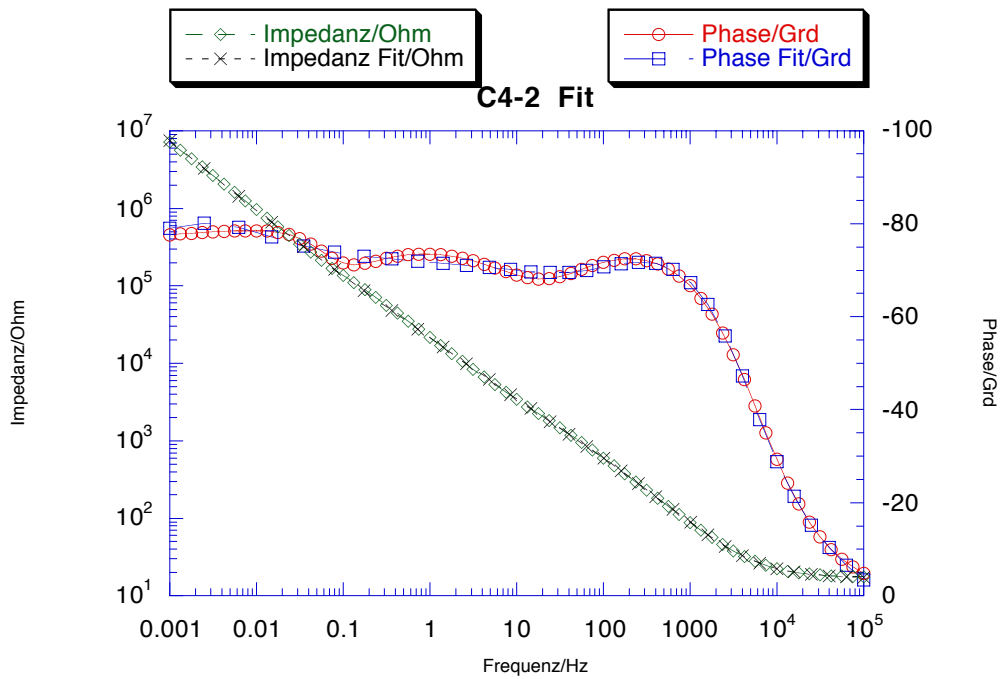
Probe	Titan + DDP
Probennummer	C4
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	569.5 MΩ
C1	9.41 μF 1.162
R2	1.791 MΩ
C2	664.5 nF 0.788
R3	1.69 KΩ
C3	1.27 μF 0.868
R4	18.05 Ω

# Titan + DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

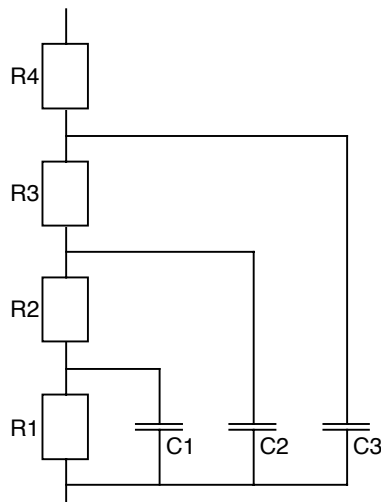
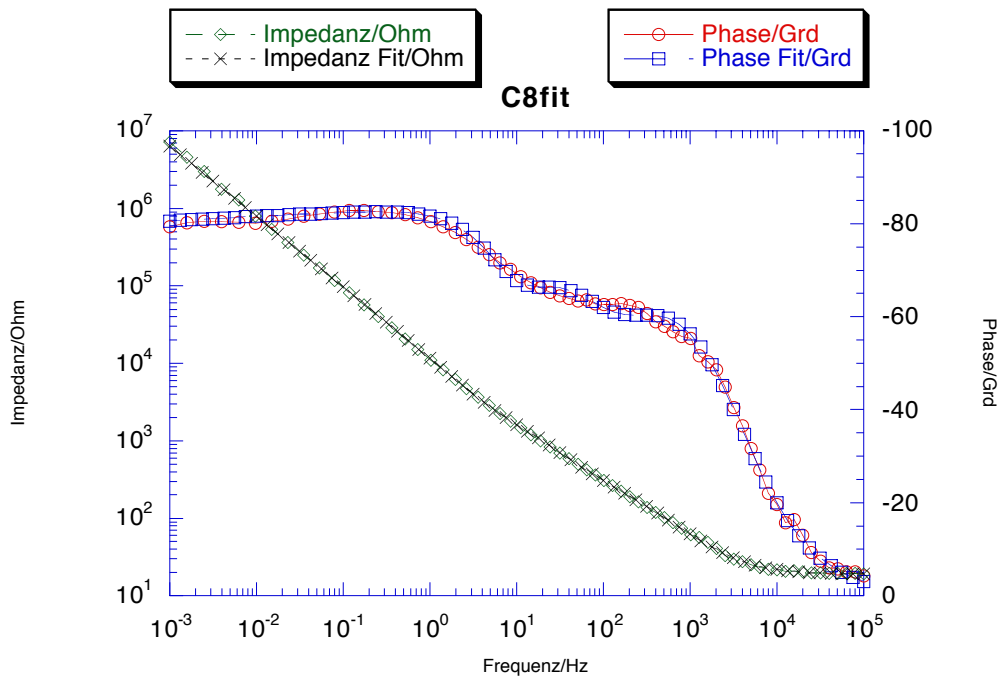
Probe	Titan + DDP
Probennummer	C4-2
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	1.77 GΩ
C1	7.75 μF 1.126
R2	883.2 KΩ
C2	811.5 nF 0.822
R3	5.62 KΩ
C3	1.91 μF 0.871
R4	17.24 Ω

# Titan + OH-DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

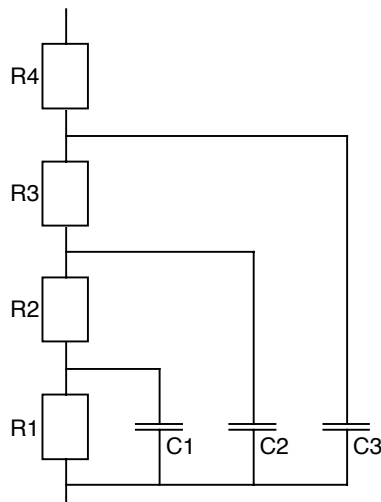
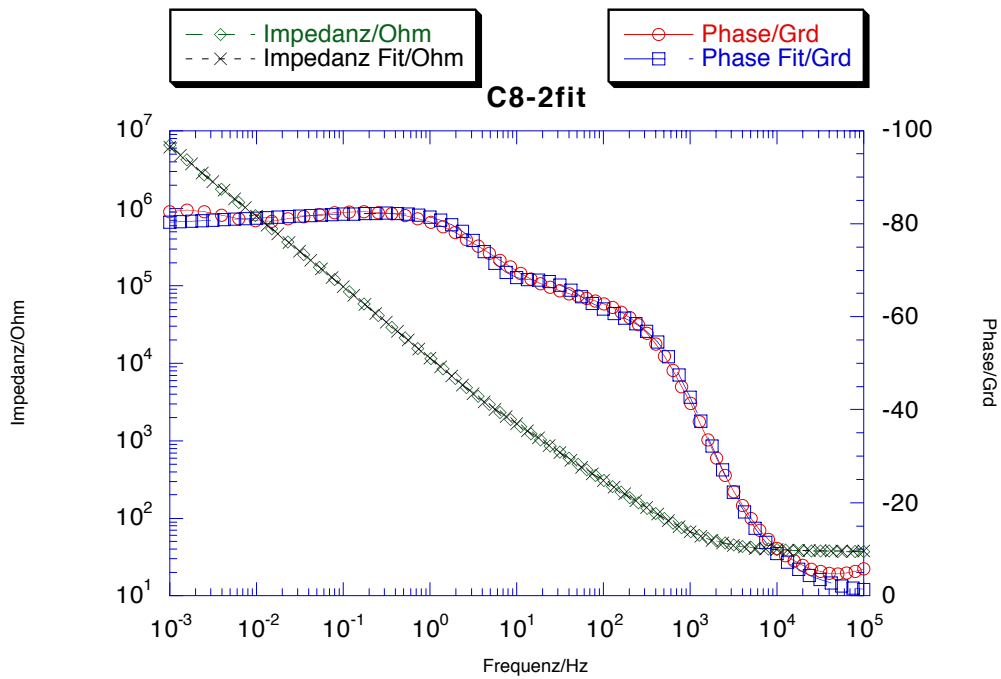
Probe	Titan + OH-DDP
Probennummer	C8
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	1.12 GΩ
C1	4.56 μF 1.06
R2	5.27 KΩ
C2	2.53 μF 0.945
R3	589.8 Ω
C3	2.82 μF 0.867
R4	18.84 Ω

# Titan + OH-DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

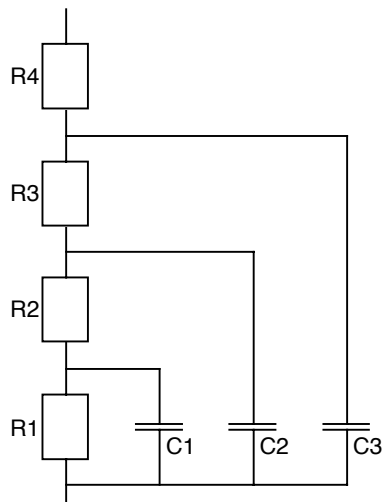
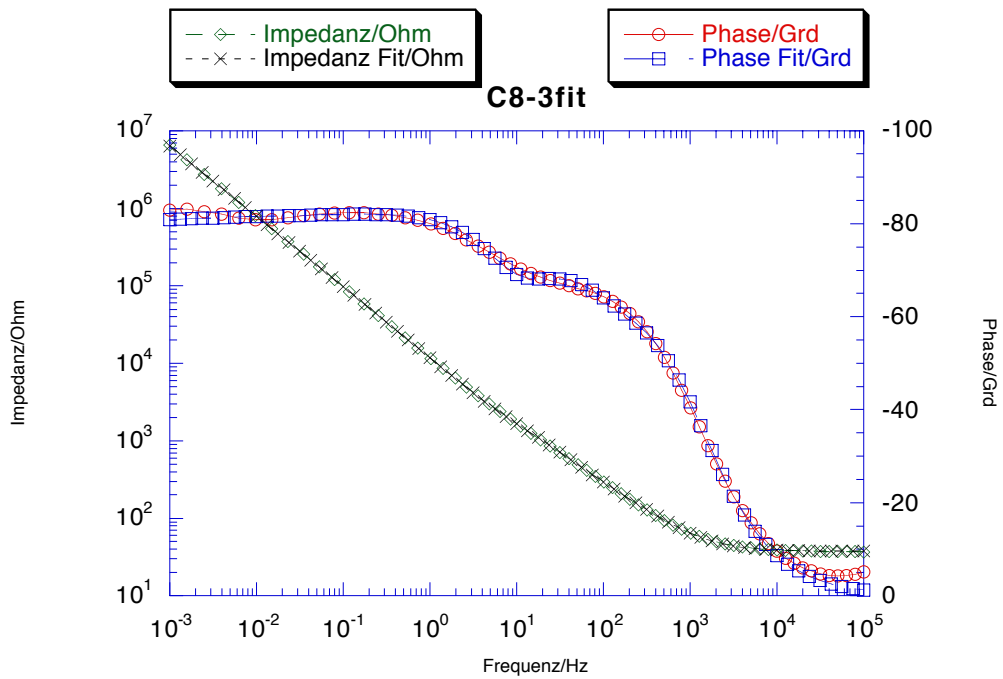
Probe	Titan + OH-DDP
Probennummer	C8-2
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	1.38 GΩ
C1	4.78 μF 1.11
R2	8.49 KΩ
C2	2.18 μF 0.940
R3	913.2 Ω
C3	3.35 μF 0.872
R4	37.62 Ω

# Titan + OH-DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

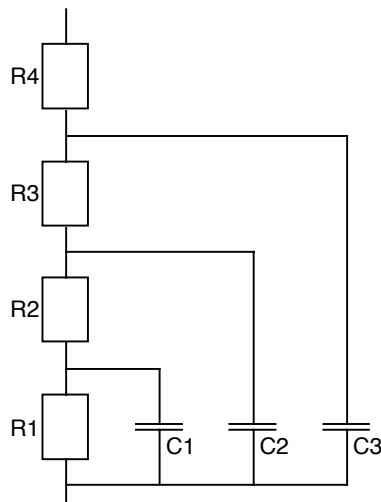
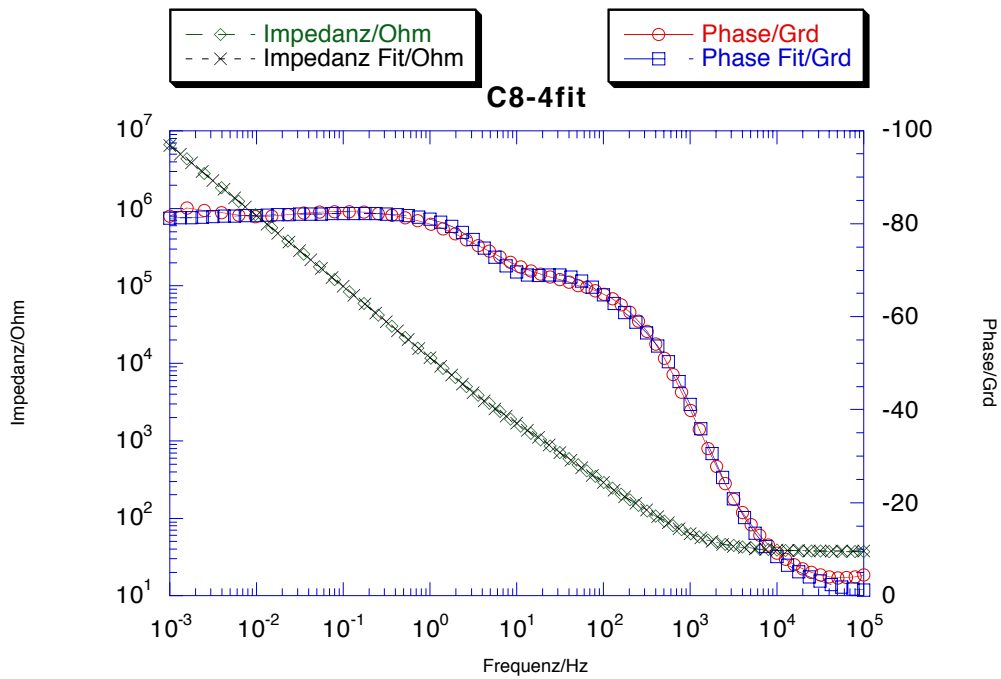
Probe	Titan + OH-DDP
Probennummer	C8-3
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	2.01 GΩ
C1	3.46 μF 1.03
R2	5.59 KΩ
C2	1.61 μF 0.944
R3	754 Ω
C3	3.53 μF 0.877
R4	37.35 Ω

# Titan + OH-DDP in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Probe	Titan + OH-DDP
Probennummer	C8-4
Elektrolyt	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Frequenzbereich	10 <sup>5</sup> – 10 <sup>-3</sup> Hz



R1	2.15 GΩ
C1	3.30 μF 1.02
R2	5.81 KΩ
C2	1.56 μF 0.949
R3	737.9 Ω
C3	3.63 μF 0.881
R4	37.48 Ω

