

⊕ Elektrochemie · Galvanotechnik · Korrosion

Elektrochemisch erzeugte Palladium-Silber-Legierungsschichten als elektrische Kontaktoberflächen und metallische Gasmembranen

Ausgangssituation

Silber-Palladium-Legierungen werden heute als walzplattierte Knetlegierungen für Steckkontakte verwendet. Sie zeichnen sich durch hervorragende elektrische, mechanische und chemische Eigenschaften aus. Silber-Palladium-Legierungsschichten auf Steckkontakten könnten die klassischen Hartgoldüberzüge kostengünstig ersetzen. Palladium ist heute etwa halb so teuer wie Gold. Verwendet man Legierungsschichten mit 20-50 Gew.-% Palladium, so ist der Preisunterschied noch deutlich höher.

A. Sieverts und H. Hagen untersuchten bereits 1935 die Sorptionseigenschaften von Wasserstoff an Silber-Palladium-Legierungen. Sie stellten fest, dass Silber-Palladium-Legierungen mit 20-30 Gew.-% Silber eine unter vergleichbaren Bedingungen mehrfach höhere Sorptionsfähigkeit für Wasserstoff aufweisen. A. G. Knapton stellte 1977 fest, dass Silber-Palladium-Legierungsschichten mit 23-25 Gew.-% Silber eine nahezu doppelt so hohe Permeabilität für Wasserstoff zeigen wie reine Palladiumschichten. Diese Eigenschaft ist für die Trennung und Gewinnung von reinem Wasserstoff für den Betrieb von Brennstoffzellen von besonderer Bedeutung.

Zielsetzung

Die Untersuchung der Abscheidbarkeit von Silber-Palladium-Legierungsschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen war das Ziel des vorliegenden Projekts. In der Literatur findet man zahlreiche Arbeiten, die die elektrolytische Abscheidung von Silber-Palladium-Legierungsschichten aus unterschiedlichen Elektrolyten beschreiben. Die meisten Ansätze zeigen zwar die Abscheidbarkeit von Silber-Palladium-Legierungsschichten, scheitern aber an der Beständigkeit der Elektrolyte, der Qualität der Schichten oder den unakzeptablen Abscheideparametern. Aus diesem Grund mussten neue Elektrolyte gefunden werden, die die Abscheidung qualitativ geeigneter Silber-Palladium-Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung ermöglichen und zugleich der Umweltproblematik bei der Auswahl der möglichen Chemikalien Rechnung tragen. Das bedeutet, auf Substanzen wie Cyanide, Komplexbildner wie EDTA, Succinimid oder Polyamine zu verzichten.

zung ermöglichen und zugleich der Umweltproblematik bei der Auswahl der möglichen Chemikalien Rechnung tragen. Das bedeutet, auf Substanzen wie Cyanide, Komplexbildner wie EDTA, Succinimid oder Polyamine zu verzichten.

Untersuchungen und Ergebnisse

Für die Abscheidung der Silber-Palladium-Legierungsschichten wurden 3 Elektrolyte auf Methansulfonsäurebasis untersucht. Palladium wurde in Elektrolyt 1 als Palladiumdiamindinitrit, in Elektrolyt 3 als Palladiumsulfat und in Elektrolyt 4 als Palladiumtetraminsulfat verwendet. Elektrolyt 1 erwies sich als stabilster Elektrolyt. Die Metallionenkonzentration von Silber und Palladium wurde im Verhältnis 1:6 gewählt.

Silber wird trotz niedriger Metallionenkonzentration in den Elektrolyten bevorzugt abgeschieden. Die Abbildung 1 zeigt, dass die zusatzfreien Elektrolyte mit einer Silberionenkonzentration > 1,5 g/l nahezu reine Silber-schichten abscheiden. Im Bereich der Silberionenkonzentration von 0,4–1,0 g/l können Silber-Palladium-Legierungsschichten mit bis zu 80 Gew.-% Palladium abgeschieden werden. Der anwendbare Stromdichtebereich hängt ebenfalls stark mit der Silberionenkonzentration im Elektrolyten zusammen und liegt im Bereich von 0,1-1,0 A/dm².

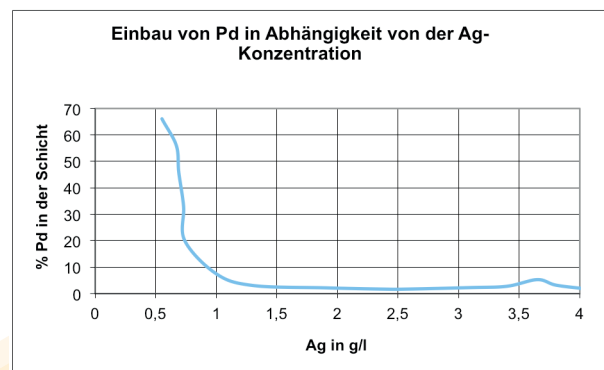


Abb. 1 | Einfluss der Silberionenkonzentration auf die Zusammensetzung der Legierungsschicht

Für die Erweiterung des Stromdichtebereichs sollte das Silber im Elektrolyten an einen stabileren Komplex gebunden werden. Alle in der Literatur beschriebenen Komplexbildner für Silber-Palladium-Elektrolyte und auch einige ausgewählte Verbindungen konnten keine wesentliche Verbesserung des Elektrolyten erzielen. Die Zugabe von Selen- und Tellurverbindungen im molaren Verhältnis zum Silber bewirkt eine deutliche Erweiterung des Arbeitsbereiches (bis 10 A/dm²). Zugleich kann auch die Silberionenkonzentration bis auf 3 g/l im Elektrolyten erhöht werden, wobei immer noch Palladiumeinbau in die Schichten erfolgt.

Die Abbildung 2 zeigt, dass mit zunehmender Stromdichte der Palladiumgehalt der Legierungsschichten steigt und Palladium-Konzentrationen von bis zu 80 Gew.-% erreicht werden können.

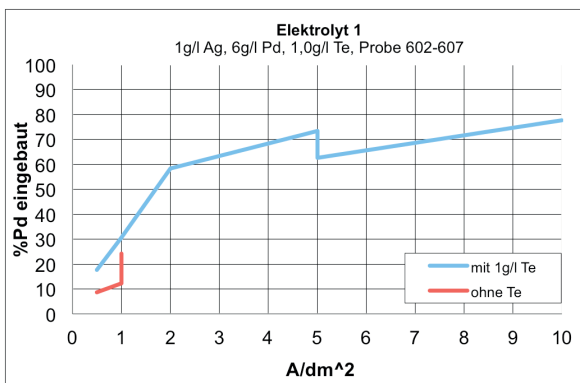


Abb. 2 | Mit Hilfe von Selen- und Tellurverbindungen kann der Arbeitsbereich des Elektrolyten deutlich erweitert werden

Die direkte Abscheidung der Silber-Palladium-Legierungsschichten auf unedlere Oberflächen ist aufgrund von Sudabscheidungen nicht möglich. Aus diesem Grund sollten die zu beschichtenden Oberflächen idealerweise eine Flash-Vergoldung aufweisen. Denkbar sind aber auch Zwischenschichten aus Palladium, PdNi, PdCo oder reinen Nickelschichten.

Silber-Palladium-Legierungsschichten als elektrische Kontaktoberflächen

Silber-Palladium-Legierungsschichten mit einem Palladiumgehalt zwischen 20 und 50 Gew.-% eignen sich besonders als elektrische Kontaktoberflächen. Die Legierungsschichten besitzen sehr gute elektrische Eigenschaften und weisen geringe Steckkräfte auf. Die hohe Anlauf- und Korrosionsbeständigkeit machen die Schichten zu einer interessanten Alternative zu konventionellen Hartgoldschichten. Bei der Härte (240-300 HV) und den Verschleißigenschaften sind sie den Hartgoldschichten sogar teilweise überlegen.



Abb. 3 | Silber-Palladium-Legierungsschichten als elektrische Kontaktoberflächen

Silber-Palladium-Legierungsschichten mit niedrigen Palladiumgehalten im Bereich von 2-5 Gew.-% verbessern bereits wesentlich die Anlaufbeständigkeit der Schichten und macht diese Schichten auch für dekorative Anwendungen interessant.

Silber-Palladium-Legierungsschichten als metallische Gasmembranen

Silber-Palladium-Legierungsschichten mit Palladiumgehalten zwischen 70 und 80 Gew.-% lassen sich ebenfalls abscheiden. Die Elektrolytzusammensetzung und die Abscheidparameter für die Erzeugung dieser Schichten liegen aber im Grenzbereich der metallisch kompakten abscheidbaren Legierungsschichten. Um palladiumreiche Schichten zu erhalten, müssen Elektrolyte mit minimalen Silberionenkonzentrationen (ca. 0,5 g/l) und möglichst hohe Stromdichten verwendet werden.

Die metallische Legierungsschichten wurden auf vorbeimte keramische Hohlfasern aus α -Al₂O₃ abge-

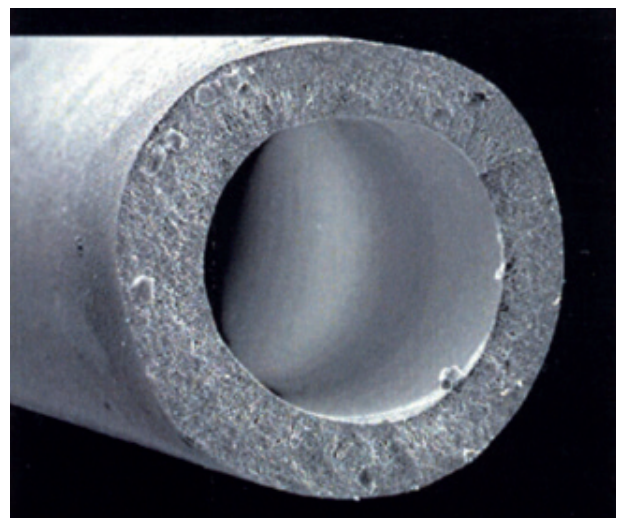


Abb. 4 | Keramische Hohlfasern aus makroporösem α -Al₂O₃ haben eine große Trennfläche bei geringem Volumen

schieden (Abb. 4). Diese Fasern haben eine große Trennfläche bei gleichzeitig geringem Volumen. Sie werden als Trennmodule mit mehreren hundert Fasern verbaut und für die Trennung von Wasserstoff aus Gasgemischen verwendet (Abb 5). Die Dicke der Silber-Palladium-Schicht liegt im Bereich von 2-3 μm .

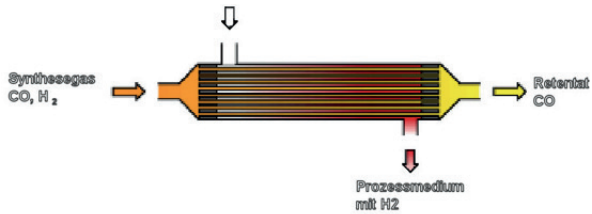


Abb. 5 | Schema eines Trennmodul mit 400 keramischen Kapillarmembranen

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), das über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) die Forschungsarbeiten FV-Nr. 14160 N der Industriellen Gemeinschaftsforschung im Zeitraum vom 01.07.2004–31.10.2006 gefördert hat.

Der komplette Abschlussbericht des Forschungsvorhabens kann als pdf-Datei angefordert werden.

Projekt: AiF 14160 N

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dipl.-Ing. (FH) Alexander Pfund, pfund@fem-online.de