

⊕ Elektrochemie · Galvanotechnik · Korrosion

Galvanische Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Zielstellung

Ziel war die Entwicklung eines Verfahrens zur galvanischen Abscheidung von Eisen aus ionischen Flüssigkeiten als Ersatz, je nach Anwendung, für Chrom, Nickel bzw. Kobalt.

Der wegen seiner Festigkeit und Verschleißbeständigkeit vorteilhafte Werkstoff Eisen könnte als Überzugsmaterial die anderen genannten Materialien, die als Metall bzw. in ihren Verbindungen aus umweltmedizinischen und ökologischen Aspekten kritisch anzusehen sind, teilweise ersetzen. Ionische Flüssigkeiten könnten bei der galvanischen Abscheidung eine Alternative zu den wässrigen Elektrolyten darstellen, die sich industriell nicht durchgesetzt haben.

Da die erfolgreiche industrielle Umsetzung eines neuen Verfahrens für die Eisenabscheidung aufgrund der damit verbundenen Forschungsrisiken als Fernziel anzusehen ist, wurde im Rahmen dieses Vorhabens angestrebt, die prinzipielle Machbarkeit der Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten zu überprüfen und zwar möglichst unter den Bedingungen einer galvanotechnischen Standardprozedur, d.h. stromkontrolliert und mit ökonomisch vertretbarer Stromausbeute.

Hintergrund

Obwohl Eisen wegen Festigkeit und Verschleißbeständigkeit als Werkstoff große Vorteile aufweist, hat sich seine Verwendung als galvanisch abgeschiedenes Überzugsmaterial bislang nicht durchgesetzt. Die Gründe hierfür liegen vor allem in der mangelnden Prozessfähigkeit der Elektrolyte und den elektrochemischen Mechanismen der Eisenabscheidung aus wässrigen Lösungen. Die Elektrolyte, die fast ausnahmslos auf Fe^{2+} basieren, sind sehr oxidationsempfindlich, so dass zum einen durch den Luftsauerstoff und zum anderen durch die anodische Oxidation der Eisenionen in der Lösung Fe^{3+} entsteht, das selbst in geringen Mengen die Stromausbeute stark herabsetzt und den Prozess unwirtschaftlich macht. Außerdem führt die Hydrolyse des Eisen(III) und die Fällung als Eisen(III)hydroxid zur Partikelbildung, mit der Folge, dass durch Partikeleinbau raue Oberflächen entstehen, wenn der

Elektrolyt nicht gründlich filtriert wird. Ferner gelingt die Eisenabscheidung nur aus stark sauren Lösungen und bei relativ hohen Elektrolyttemperaturen.

Ergebnisse

Für die Versuche zur elektrochemischen Fe-Abscheidung wurden die in Tab. 1 aufgeführten Grundelektrolyte hergestellt und eingesetzt.

Die erreichten Abscheideraten sind mit dem Lewis sauren Elektrolyten vom Typ *HmimCl-FeCl₃* vergleichsweise sehr gering, obgleich der Eisen-Metallgehalt im Elektrolyten mit 55–60 mol% Eisenchlorid hoch war. In Abb. 1 sind für eine Versuchsreihe beispielhaft die erzielten Schichtdicken (0,2–1,1 μm) für die erhaltenen Eisenüberzüge in Abhängigkeit der vorgegebenen Versuchszeit ($t = 15\text{--}120\text{ min}$) dargestellt.

Mit dem Elektrolytsystem *Cholinchlorid/Harnstoff-FeCl₃* konnten dagegen deutlich höhere Abscheideraten erreicht werden, obgleich in diesem Elektrolyten der Eisengehalt mit 0,3 mol deutlich niedriger lag. In Abb. 2 sind für eine Versuchsreihe beispielhaft die erreichten Schichtdicken (1–7 μm) in Abhängigkeit der vorgegebenen Versuchszeit ($t = 15\text{--}60\text{ min}$) und Versuchstemperatur ($T = 100^\circ\text{C}$) dargestellt.

Elektrolyt	HmimCl-FeCl ₃ (45:55 mol%)	ChCl/Harnstoff (1:2) mit 0,3 mol FeCl ₃
Substrat	Cu	Cu, Messing
Anode	Fe	Fe
Temperatur	50 °C	100 °C
Stromdichte	0,5–10 mA/cm ²	2,5–25 mA/cm ²

Tabelle 1 | Untersuchte Eisenelektrolyte auf der Basis von ionischen Flüssigkeiten | Hmim = 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid | ChCl = Cholinchlorid (= (2-Hydroxyethyl)-trimethylammoniumchlorid)

Kathodische Stromausbeute

In Tab. 2 sind beispielhaft die für die beiden untersuchten Elektrolytsysteme berechneten Stromausbeuten wiedergegeben. Die kathodische Stromausbeute war für den *HmimCl-FeCl₃* Elektrolyten bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen mit ca. 35–40% aus praktischer Sicht gering. Mit dem Cholinchlorid-basierten Elektrolyten wurden bei den gegebenen Versuchsbe-

dingungen bereits Stromausbeuten von bis zu 80% erreicht.

Elektrolyt	Kath. Stromausbeute
HmimCl-FeCl ₃	ca. 35%
ChCl/Harnstoff-FeCl ₃	ca. 60-80%

Tabelle 2 | Ausgewählte Eisenelektrolyte für weitere Abscheideversuche

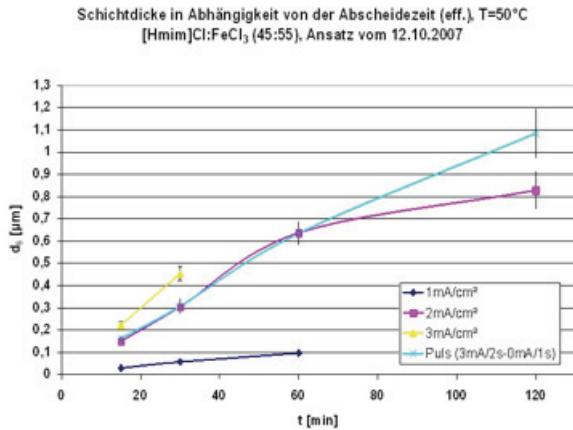


Abb. 1 | Schichtdicke in Abhängigkeit von der Abscheidezeit aus einem Hmim-FeCl₃-Elektrolyten

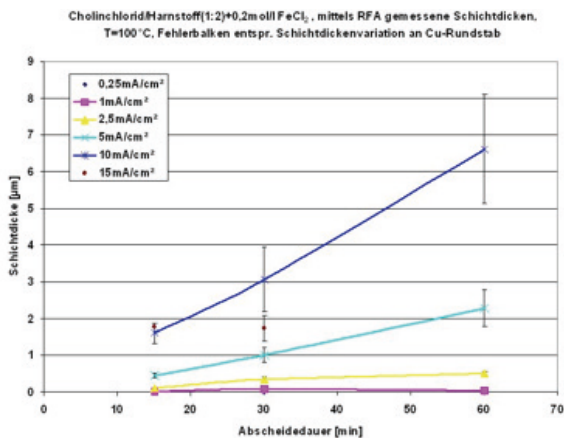


Abb. 2 | Schichtdicke in Abhängigkeit von der Abscheidezeit aus einem ChCl/Harnstoff-FeCl₃-Elektrolyten

Zusammenfassung

Nach unserem Wissensstand wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erstmals eine Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten auf praxisnahen, mehreren cm² großen Substraten realisiert. Aus den zwei ver-

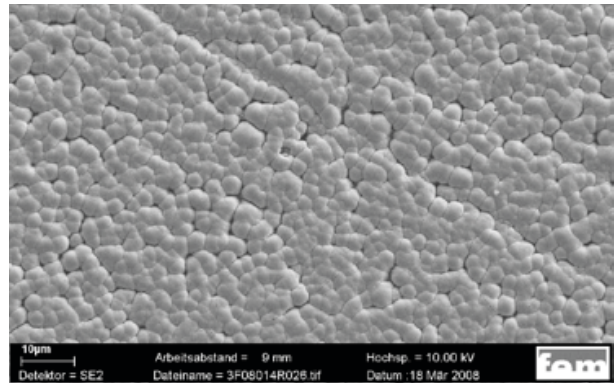


Abb. 3 | REM-Aufnahme einer galvanostatisch abgeschiedenen Fe-Schicht (x 1.000); t = 60 min, T = 100°C, J = 10 mA/cm², Schichtdicke s_d = 3 µm

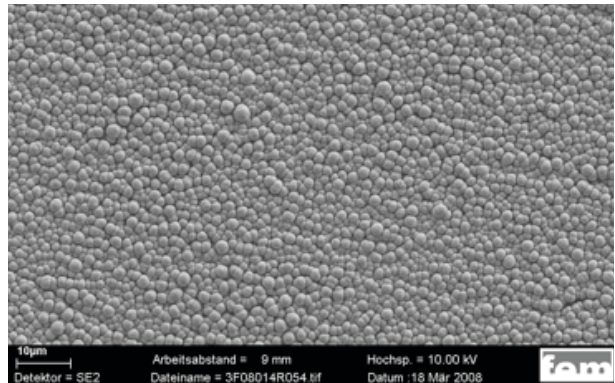


Abb. 3 | REM-Aufnahme einer mit Pulsstrom abgeschiedenen Fe-Schicht (x 1.000); t = 60 min, T = 100°C, J = 10 mA/cm², Schichtdicke s_d = 2 µm

schiedenen Elektrolyten *HmimCl-FeCl₃* und *Cholinchlorid/Harnstoff-FeCl₃* konnten mikro- bis nanokristalline Reineisenschichten auf Kupfer- und Messingblechstreifen abgeschieden werden. Aus beiden Elektrolyten konnten nahezu porenfreie Eisenüberzüge hergestellt werden. Für eine technische Anwendung weist der untersuchte Elektrolyt vom Typ *HmimCl-FeCl₃* allerdings eine zu geringe Abscheiderate und Stromausbeute auf. Weitergehende Versuche mit dem Cholinchlorid-basierten Elektrolyten sollen mögliche Einsatzbereiche abklären.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung bei der Bearbeitung des Forschungsvorhabens DBU 24741/31.

Projekt: DBU 24741/31

Partner

Ionic Liquids Technologies GmbH & Co. KG (Iolitec), Denzlingen
Fraunhofer Institut Chemische Technologie (ICT), Pfinztal
International Plating Technologies GmbH (IPT), Stuttgart

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dr. Manfred Baumgärtner, baumgaertner@fem-online.de
Dr. Reinhard Böck, boeck@fem-online.de