

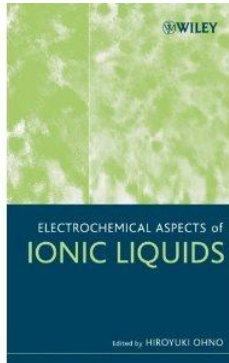
# Elektrochemische Abscheidung reaktiver Elemente und Verbindungen aus ionischen Flüssigkeiten

Andreas Bund, Adriana Ispas

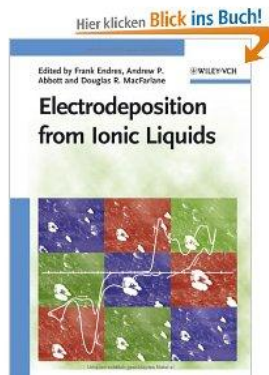
Materials Valley e.V.

Workshop "Elektrochemie - Verfahrenstechnologie für vielfältige Anwendungen"  
Hanau, 24. Januar 2013

# Zu Beginn ein paar Literaturempfehlungen



Hiroyuki Ohno:  
Electrochemical Aspects of Ionic Liquids  
John Wiley & Sons, 2005  
ISBN-13: 978-0471648512

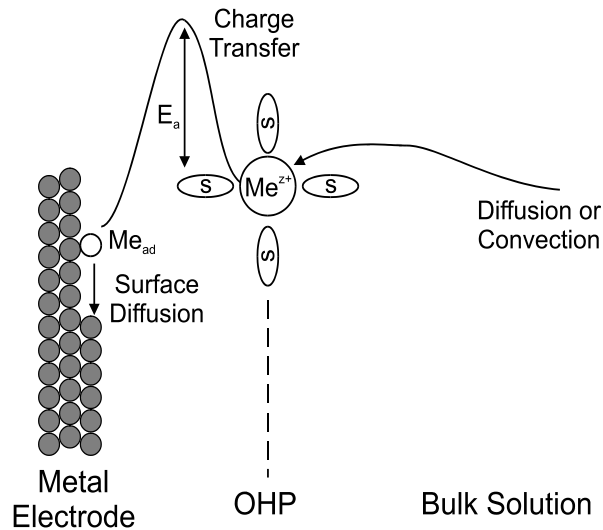


Frank Endres, Douglas MacFarlane, Andrew Abbott:  
Electrodeposition from Ionic Liquids  
John Wiley & Sons, 2008  
ISBN-13: 978-3527315659

Photographs of the book covers from [www.amazon.de](http://www.amazon.de)

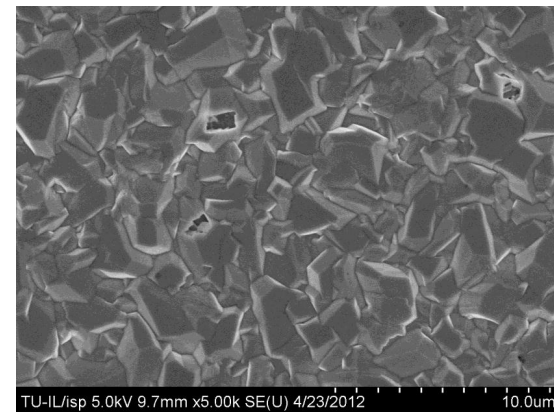
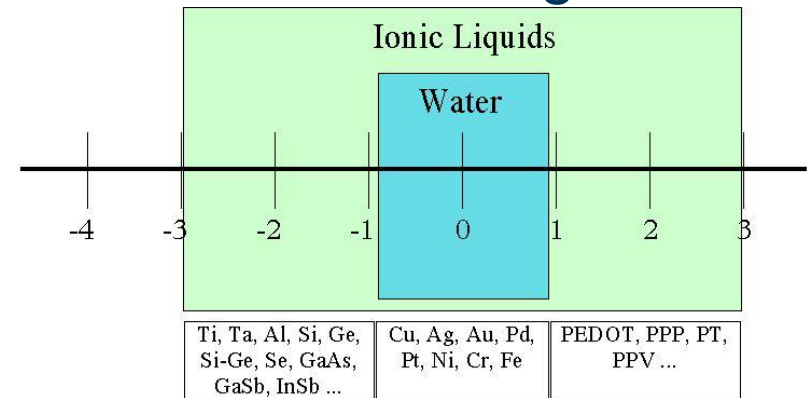
# Dieser Beitrag wird elektrochemische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten behandeln

## Grundlagen der elektrolytischen Abscheidung



## Ausgewählte Beispiele von elektrolytischen Abscheidungen aus Ionischen Flüssigkeiten

## Besonderheiten elektrochemischer Prozesse in Ionischen Flüssigkeiten



# Die elektrochemische Metallabscheidung ist ein komplexer mehrstufiger Prozess



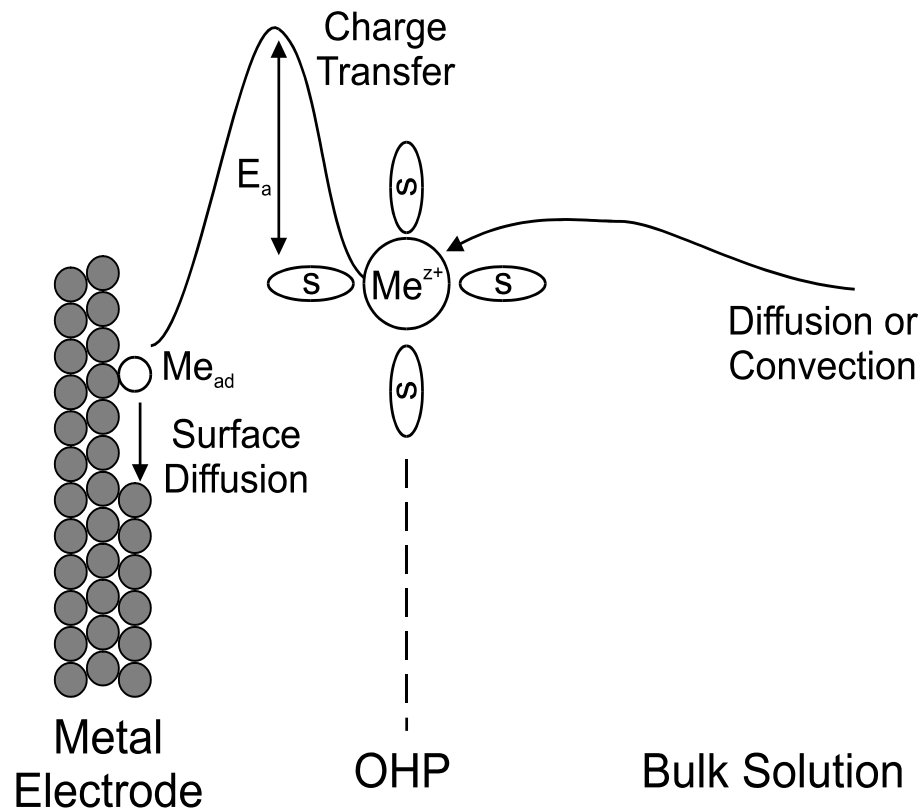
$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^{z+})}{a(\text{Me})}$$

Hemmungen in einem oder mehreren Teilschritten

$$E(I \neq 0) < E_{eq}$$

Überspannung(en)

$$\eta = E(I \neq 0) - E_{eq}$$



# Warum überhaupt elektrochemische Abscheidung bzw. Auflösung?

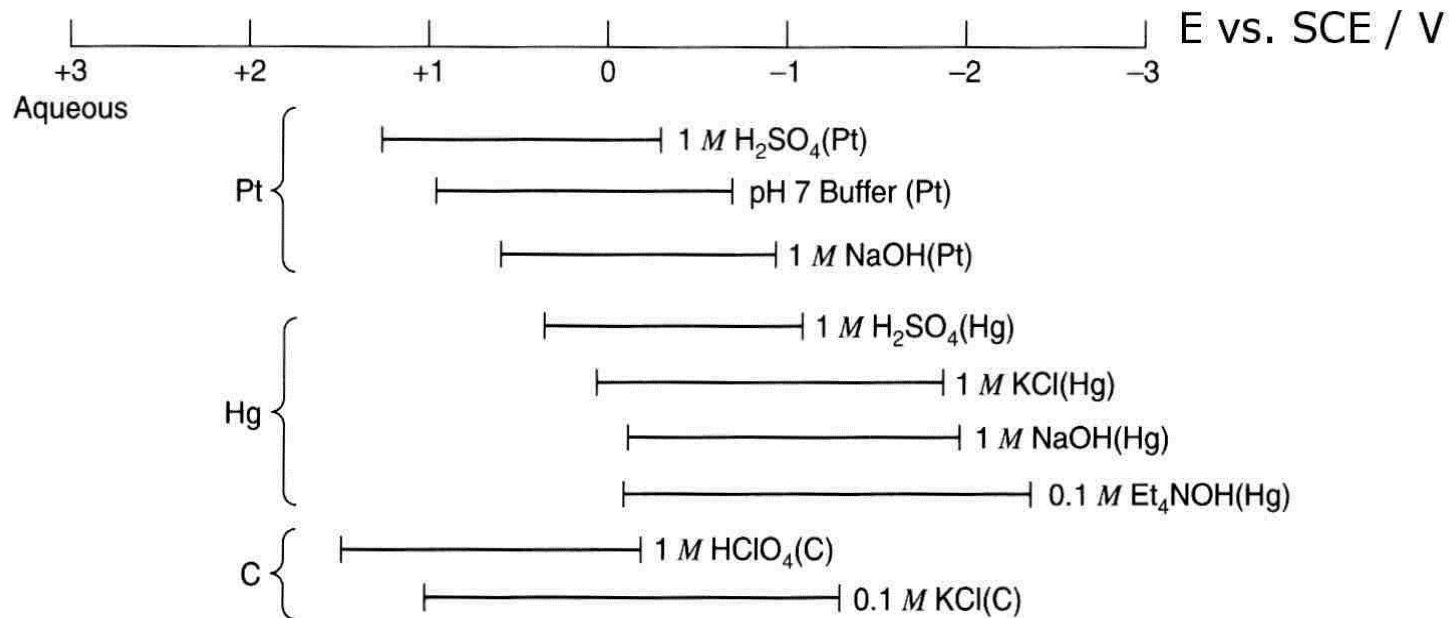
- Funktionalisierung von Oberflächen (z.B. Korrosionsschutz)
- Herstellung selbsttragender Werkstücke (Galvanoformung)
- Dekorative Anwendungen (Vergolden, Versilbern,...)
- Trennung und Reinigung (z.B. Kupferraffination)
- Bearbeitung von Werkstoffen ohne starke mechanische Belastung (*electrochemical machining*)

# Eine Reihe von Elementen können aus wässrigen Bädern galvanisch abgeschieden werden

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII					Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1 H																		1 H	2 He
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku																

Quelle: N. Kanani: Galvanotechnik, 2. Auflage, Hanser, 2009

# In wässrigen Medien ist das elektrochemische Fenster selten größer als 1.5 Volt



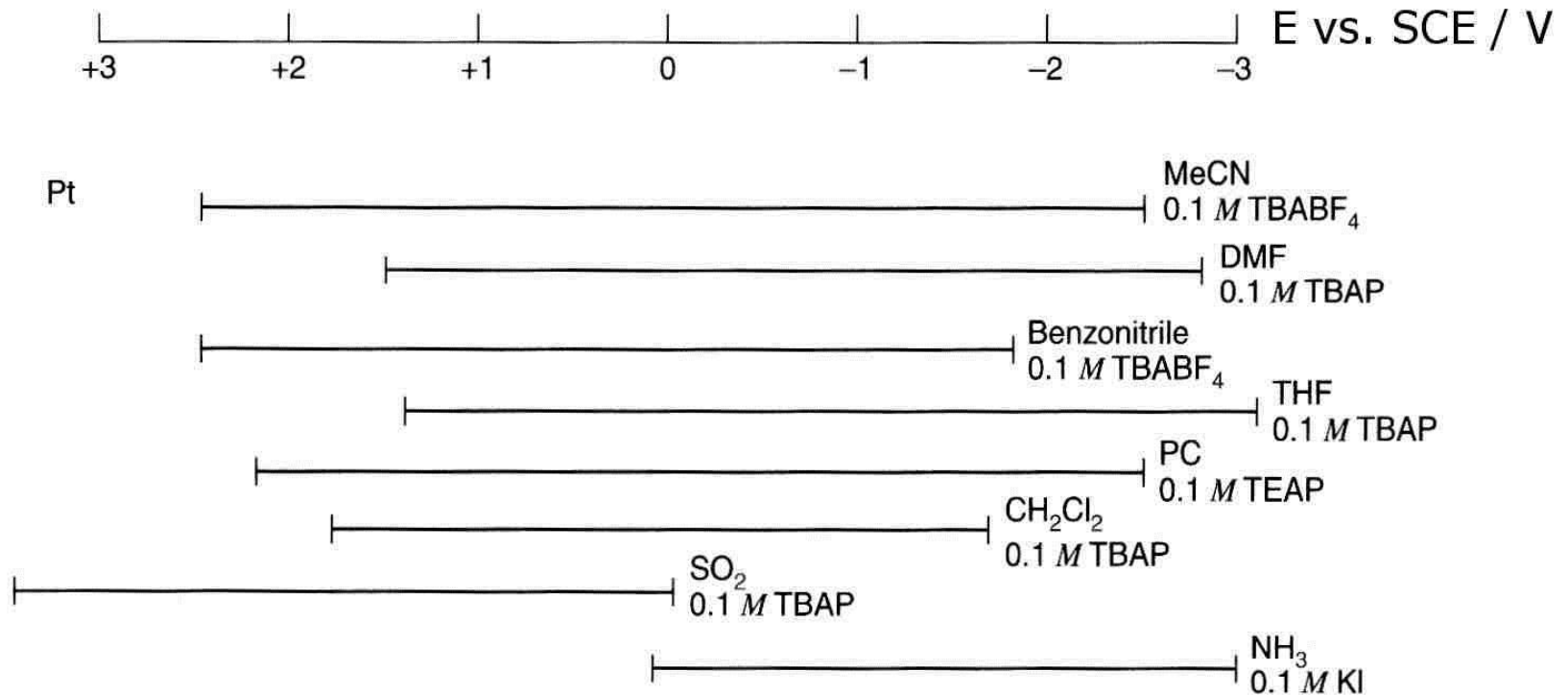
Bei zu negativen Potenzialen



Bei zu positiven Potenzialen



# Nicht-wässrige Medien haben deutlich weitere elektrochemische Fenster

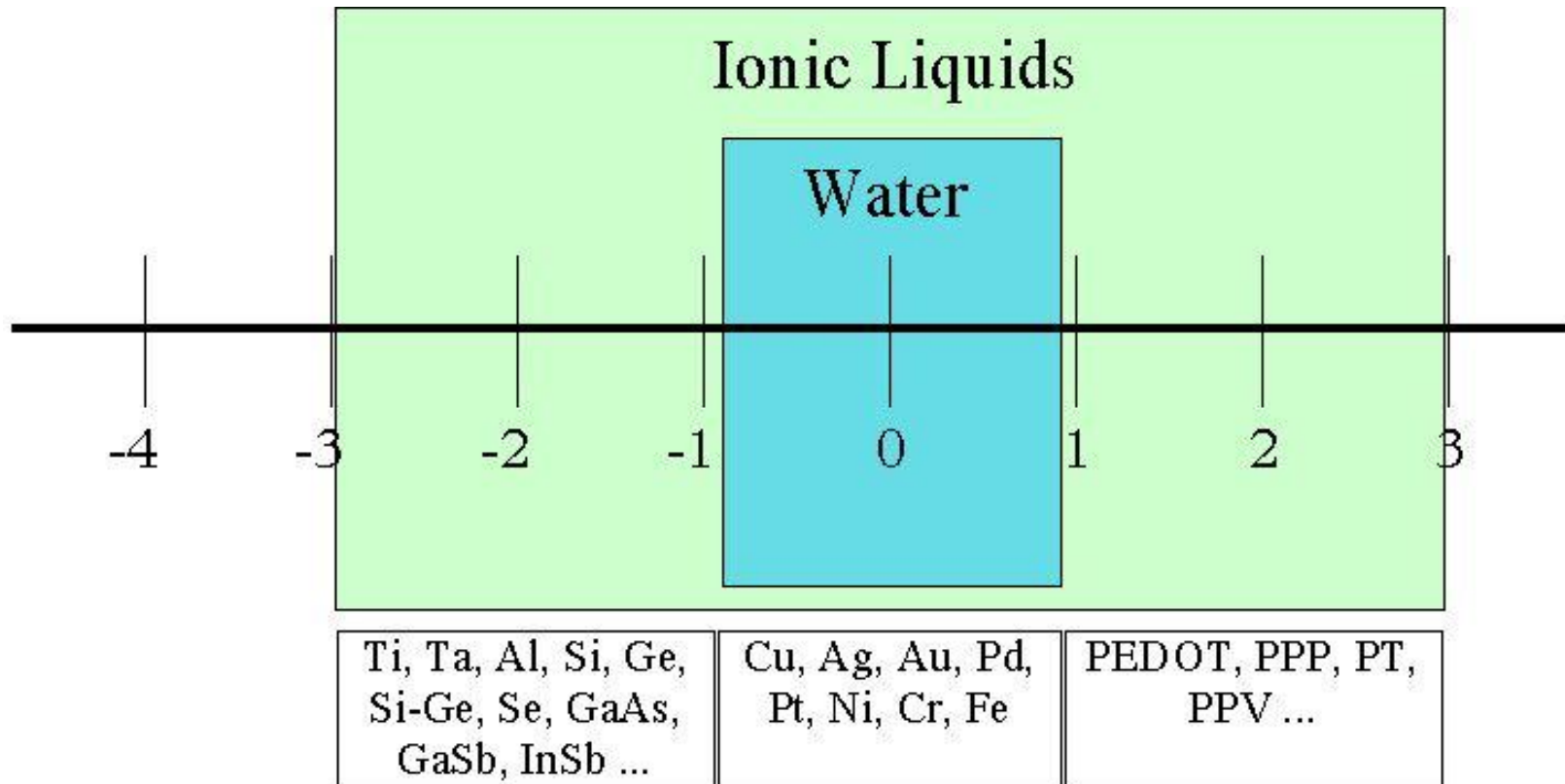


Aber: Teilweise giftig, hoher Dampfdruck, entflammbar,...

Quelle: A. J. Bard, L. M. Faulkner: Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, 2001



# Eine der wichtigsten Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten ist ihr weites elektrochemisches Fenster



F. Endres, ChemPhysChem, 3 (2002) 144

M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, ChemPhysChem, 5 (2004) 1106

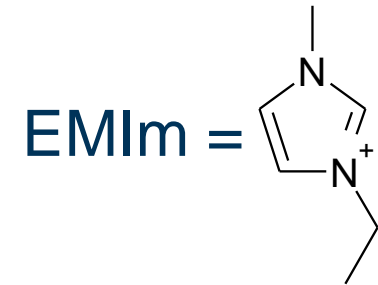
# Vergleich von Ionischen Flüssigkeiten und klassischen Lösemitteln der Galvanotechnik

Ionische Flüssigkeiten bestehen nur aus Ionen. Sie sind geschmolzene Salze.

- + Weite elektrochemische Fenster
- + Sehr niedrige Dampfdrücke
- + Gute Temperaturbeständigkeit
- + Meist nicht entflammbar
  
- Oft relativ hoher Preis
- Höhere Viskositäten → niedrigere Leitfähigkeiten
- Meist Handhabung in Handschuhbox notwendig

# Im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten sind die Viskositäten der meisten ILs deutlich höher

IL	$\eta$ / (mPa s)	$\kappa$ / (mS cm <sup>-1</sup> )
EMImAlCl <sub>4</sub>	18	22.6
EMImF·2.3HF	5	100
EMIm(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	28	8.4
EMIm(CN) <sub>2</sub> N	17	27



Zum Vergleich:  
 $\eta(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K})$   
 = 0.89 mPa s

$\kappa(1\text{M H}_2\text{SO}_4, 291 \text{ K})$   
 = 366 mS cm<sup>-1</sup>

aus H. Ohno, "Electrochemical aspects of ionic liquids",  
 Wiley, 2005

# Welche Systeme sind interessante Kandidaten zur Abscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten?

- Chromlegierungen (z.B. CrNi)
- Aluminium, Magnesium und Legierungen (z.B. ZnAl, ZnMg)
- Refraktärmetalle Tantal, Titan, Niob,...
- Hartmagnetische Legierung  $\text{SmCo}_5$
- Silizium, Germanium und Legierungen
- Nickel, Palladium, Platin, wenn  $\text{H}_2$ -Versprödung ein ernstes Problem darstellt

# Wasserstoffversprödung

- Bildung von Metallhydriden
- Einlagerung von Wasserstoff in Korngrenzen und Fehlstellen



Versprödung des Werkstoffs

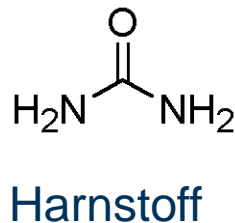
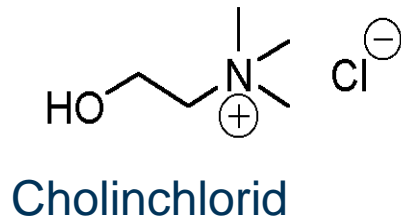


(Verzögerter) Sprödbruch

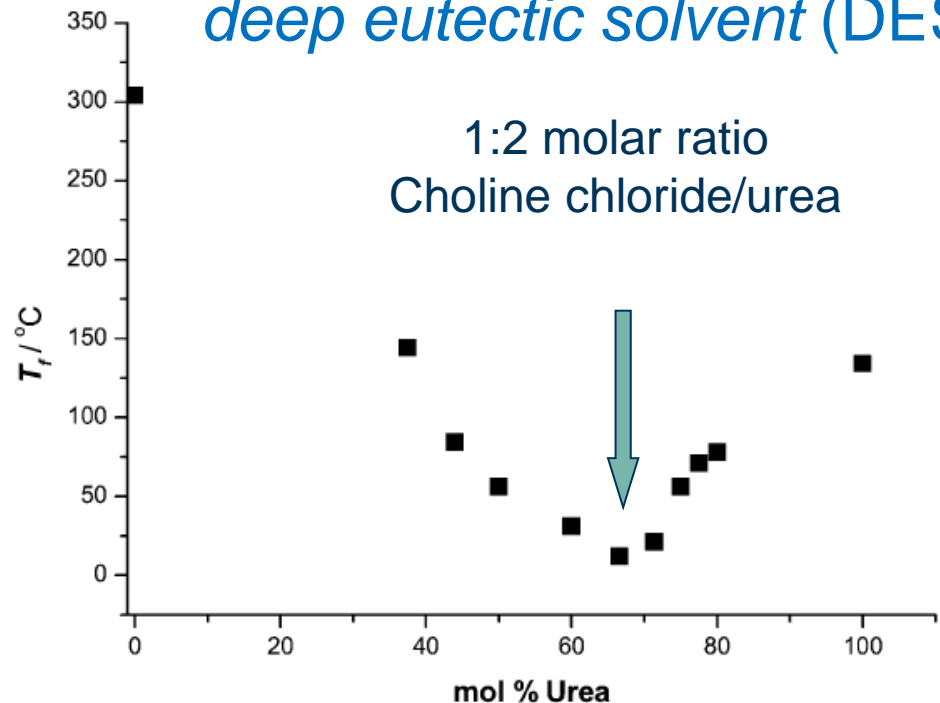
Beispiele:

- Titan in Kontakt mit Wasserstoff (Bildung von Hydriden)
- Galvanisches Verzinken von Stahl

# Mischungen aus Cholinchlorid und Harnstoff sind eine kostengünstige Alternative zu echten ILs



*deep eutectic solvent (DES)*

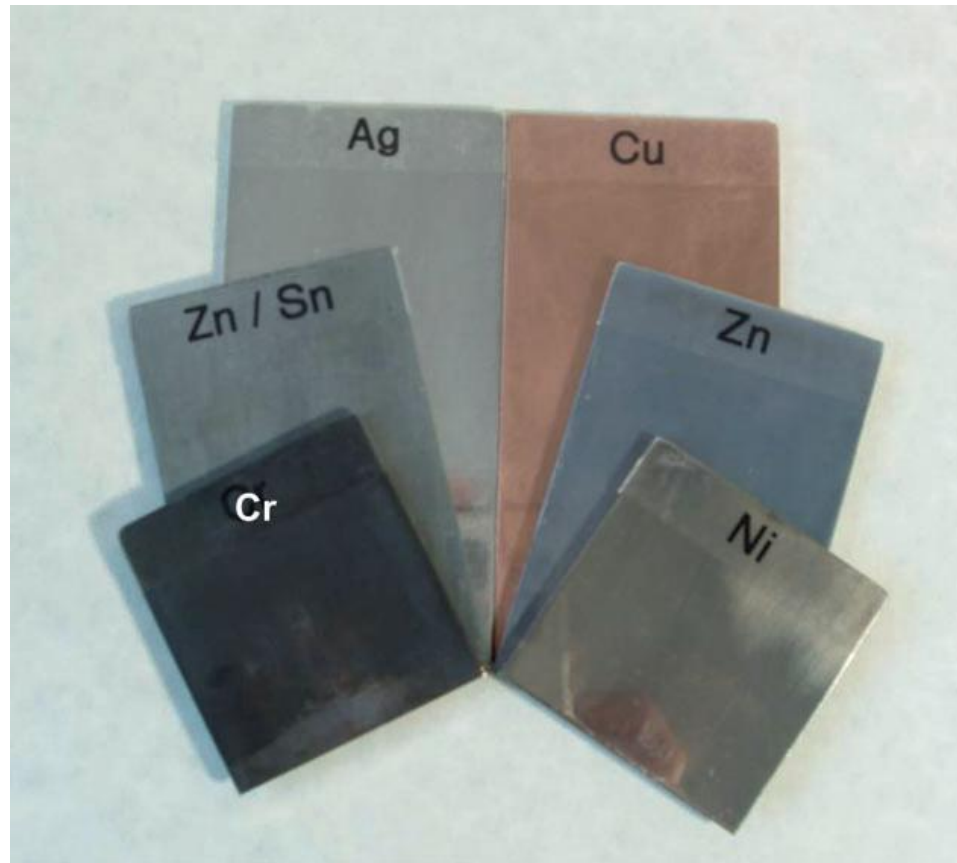


293K:  $\kappa \approx 0.05 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $\eta \approx 1100 \text{ cp}$

A. P. Abbott et al., *Chem. Commun.* (2003) 70

A. P. Abbott et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9142

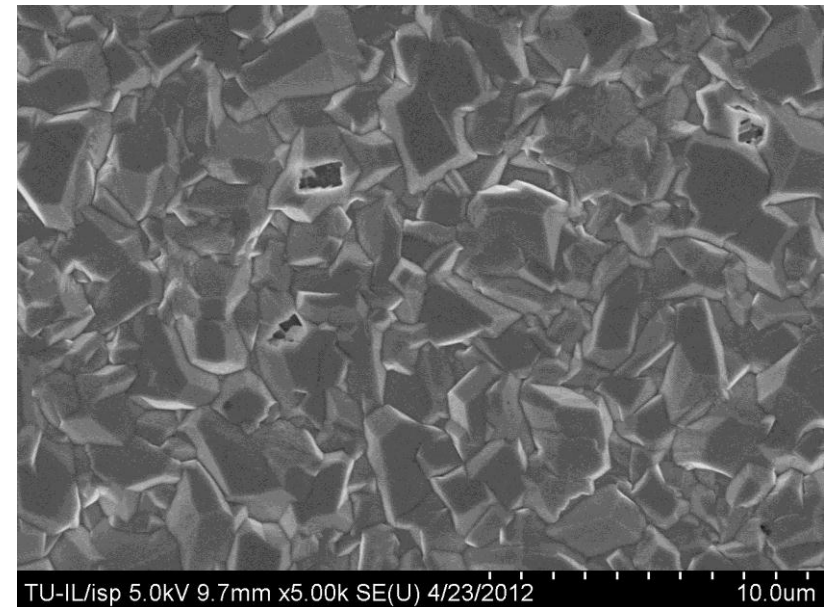
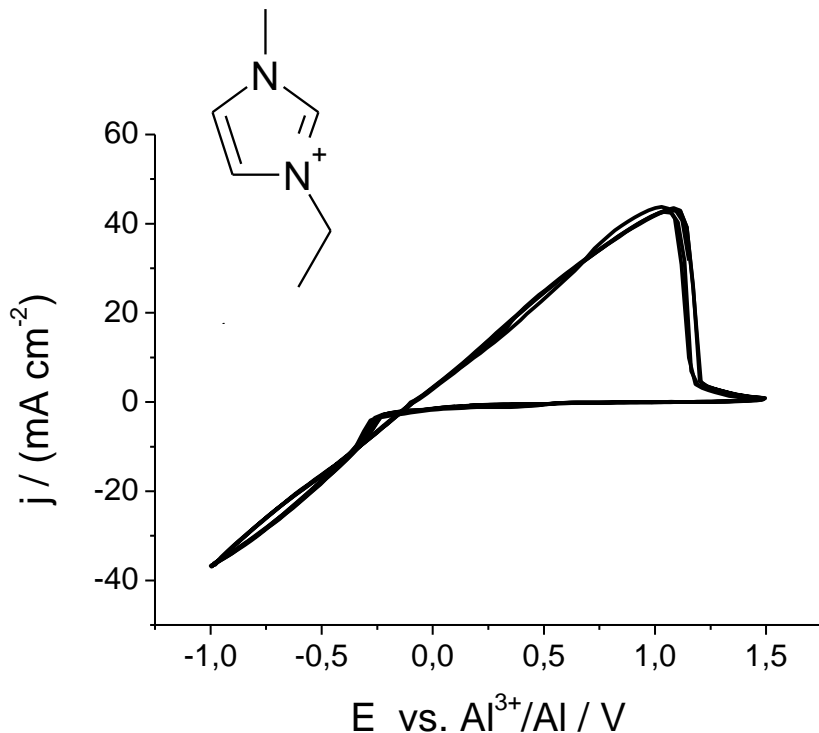
# Eine Reihe von Metallen und Legierungen lassen sich aus den *deep eutectic solvents* abscheiden



aus A. P. Abbott et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2008) 4265.

# Aluminium lässt sich in guter Qualität aus $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ abscheiden

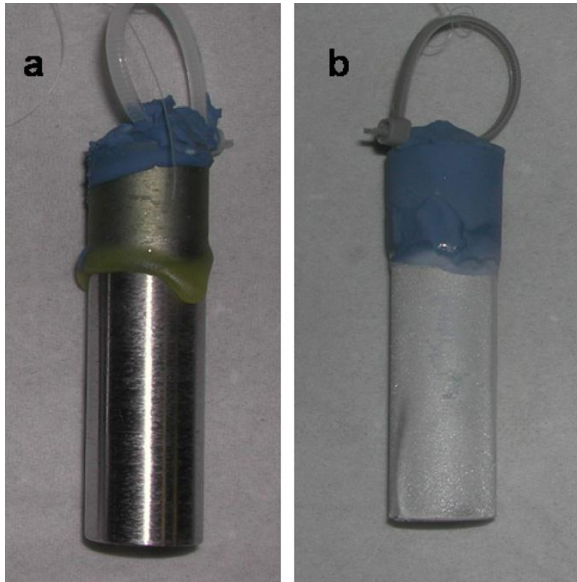
Molares Verhältnis von  $\text{AlCl}_3$  zu  $\text{EMImCl}$  zwischen 2 und 1



2250 s @ 5mA/cm<sup>2</sup>; Q=-2.5 C



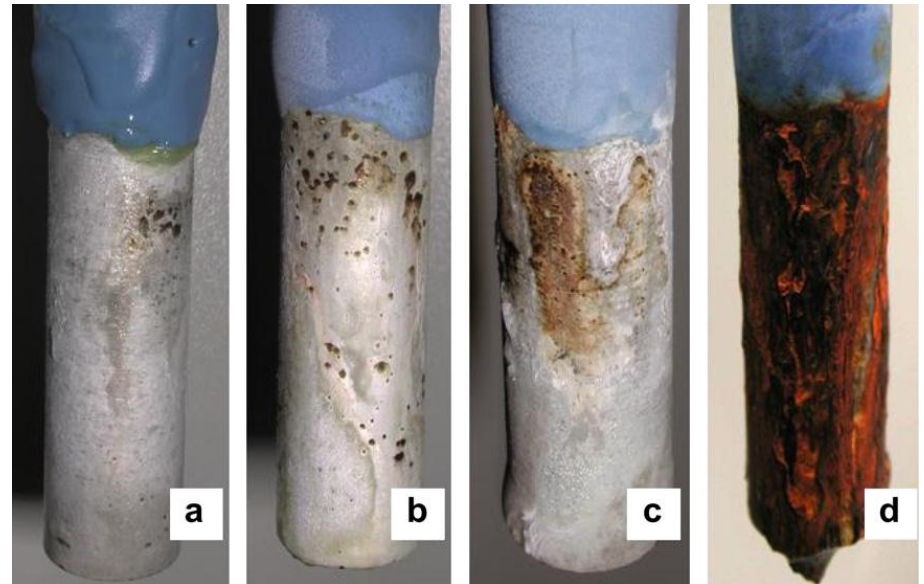
# Al-Schichten zeigen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit



Stahl      Stahl +  
10  $\mu\text{m}$  Al

Al-Abscheidung aus  
[BMIm]Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> bei -10 mA cm<sup>-2</sup>

aus S. Caporali et al., *Corr. Sci.* **50** (2008) 534.



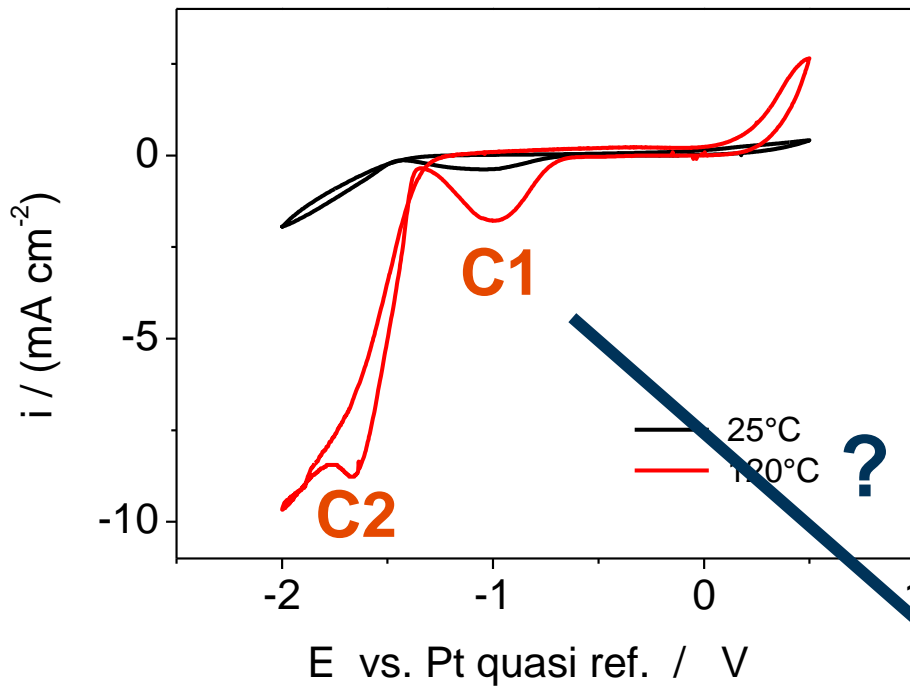
5d      8d      14d      30d

Salzsprühtest (NSS-test)  
50 g/l NaCl, 35° C

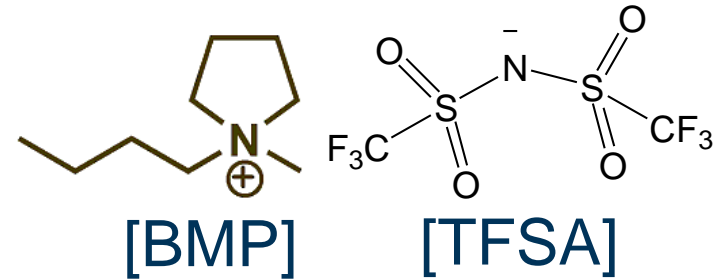
# Die elektrolytische Tantal-Abscheidung ist für eine Reihe von Anwendungen interessant

- Medizintechnik: Tantal als biokompatibles Material zur Beschichtung von NiTi
- Oberflächenfunktionalisierung für Anwendungen in besonders aggressiven Medien: hohe Stabilität von Tantal gegen Säuren und Laugen

# Die Reduktion von Tantalpentafluorid in ILs ist ein mehrstufiger Prozess



Cyclic Voltammogram ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ )  
in  $0.5 \text{ M TaF}_5$  in [BMP][TFSA]



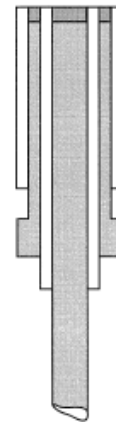
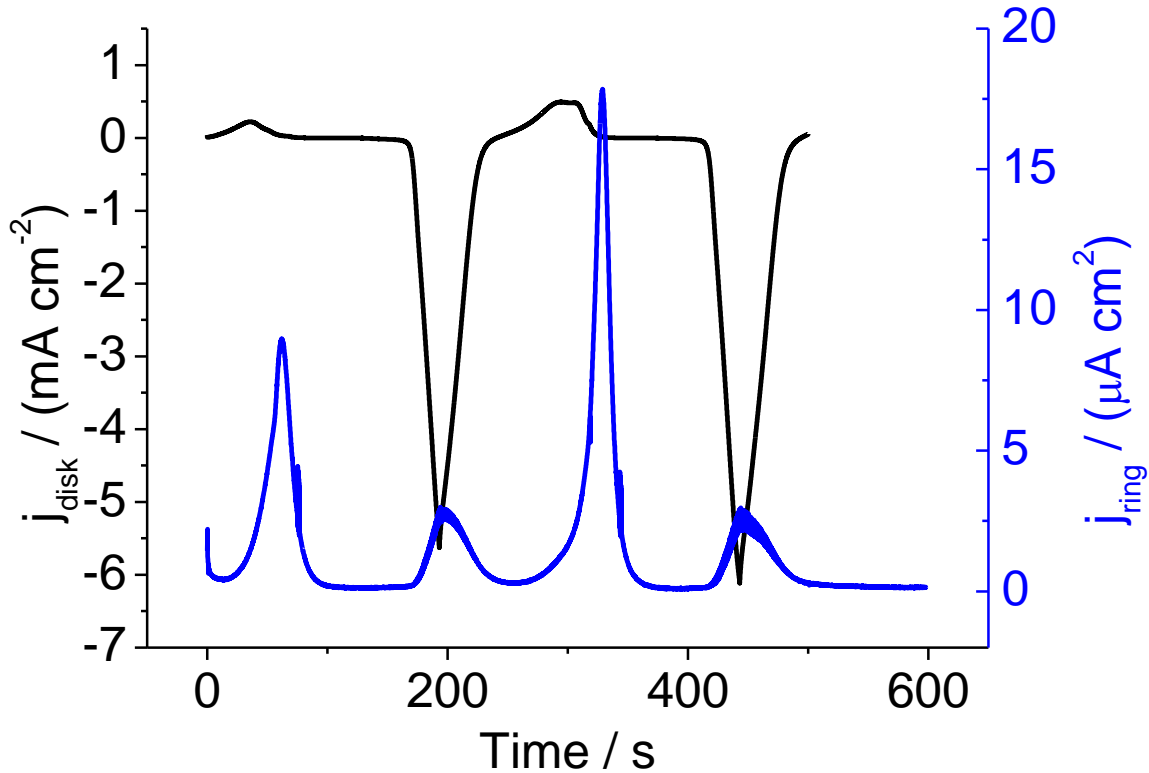
**C1** Keine Masseänderung  
an der Elektrode

**C2** Massezunahme an der  
Elektrode

Mögliche Reaktionen

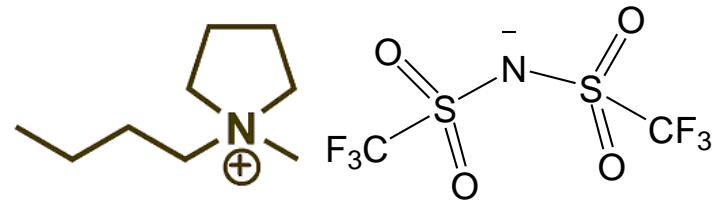


# Die Zwischenprodukte der Reduktion von TaF<sub>5</sub> können elektrochemisch detektiert werden

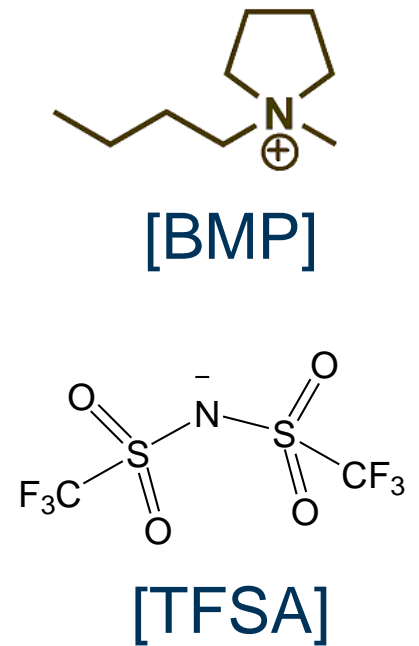
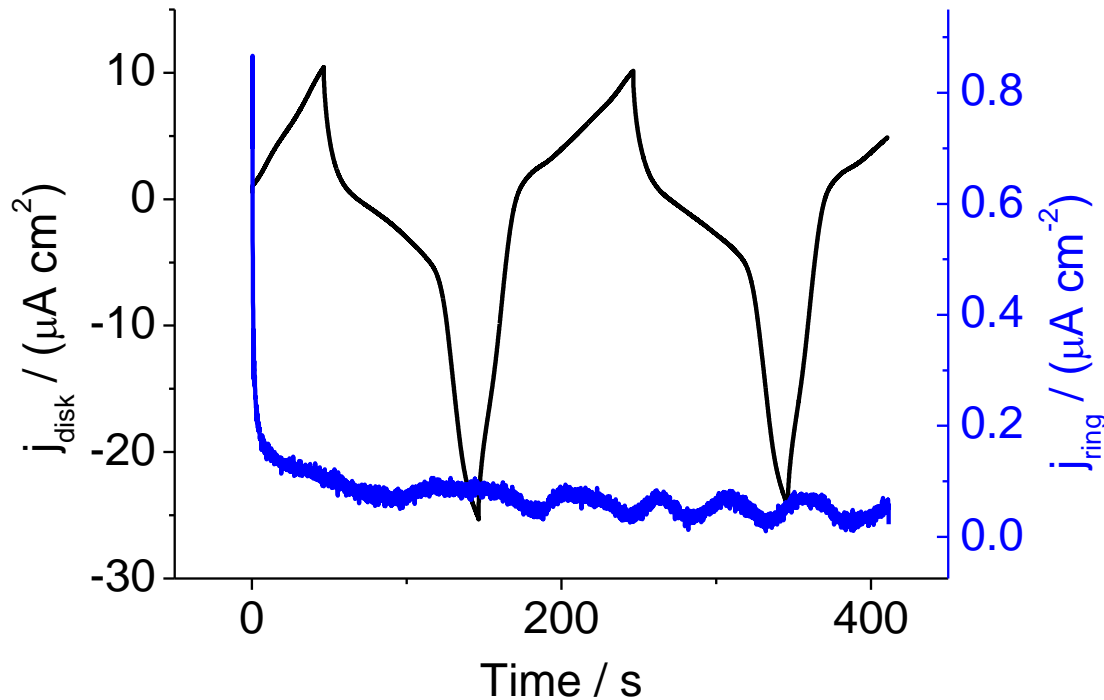


Source: A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, 2nd ed., Wiley, 2001

[BMP][TFSA] containing 0.5 TaF<sub>5</sub> cycled (20 mV s<sup>-1</sup>) at 298 K between 0.5 and -2.0 V vs. Pt quasi ref., ring potential 0.35 V vs. Pt quasi ref.

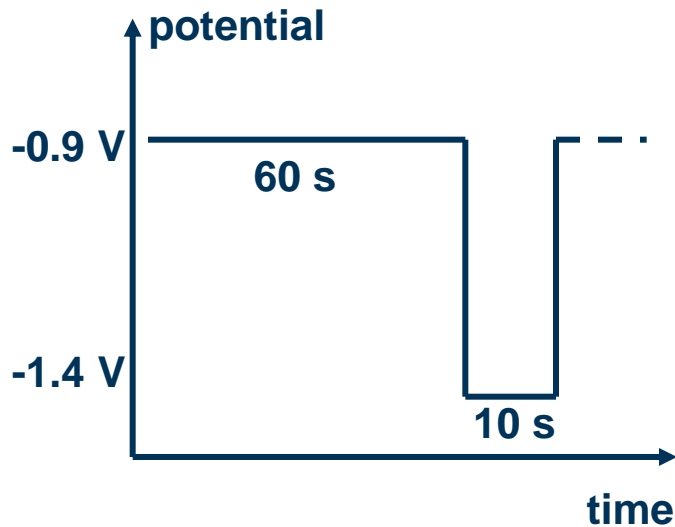


# Keine Zwischenprodukte in der reinen ionischen Flüssigkeit

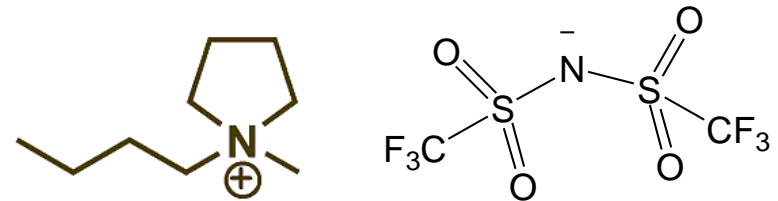
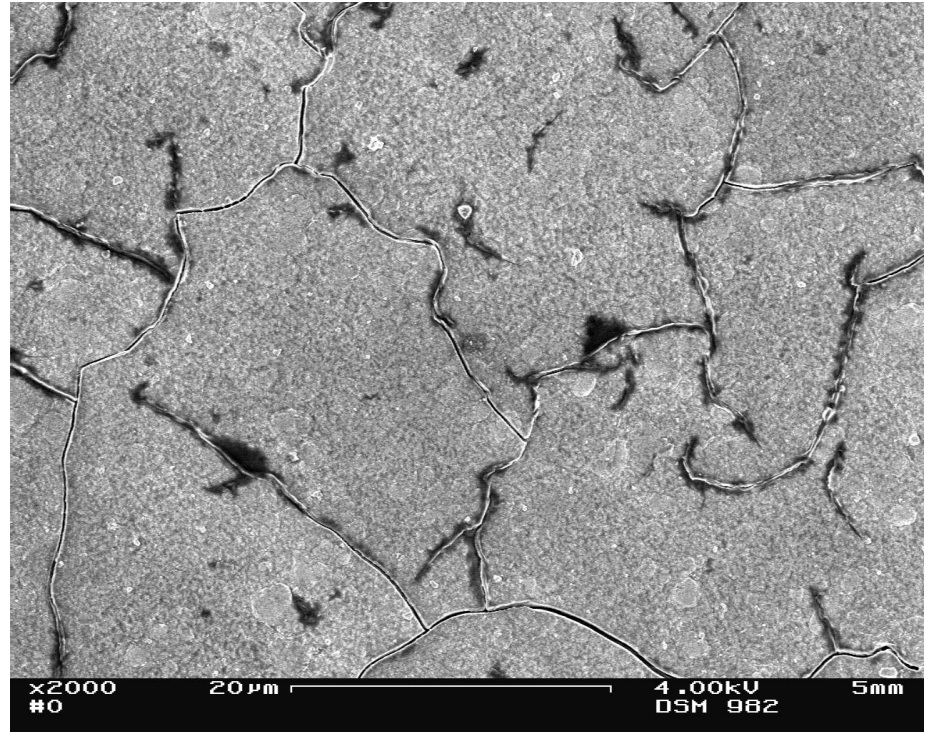


Pure [BMP][TFSA] cycled ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) at 298 K between 0.5 and -2.0 V vs. Pt quasi ref., ring potential 0.35 V vs. Pt quasi ref.

# Gepulste Abscheidung verbessert die Haftung der Tantal-Schichten



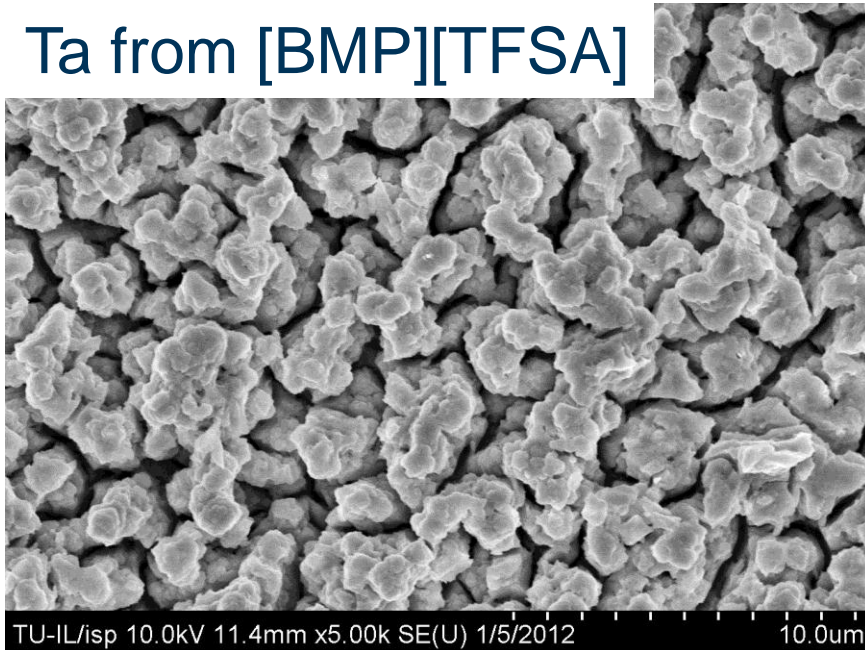
0.5 M TaF<sub>5</sub> in [BMP][TFSA] 125° C



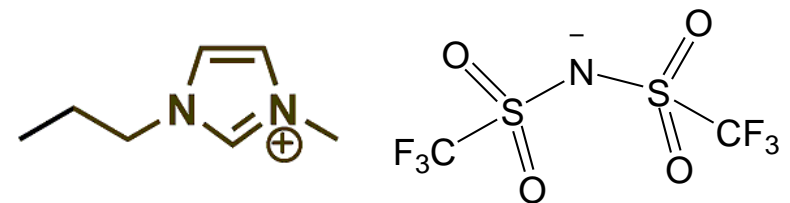
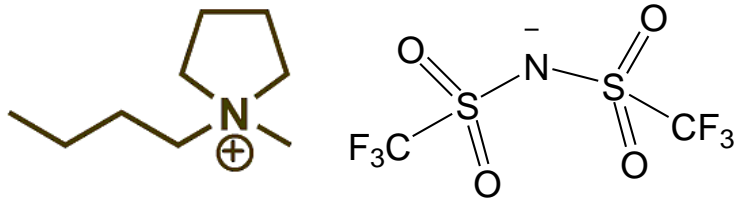
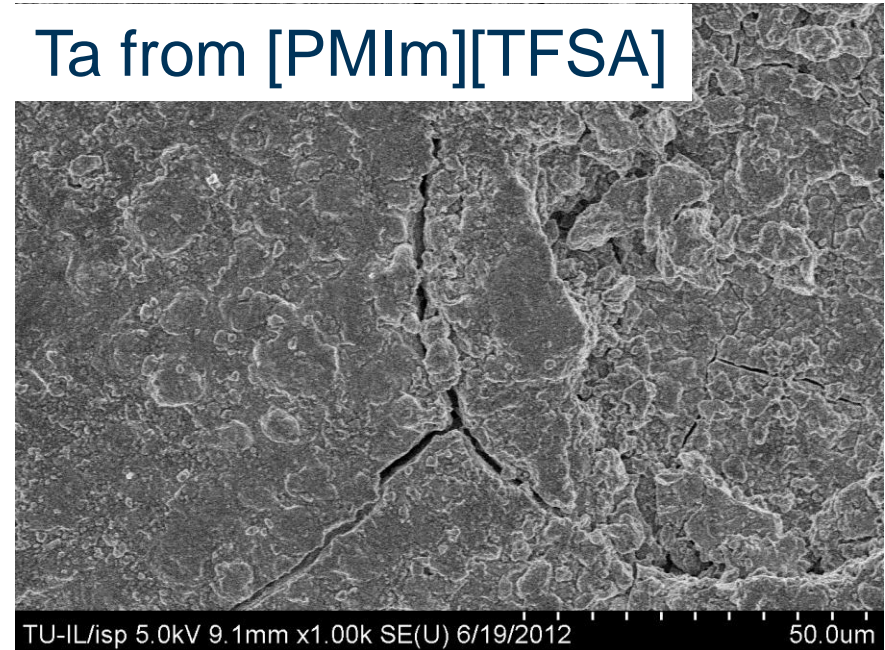


# Das Kation der ILs hat einen starken Einfluss auf die elektrochemische Schichtbildung

Ta from [BMP][TFSA]

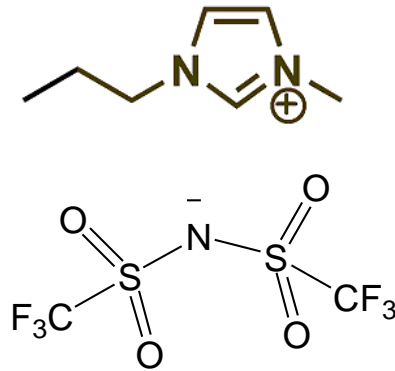
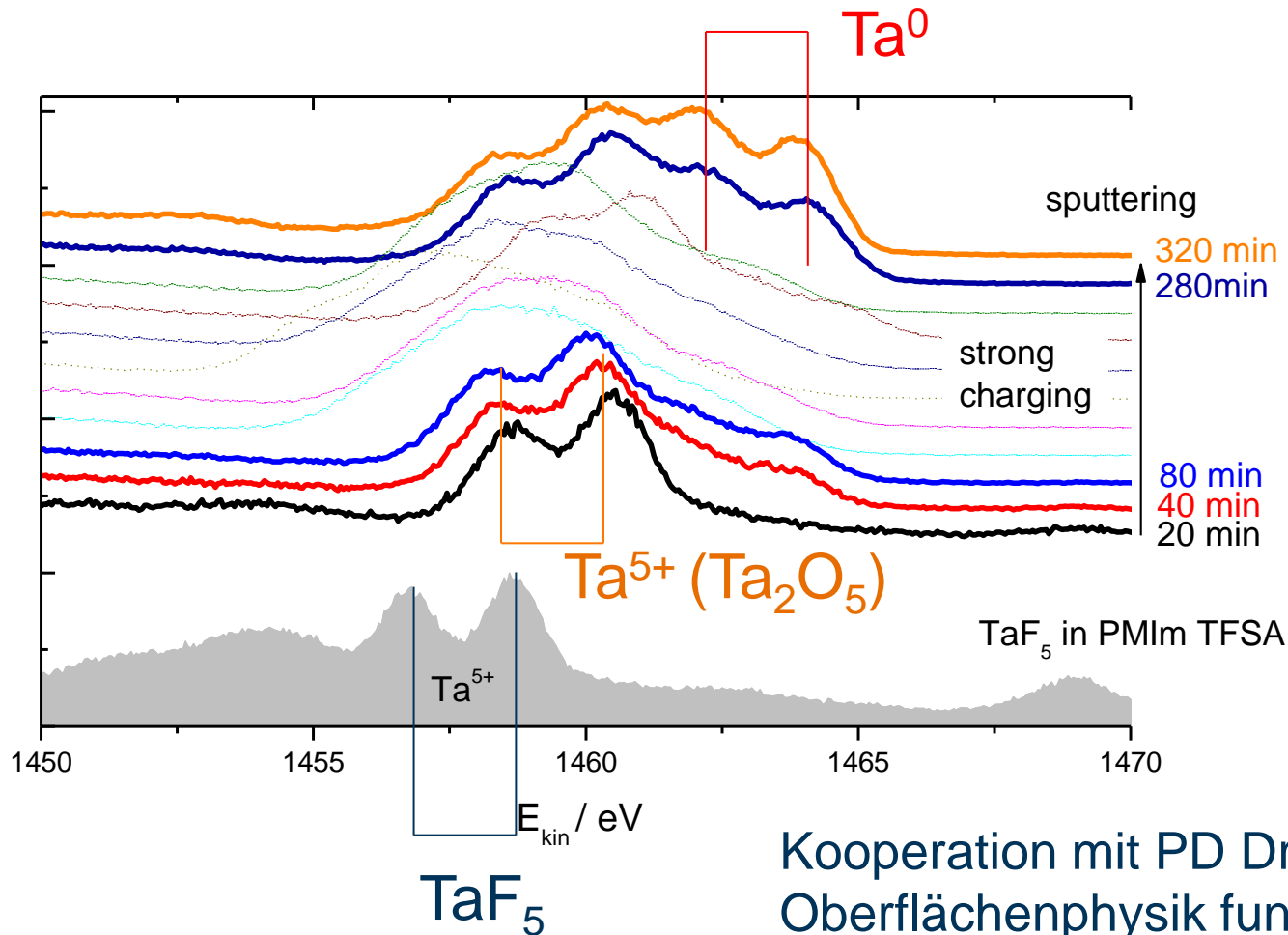


Ta from [PMIm][TFSA]



Deposition by potentiostatic square pulses  
60s -0.8V / 60s -1.7V, IL with 0.5 M TaF<sub>5</sub>

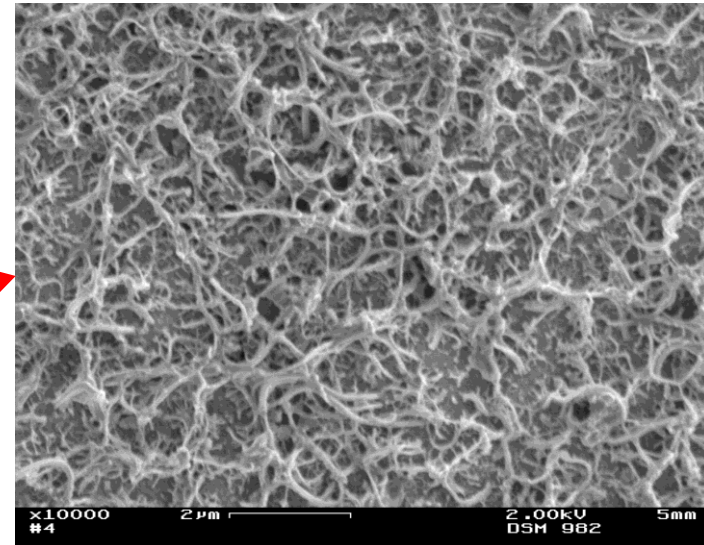
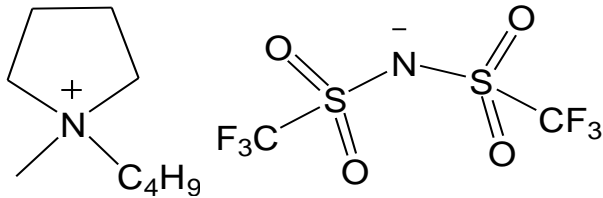
# Häufig enthalten die Tantal-Schichten aus Imidazolium ILs Oxide und Subhalogenide



Kooperation mit PD Dr. Stefan Krischok  
Oberflächenphysik funktioneller  
Nanostrukturen

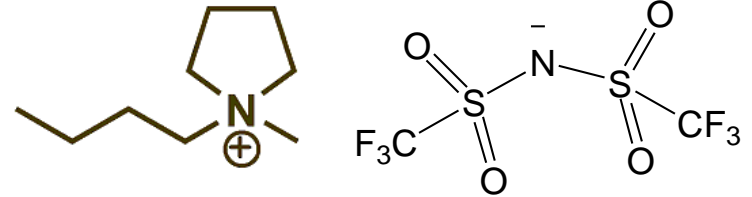


# Silizium kann aus ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch abgeschieden werden

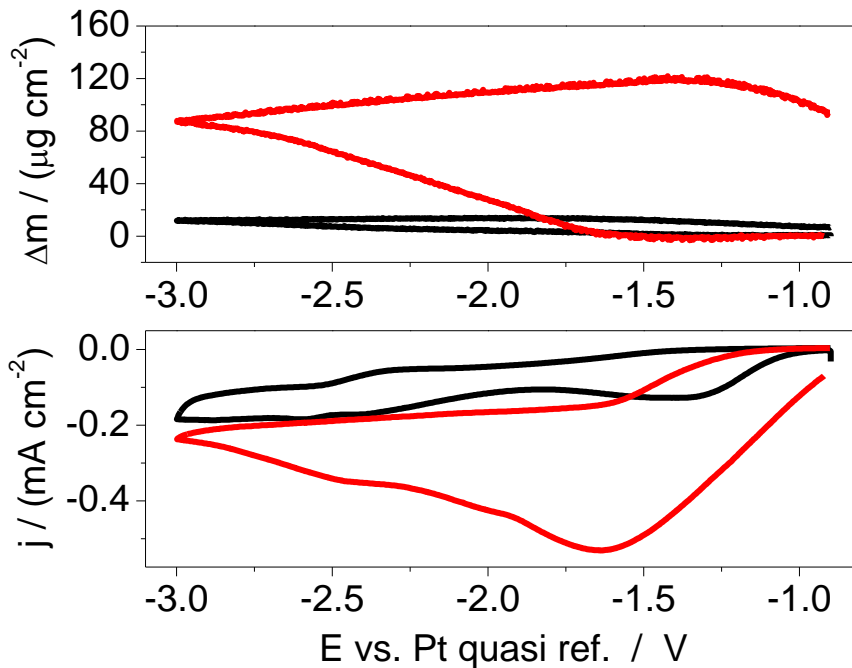


Porous silicon layer deposited from  
1 M  $\text{SiCl}_4$ /[BMP][TFSA] at 25° C  
2 h at -2 V vs. Ag  
Substrate nickel

# In das abgeschiedene Silizium kann elektrochemisch Lithium legiert werden



— Neat IL  
 — IL + 1 M Li[TFSA]



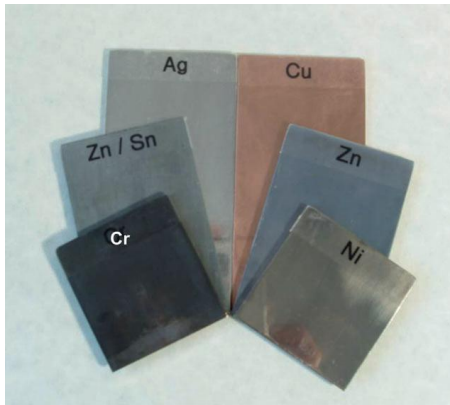
Why silicon for lithium ion batteries?

$\text{LiC}_6$  370 mAh/g

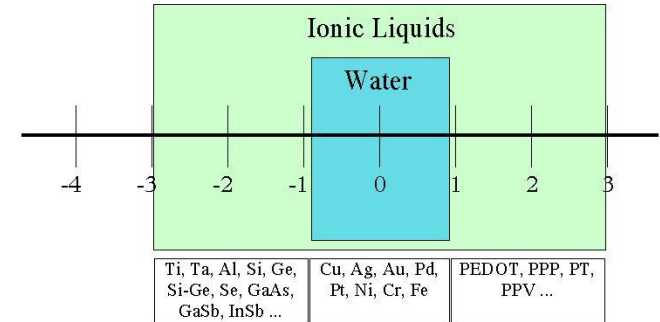
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  4200 mAh/g

# Ionische Flüssigkeiten bieten vielfältige Möglichkeiten für die elektrolytische Abscheidung

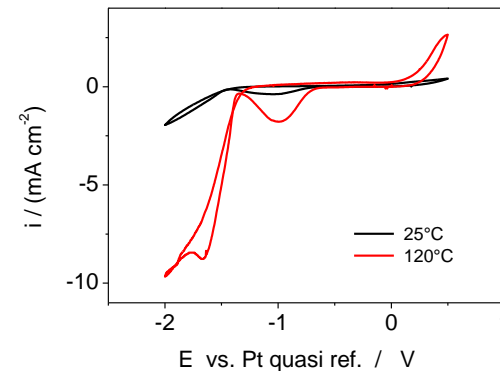
Metalle und Legierungen zugänglich, die aus wässrigen Medien nicht abscheidbar sind



Noch reichlich Forschungsbedarf bei den Grundlagen der elektrochemischen Prozesse in ILs



Für einige Anwendungen könnten die *deep eutectic solvents* eine interessante und kostengünstige Alternative zu echten ILs sein



# Vielen Dank...



Deutscher Akademischer Austausch Dienst  
German Academic Exchange Service



Alexander von Humboldt  
Stiftung/Foundation

Landesgraduiertenförderung Thüringen