

27. Osnabrücker Umweltgespräch, 24.-25.06.2008

Vorstellung des DBU-Projektes

**„Galvanische Eisen-Abscheidung
aus ionischen Flüssigkeiten“**

Laufzeit: 01.10.2006 bis 31.01.2008

Reinhard Böck

Inhalt des Vortrages

- 1. Projektteilnehmer**
- 2. Motivation der Eisenabscheidung aus RTIL´s**
- 3. Arbeitsprogramm**
- 4. Fe-Abscheidung aus RTIL´s**
- 5. Charakterisierung der hergestellten Eisenüberzüge**
- 6. Fazit und Ausblick**

Projektpartner

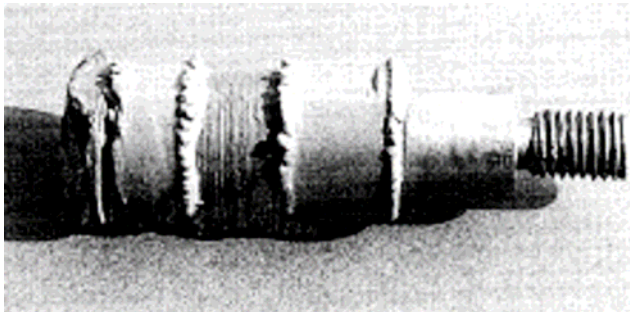
- 1) Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (**fem**), Schwäbisch Gmünd
- 2) Fraunhofer Institut Chemische Technologie (**ICT**), Pfinztal
- 3) Ionic Liquids Technologies GmbH & Co KG (**lolitec**), Denzlingen
- 4) International Plating Technologies GmbH (**IPT**), Stuttgart

Ausgangssituation (wässrige Elektrolytsysteme)

- **Stabilität der Elektrolyte (überwiegend Fe^{2+} -Elektrolyte)**
 - Problem der Fe^{2+} Oxidation zu Fe^{3+} (**Stromausbeute**)
 - $\max . c_{Fe^{3+}} = 0,1 - 3 \text{ g/l}$
- **pH-Wert muss niedrig gehalten werden**
 - oberhalb pH = 5 → **Ausfällung von $Fe(OH)_2$**
 - **Hydrolyseprodukte** → u. U. **Hydroxydeinlagerungen**
 - **Härte steigt, ergibt aber auch sprödere Schichten**
- **aus Fe^{3+} - Elektrolyten ist es schwierig technisch brauchbare Schichten abzuscheiden**
- **Wasserstoffmitabscheidung** → **Gefahr einer Wasserstoffversprödung**

Ausgangssituation (wässrige Elektrolytssysteme)

- nur geringer technischer Einsatz der Eisenelektrolyte
- u. a. als Zwischenschicht auf Gusseisen vor Feuerverzinken
- verstärkter Einsatz war hauptsächlich in Ländern des ehemaligen Ostblocks
- Eisenelektrolyte wurden hier u. a. zum Aufarbeiten von Werkzeugen, Maschinenteilen oder für Galvanoformung verwendet



**TU Chemnitz -
Bolzen einer landwirtschaftlichen Maschine
vor der Nachbearbeitung**

Aus: Zesch, et. al.; Galvanotechnik (10) 87 (1996), S. 3236

- **Erstmalige Machbarkeitsstudie zur Fe-Abscheidung aus RTIL's**
- **Ersatz von umweltbedenklichen Chrom-, Nickel- oder Kobalt- Schichten durch unbedenkliches Eisen**
- **aprotische Eisenabscheidung**
 - keine Wasserstoffmitabscheidung bzw. nur eingeschränkt
- **andere Solvatisierung / Komplexierung der Eisen-Ionen als in wässrigen Systemen**
 - andere Oberflächenmorphologie, Schichteigenschaften

Arbeitsprogramm

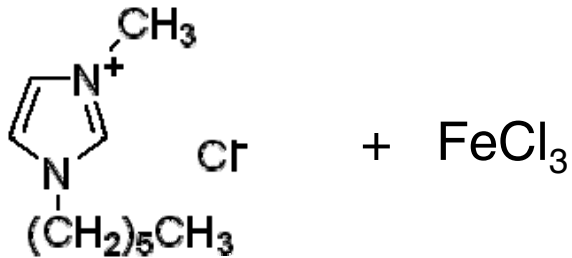
Arbeits-schritte:	Beschreibung	Partner
1	Matrixerstellung, Verständigung über Rahmenbedingungen (in Anlehnung an übliche Prozessparameter in der Galvanotechnik, Abschätzung der Wirtschaftlichkeit)	FEM IOLITEC ICT und IPT
2	Screening der Metallsalze und Matrices (Löslichkeit), Herstellung der Elektrolyte; Ermittlung der Viskosität und der Leitfähigkeit ausgewählter Elektrolyte	IOLITEC FEM
3	Überprüfung literaturbekannter Arbeiten	ICT
4	Screening der Abscheidbarkeit von Eisen; Erste Darstellung von Eisen-Schichten	FEM, ICT
5	Optimierung der Abscheidung unter den Aspekten funktionaler Schichten und Elektrolytstabilität, Festlegung der optimalen Prozessparameter (Stromdichte, Temperatur, Metallgehalt etc.)	FEM
6	Materialcharakterisierung (Struktur, Abscheideraten, maximale Schichtdicke, Korrosionsuntersuchung etc.)	FEM

Ausgewählte RTIL´s für die Fe-Abscheidung

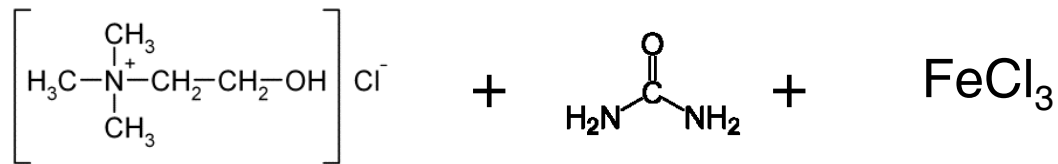
Elektrolyt	Mischungsverhältnis Lewis Azidität / Basizität
EmimCl – Fe (II)Cl ₂ ,	Lewis basisch
BmimCl – Fe (III)Cl ₃	(N=0,5:0,5); neutral - Lewis sauer
Bmim BF ₄ Cl – Fe (II)Cl ₂	Lewis basisch
Bmim BF ₄ Cl – Fe (III)hexacyanoferrat(II)	Lewis basisch
HmimCl – Fe (III)Cl ₃	(N=0,45:0,55 / 0,4:0,6), Lewis sauer
BDMA/Harnstoff (1:2) – Fe (III)Cl ₃	Lewis basisch
Cholinchlorid / Harnstoff (1:2) – Fe (II)Cl ₂	Lewis basisch
Cholinchlorid / Harnstoff (1:2) – Fe (III)Cl ₃	

Ausgewählte Elektrolyte

[Hmim]Cl - FeCl₃ (N=0,45:0,55)



Cholinchlorid - Harnstoff - FeCl₃

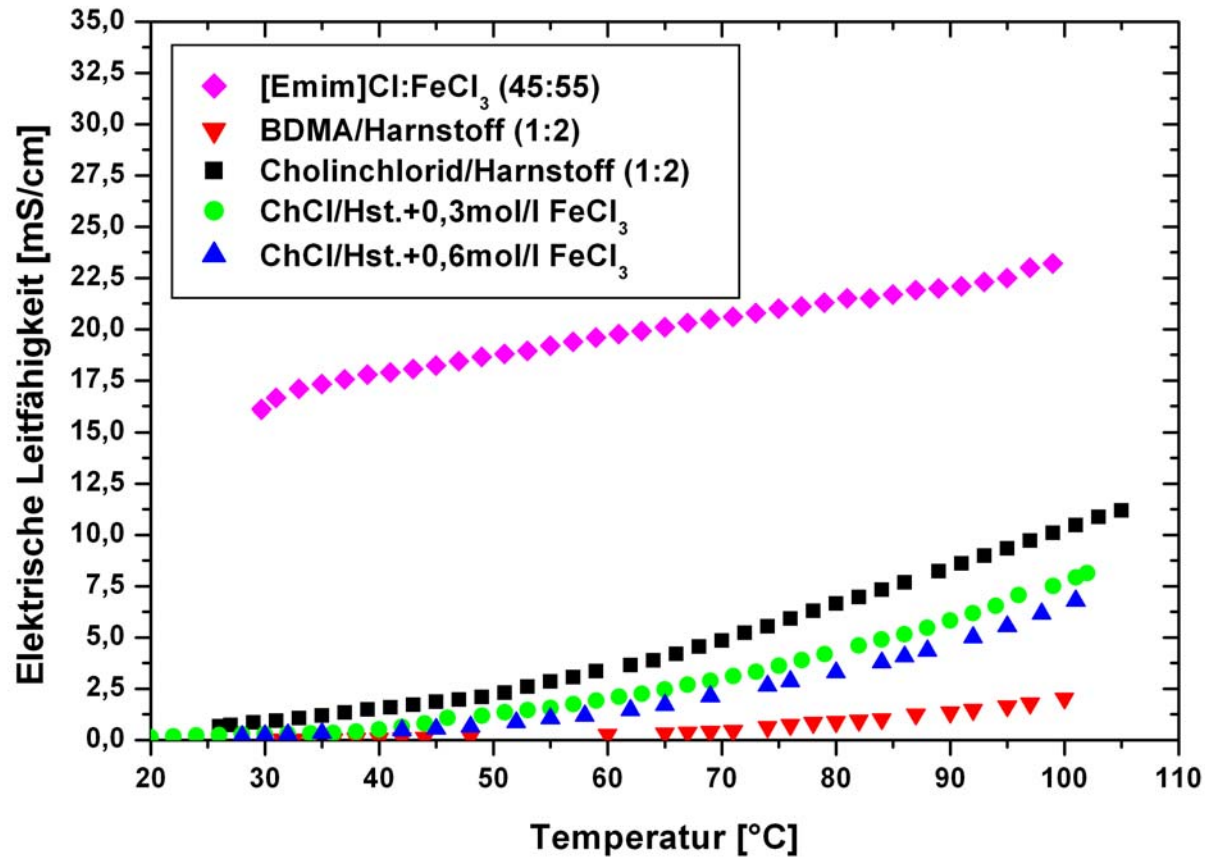


Parameter der elektrochemischen Eisenabscheidung

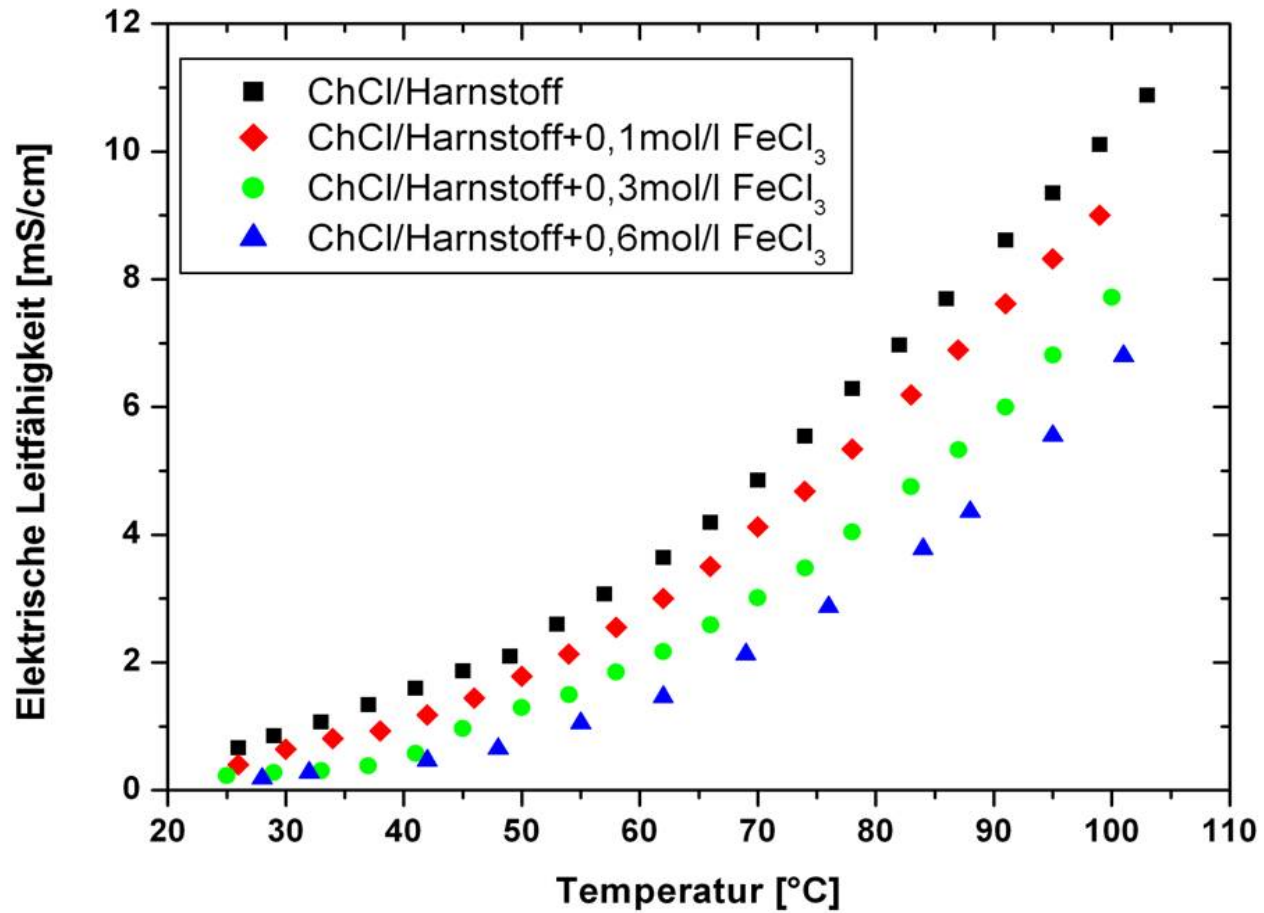
Elektrolyt	Substrat	Anode	Temperatur [°C]	Stromdichte [mA/cm ²]
HmimCl – FeCl ₃ (N=0,45:0,55)	Cu-Stab	Fe	50°C	0,5 – 10 - galvanostatisch - Pulsstrom
ChCl-Harnstoff- - FeCl ₃ - FeCl ₂	Cu-Stab Cu-Blech Ms-Blech	Fe GC	100°C	2,5 – 10 - galvanostatisch - Pulsstrom

Die Versuche zur Metallabscheidung erfolgten jeweils unter normaler Luftatmosphäre.

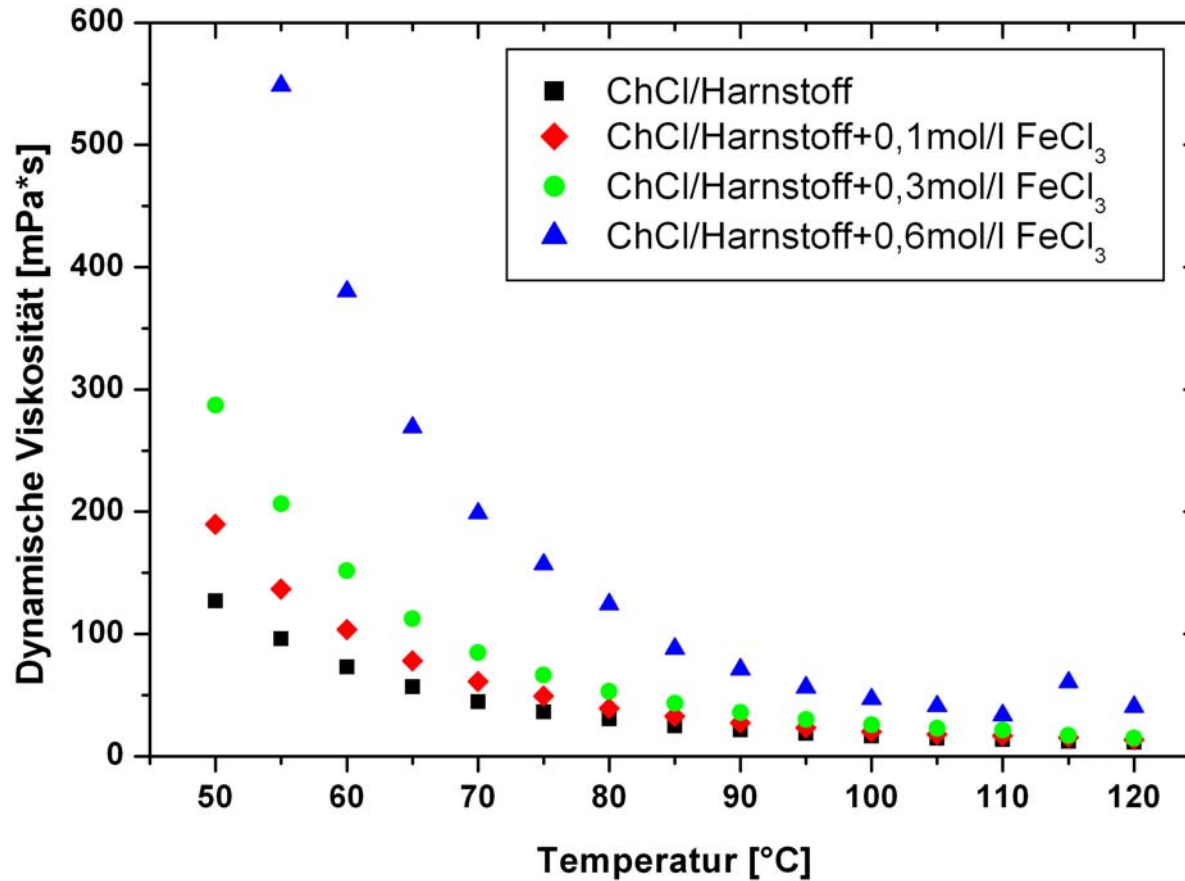
Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

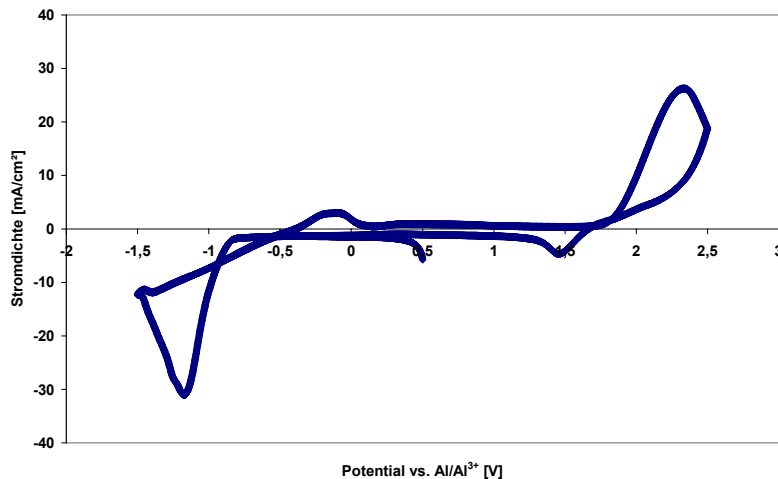


Temperaturabhängigkeit der Viskosität



Elektrochemische Charakterisierung

Cyklovoltammogramm-HmimCl-FeCl₃; T=50°C



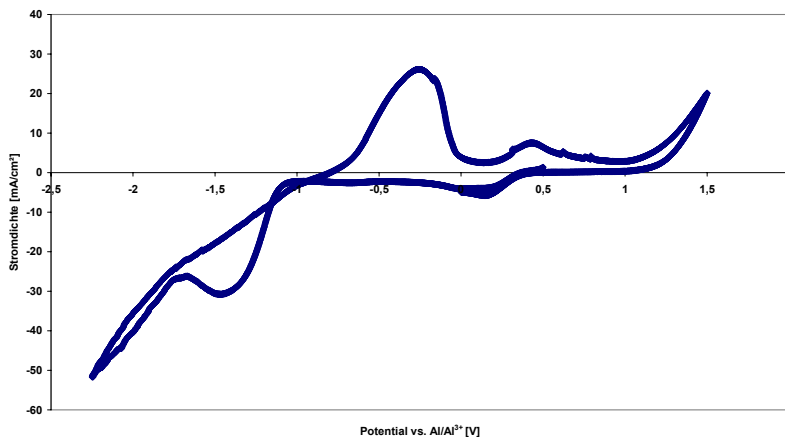
Aufgezeichnetes CV von **HmimCl - FeCl₃** (N=0,45:0,55);
Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur: 50°C;
Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Al-Referenzelektrode
(AlCl₃ - BmimCl mit N=0,6:0,4);

Fe-Reduktionspeak $E_{Pc} = -1,22$ V,

Fe-Auflösepeak ($Fe \rightarrow Fe^{2+}$) $E_{Pa} = -0,11$ V;

Peaktrennung (ΔE_p): 1,11 V

Cyklovoltammogramm-Cholinchlorid/Harnstoff-FeCl₃; T=100°C



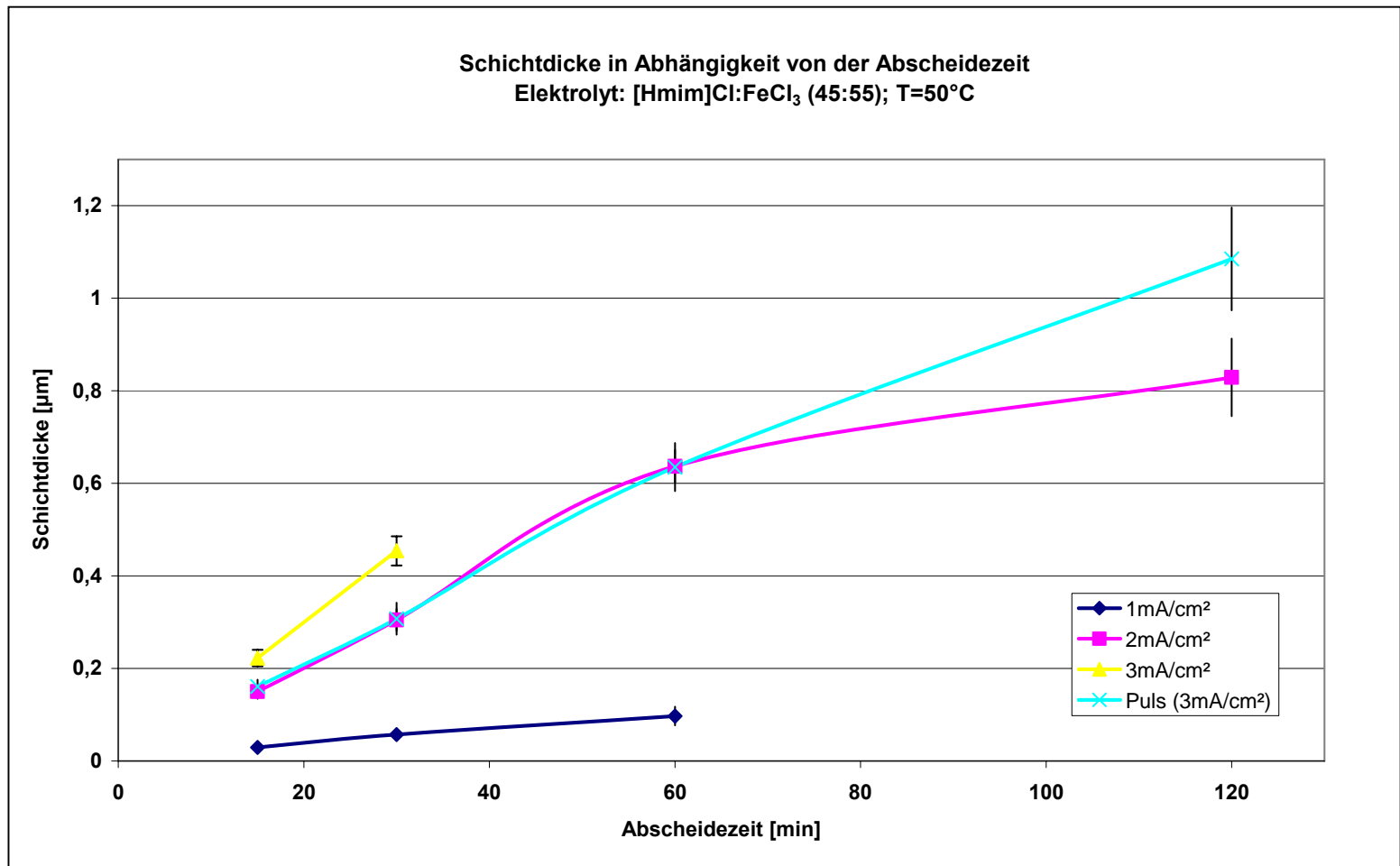
Aufgezeichnetes CV von **ChCl - Harnstoff - FeCl₃** (0,6
mol/l FeCl₃); Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur:
50°C; Arbeitselektrode: GC; Al-Referenzelektrode
(AlCl₃ - BmimCl mit N= 0,6:0,4);

Fe-Reduktionspeak $E_{Pc} = -1,47$ V,

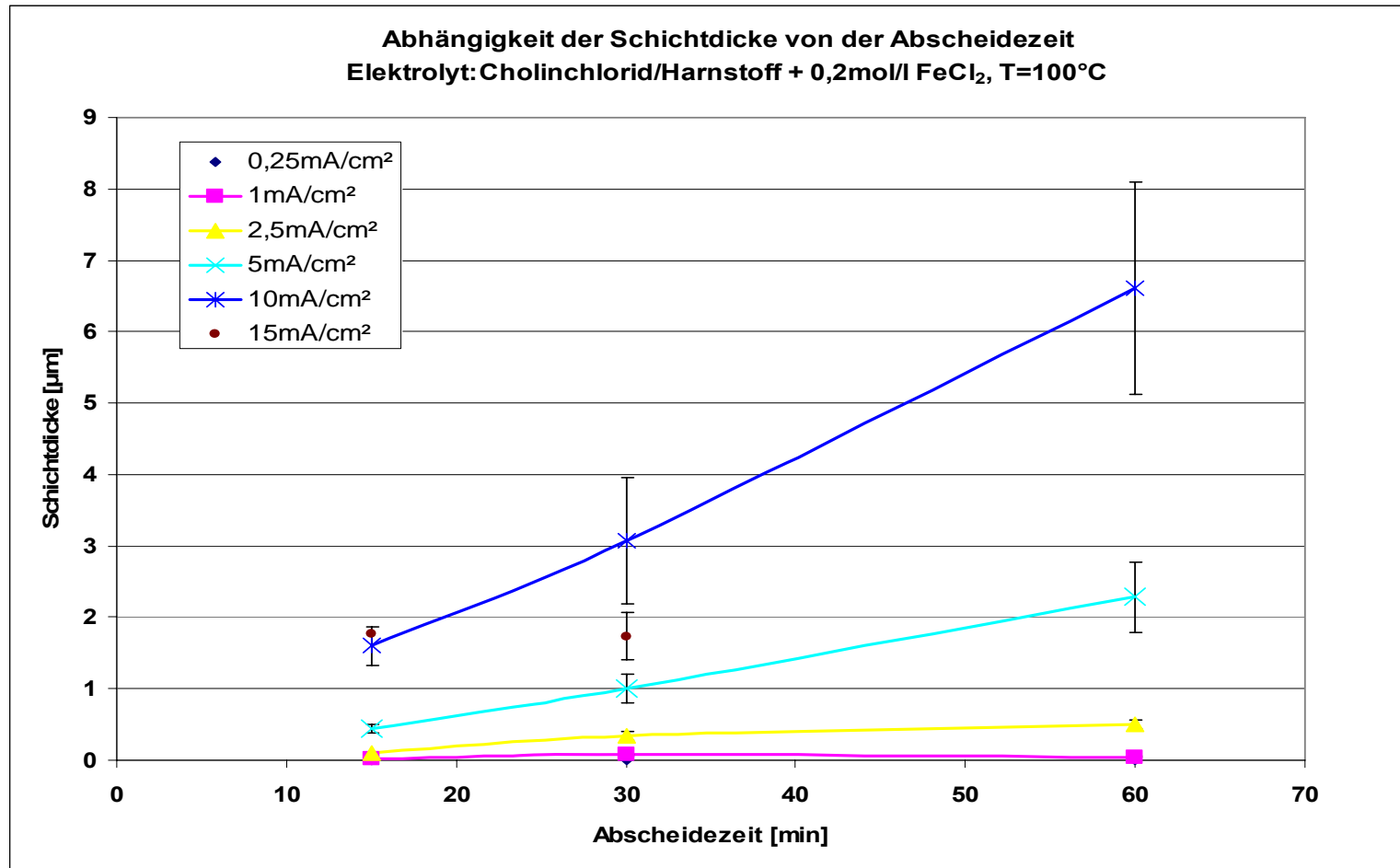
Fe-Auflösepeak ($Fe \rightarrow Fe^{2+}$) $E_{Pa} = -0,25$ V;

Peaktrennung (ΔE_p): 1,22 V

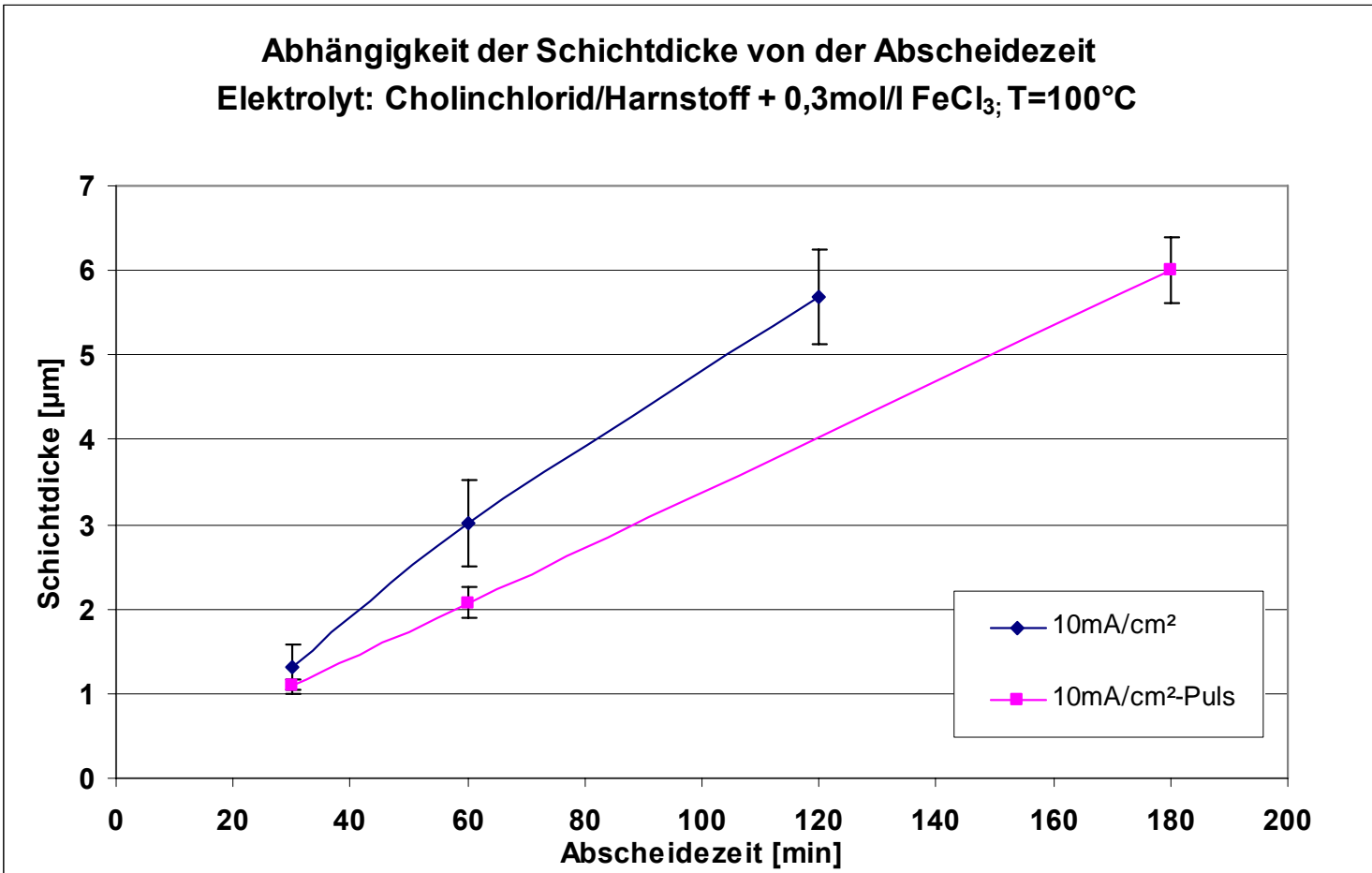
Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte u. Zeit



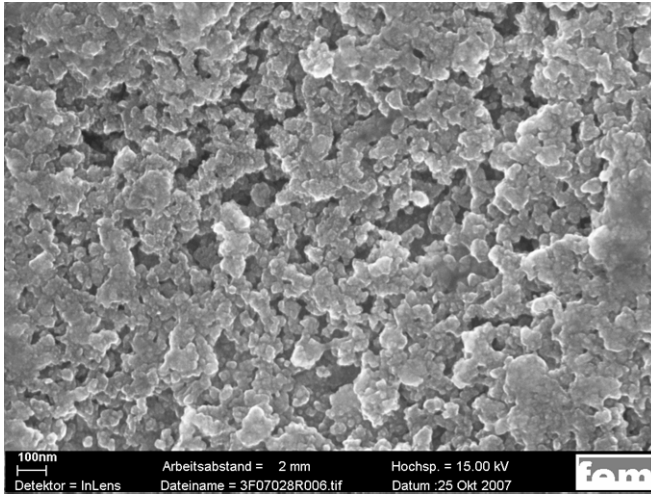
Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte u. Zeit



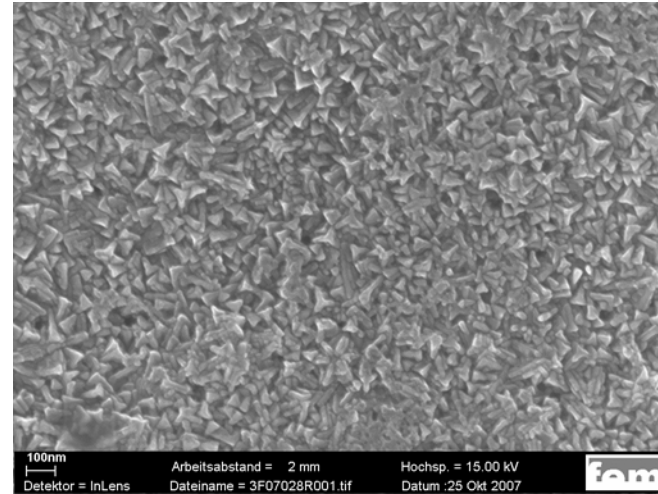
Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte u. Zeit



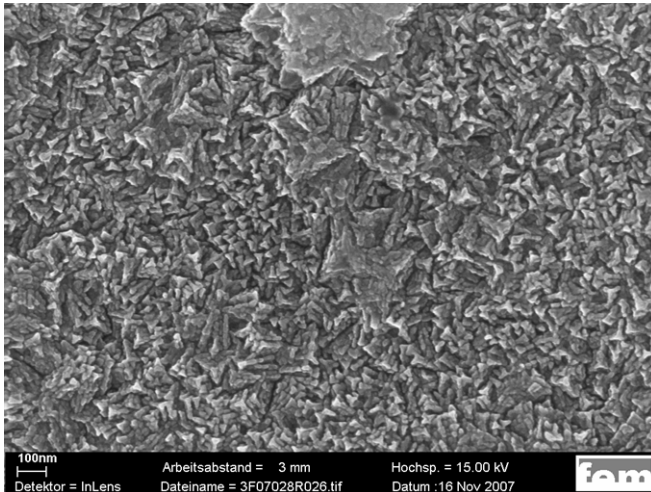
Oberflächenmorphologie: [Hmim]Cl - FeCl₃



1 mA/cm²



2 mA/cm²

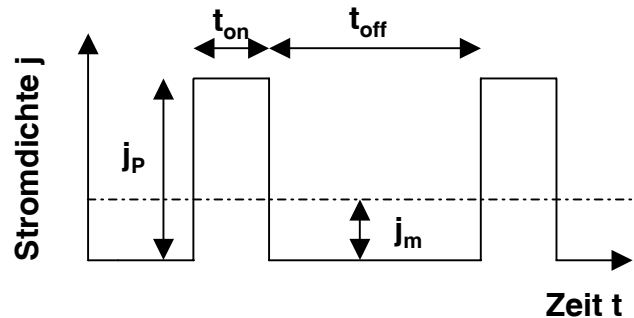


4 mA/cm²

j [mA/cm ²]	t [min]	d _s [μm]	Stromausb. [%]
1	30	0,07	16
2	30	0,3	34
4	15	0,4	45

T = 50°C, galvanostatisch

Abscheidung mittels Pulsstrom: [Hmim]Cl - FeCl₃

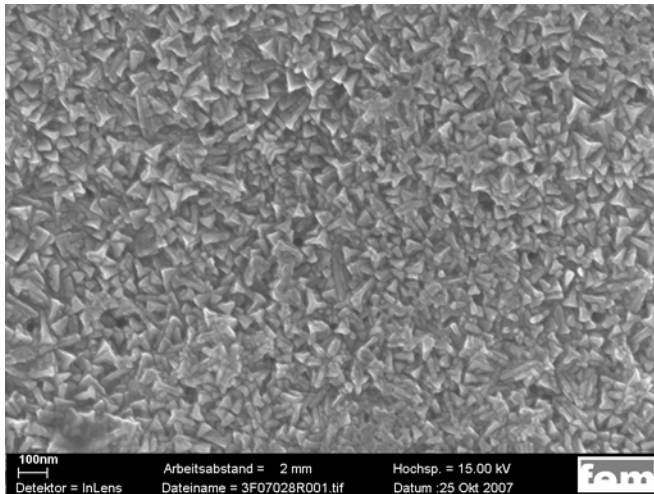
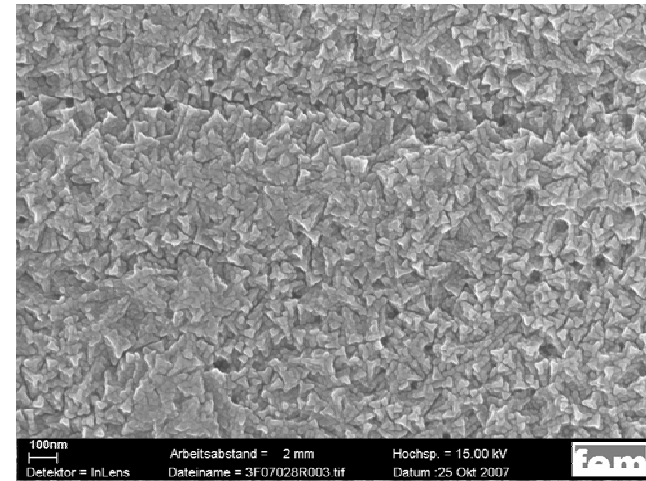
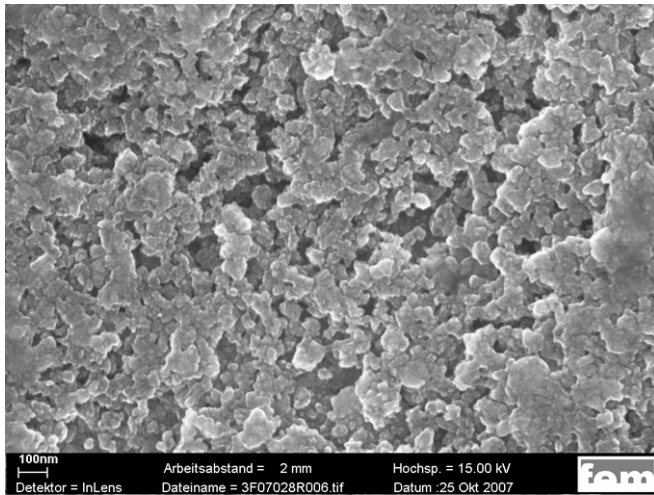


$$j_m = j_P \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

j_P : Peakstromdichte; j_m : mittlere Stromdichte
 t_{on} : Zeit fließender Strom; t_{off} : Zeit kein Stromfluß

- **Bildung neuer Keime \Leftrightarrow Kristallwachstum**
- **Durch geeignete Wahl der Pulsparameter kann die Oberflächenmorphologie der Niederschläge beeinflusst werden**
- **$j_P > j_m$ sollte zu einer verstärkten Keimbildung führen**

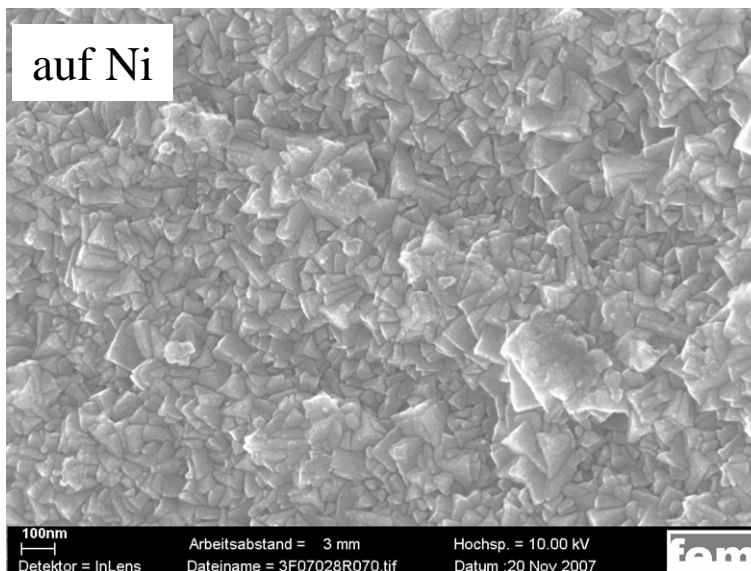
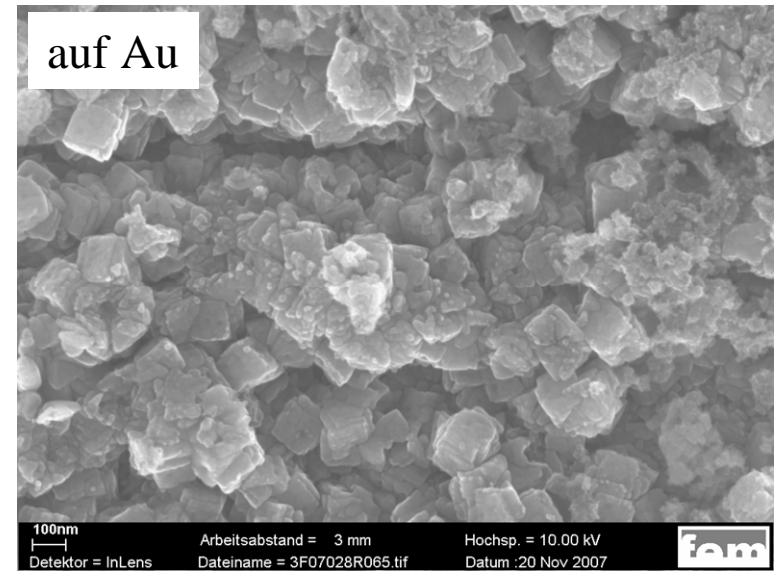
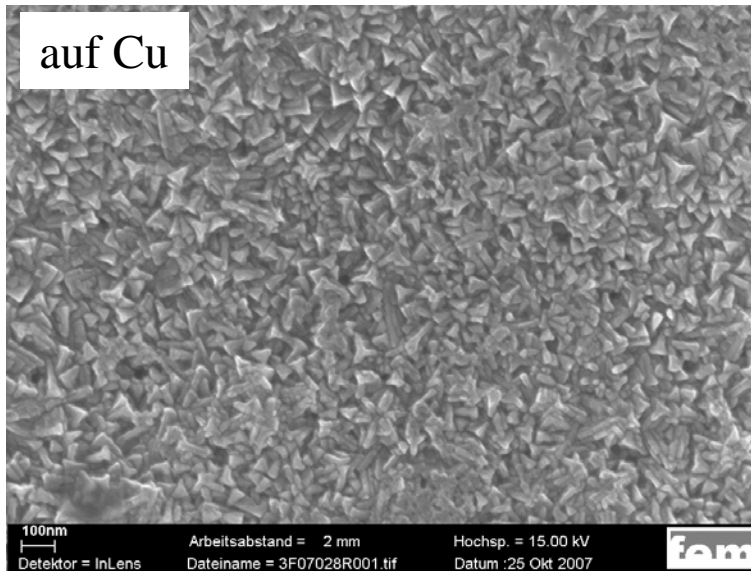
Oberflächenmorphologie: [Hmim]Cl - FeCl₃



Pulsstrom-Abscheidung:

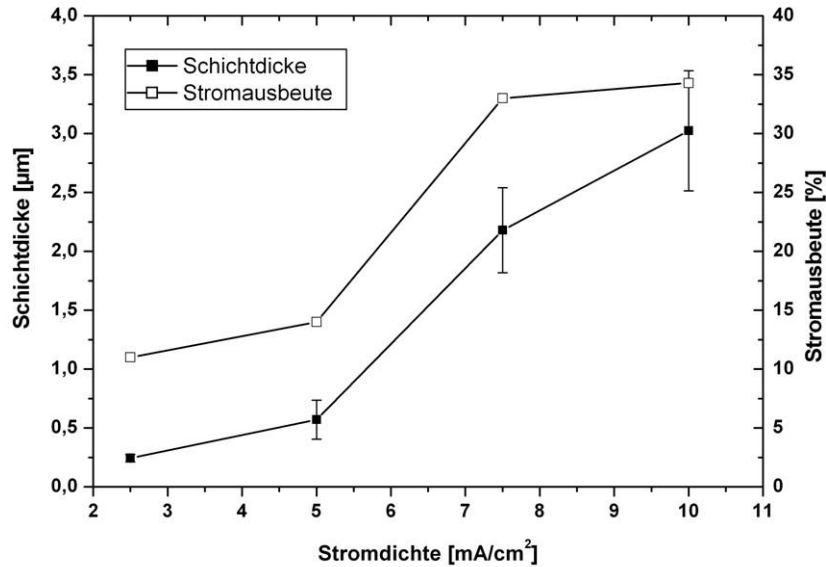
$J_m = 1,3 \text{ mA/cm}^2$; $J_p = 2 \text{ mA/cm}^2$;
 $t_{on} = 2 \text{ s}$; $t_{off} = \text{ s}$
 $t = 30 \text{ min}$; $d_s = 0,3 \text{ }\mu\text{m}$

Substrateinfluss: [Hmim]Cl - FeCl₃

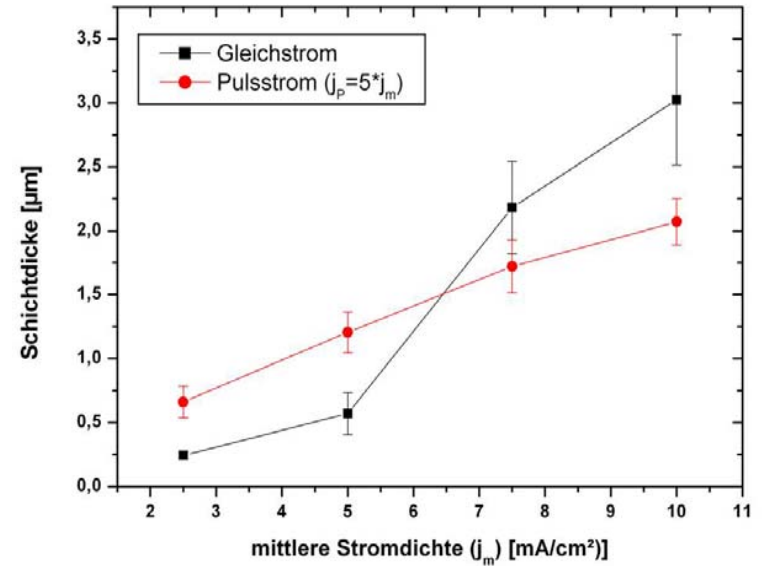


- REM-Aufnahme: x 50.000
- $J = 2 \text{ mA/cm}^2$; $T=50^\circ\text{C}$; $t=30 \text{ min}$
- Substratmaterial hat Einfluss auf die Schichtmorphologie
- auf Au bevorzugt größere Kristallite

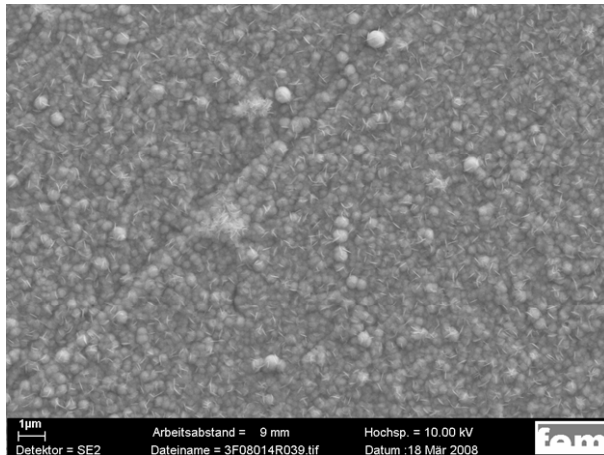
Schichtdicke in Abhängigkeit der Stromdichte u. Zeit



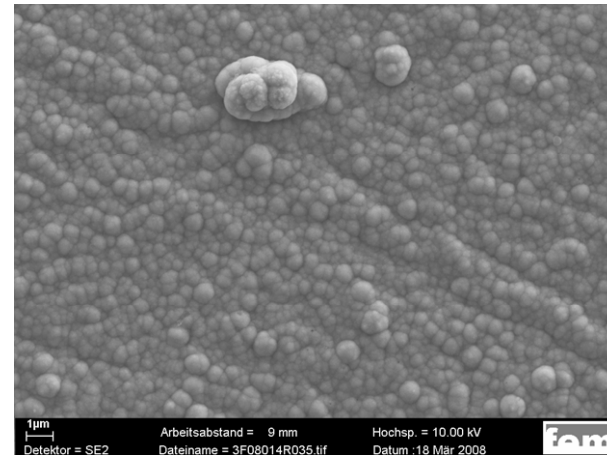
$t=60\text{min}$, $T=100^\circ\text{C}$, $0,3\text{ mol/l FeCl}_3$



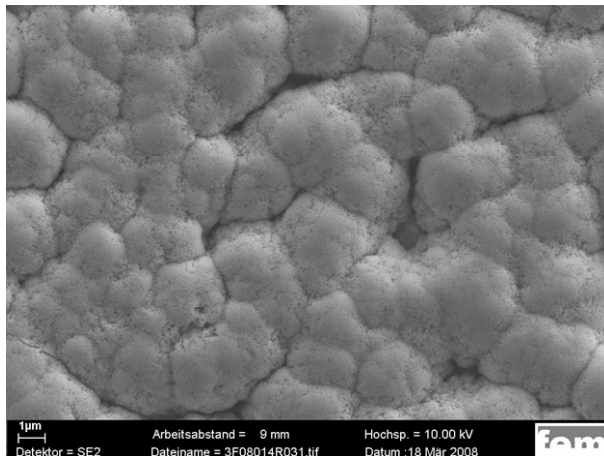
Oberflächenmorphologie: ChCl - Urea - FeCl_3



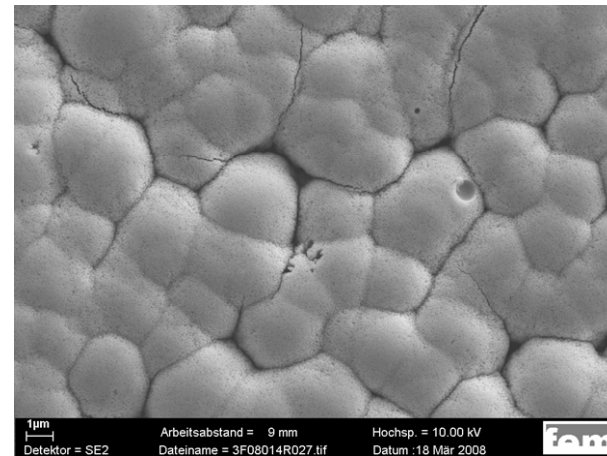
2,5 mA/cm²



5 mA/cm²



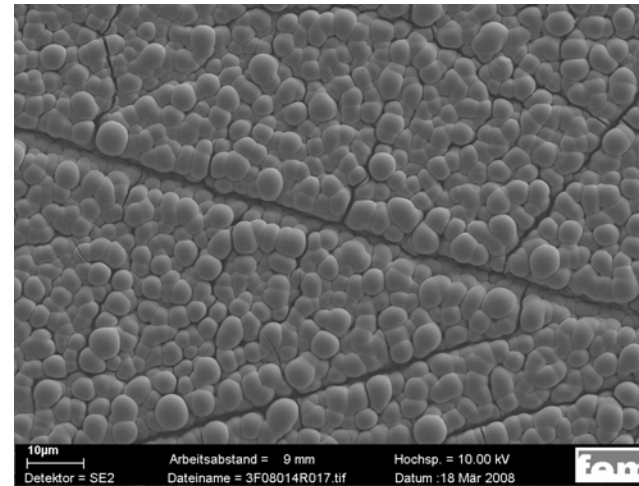
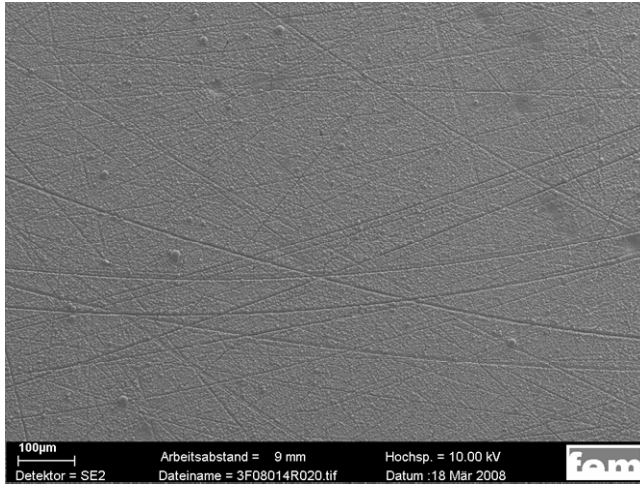
7,5 mA/cm²



10 mA/cm²

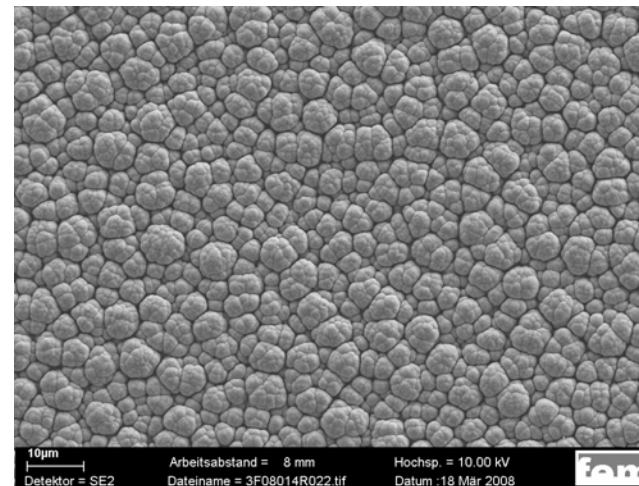
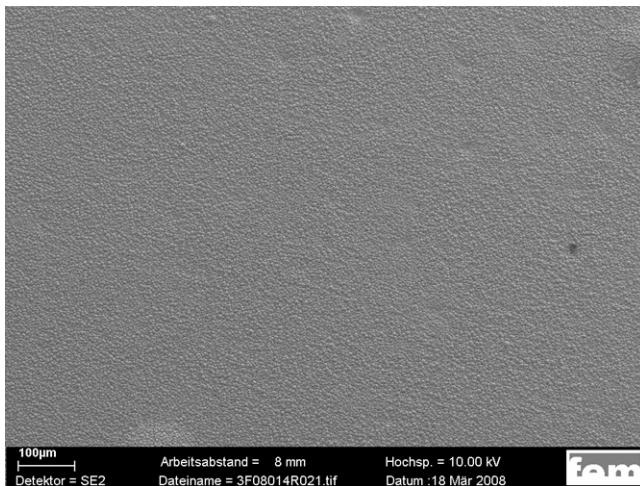
$T=100^{\circ}\text{C}$, $t=60$ min, Kupfer-Substrat, galvanostatisch, ohne Rührung

Vergleich: Gleichstrom – Pulsstrom (ChCl - Urea - FeCl₃)



Gleichstrom:

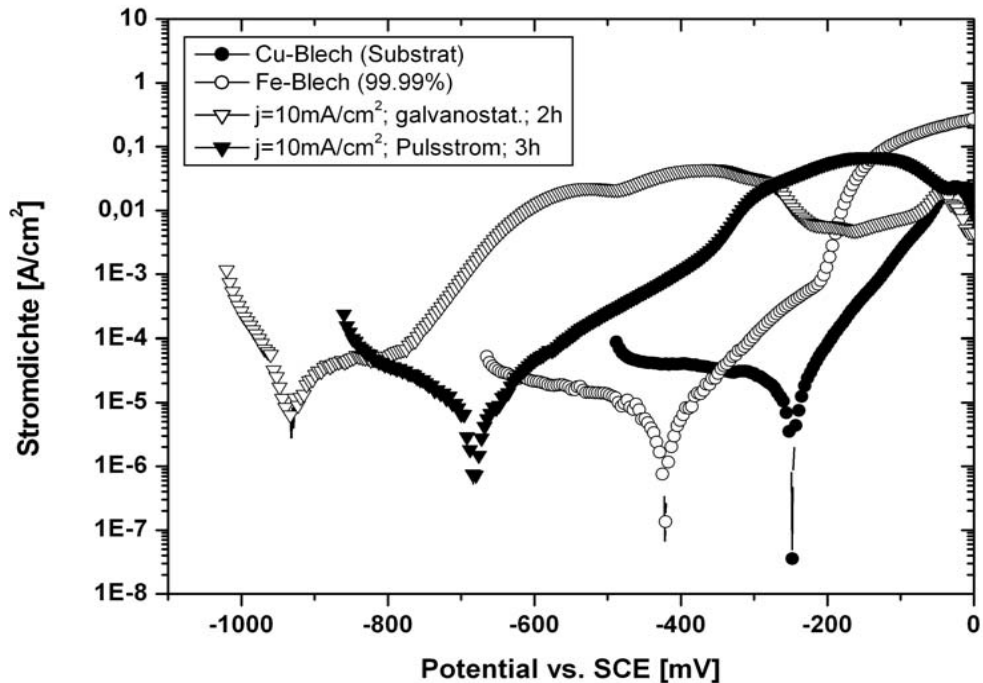
$$J_{(m)} = 10 \text{ mA/cm}^2$$
$$d_s = 6 \text{ µm}$$
$$T = 100^\circ\text{C}$$



Pulsstrom:

$$j_m = 10 \text{ mA/cm}^2$$
$$j_p = 50 \text{ mA/cm}^2$$
$$t_{on} = 0,1 \text{ s} / t_{off} = 0,4 \text{ s}$$
$$d_s = 6 \text{ µm}$$
$$T = 100^\circ\text{C}$$

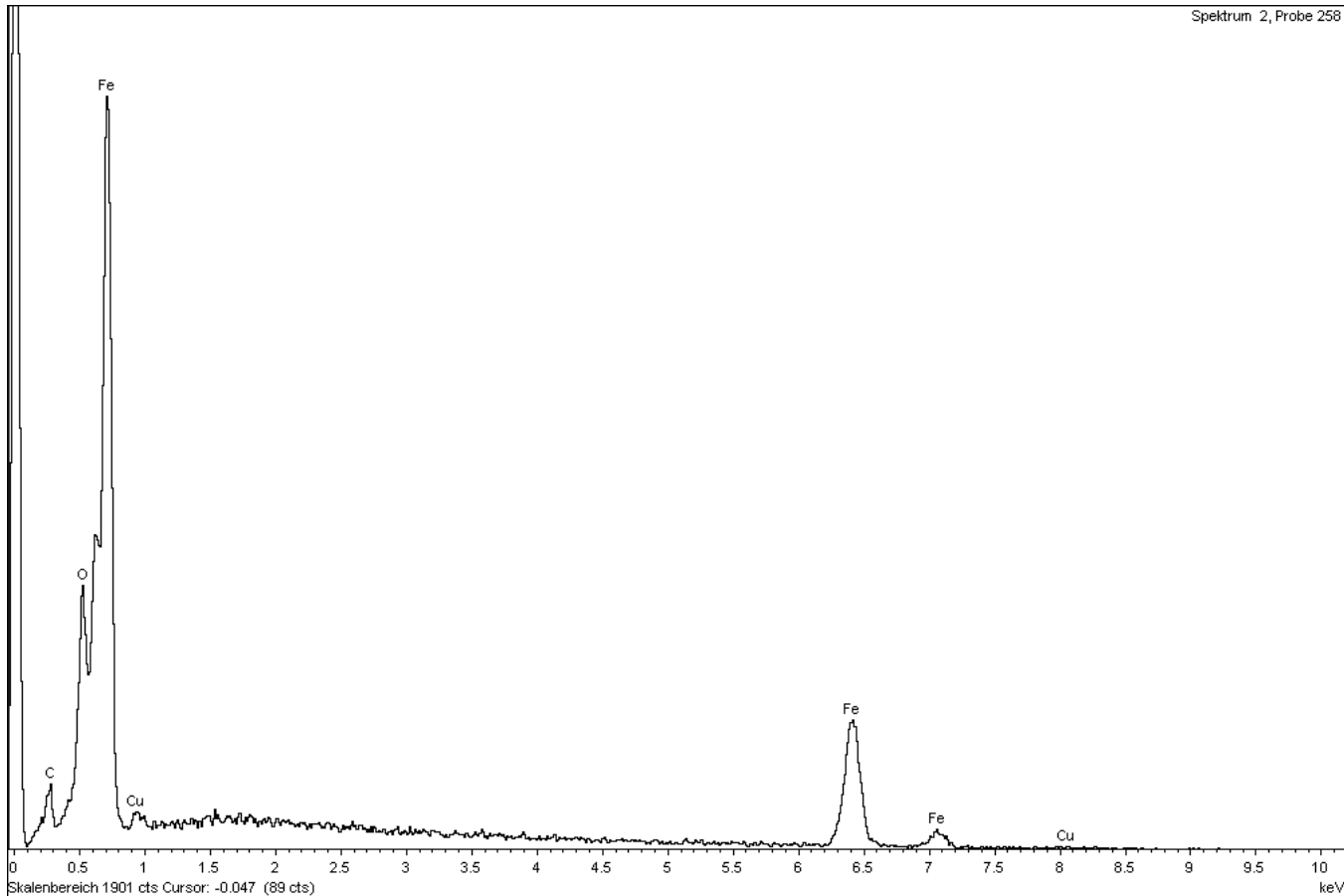
Korrosionsmessungen an ausgewählten Proben



- Proben zeigten nach 6 Monaten an Luft im Labor häufig überhaupt keine Roststellen !
- Elektrochemische Korrosionsmessungen in 0,8M NaCl Lsg. (pH = 6,5)

Probe / Parameter	OCP [mV vs SCE]	E_{corr} [mV vs SCE]	I_{corr} [μA]	J_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
Cu - Substrat	- 238	- 248	7,06	25,22
Fe - Referenzmaterial	- 415	- 421	2,12	7,56
Fe - mit konst. Gleichstrom	- 814	- 935	7,50	26,79
Fe - mit Pulsstrom	- 609	- 682	3,11	11,10

Korrosionsmessungen an ausgewählten Proben



REM-EDX-Analysenspektrum: Eisenprobe (ChCl - Urea - FeCl_3), die in den Korrosionsmessungen untersucht wurde; $J=10 \text{ mA/cm}^2$, galvanostatisch, $T=100^\circ\text{C}$, $t=120 \text{ min}$, $s_d=3 \text{ }\mu\text{m}$

Beispiele für hergestellte Eisenüberzüge



Links: Gleichstrom, $J=17,5 \text{ mA/cm}^2$, $T=100^\circ\text{C}$, $t=30 \text{ min}$, $s_d=4,5 \text{ }\mu\text{m}$

Rechts: Pulsstrom, $J_m=10 \text{ mA/cm}^2$, $J_{\text{Puls}}=50 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{on}}=0,1 \text{ s}$, $t_{\text{off}}=0,4 \text{ s}$,
 $T=100^\circ\text{C}$, Abscheidezeit $t=60 \text{ min}$, $s_d=2 \text{ }\mu\text{m}$

Zusammenfassung

- Aus „ionischen Flüssigkeiten“ konnten erstmals dichte und kompakte Eisenschichten ($s_d = \text{mehrere } \mu\text{m}$) auf „realen“ Substraten abgeschieden werden.
- Der Elektrolyttyp hat einen deutlichen Einfluss auf die Art und Qualität der erzeugten Eisenüberzüge.
- Die Fe-Abscheideraten aus den untersuchten Elektrolyten sind merklich geringer im Vergleich zu wässrigen Fe-Elektrolyten. Es können allerdings Eisenschichten aus Fe^{3+} -Elektrolyten abgeschieden werden.
- Durch Pulse-Plating konnte die Oberflächenmorphologie, die Stromausbeute und der Einbau von Fremdelementen beeinflusst werden.
- Es konnten sehr korrosionsbeständige und feinkristalline (Rein-) Eisenschichten hergestellt werden, die z.B. als Barrierschichten oder in ferromagnetischen Schichtsystemen Verwendung finden könnten.

- **Weiterführende Untersuchungen wären wünschenswert, um den**
 - **eigentlichen Eisen-Abscheidemechanismus zu klären**
 - **eine weitergehende Schichtcharakterisierung (Härte, Verschleiß etc.), um mögliche Einsatzgebiete besser beurteilen zu können**
 - **die Rolle des „gebundenen“ Wassers im System $\text{ChCl} - \text{Urea} - \text{FeCl}_3$ zuordnen zu können**
 - **Einfluss der Temperatur bei der Metallabscheidung aus dem System $\text{ChCl} - \text{Urea} - \text{FeCl}_3$ weitergehender zu überprüfen**
 - **Einfluss der Hydrodynamik auf die Metallabscheidung zu ermitteln**

Danksagung

- DBU (Deutsche Bundesstiftung Umwelt) für die finanzielle Unterstützung des Vorhabens
- Herr Wulf, Herr Pfund, Frau Bretzler und Frau Schöne für ihre tatkräftige Mithilfe (fem)
- Iolitec (Herr Dr. Schubert, Herr Dr. Reisinger)
- ICT (Herr Dr. Tübke)
- IPT (Herr Kurrle)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

