

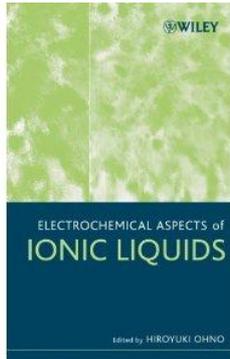
Elektrochemische Abscheidung reaktiver Elemente und Verbindungen aus ionischen Flüssigkeiten

Andreas Bund, Adriana Ispas

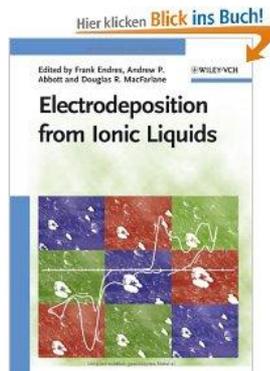
Materials Valley e.V.

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

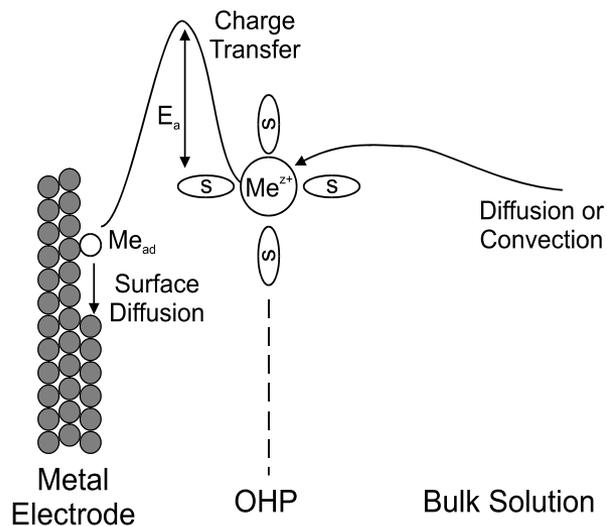


Frank Endres, Douglas MacFarlane, Andrew Abbott:
Electrodeposition from Ionic Liquids
John Wiley & Sons, 2008
ISBN-13: 978-3527315659

Photographs of the book covers from www.amazon.de

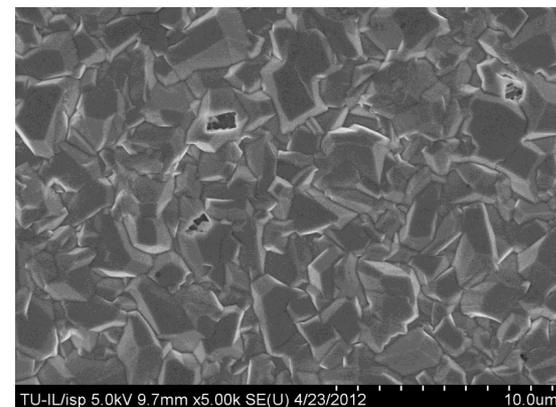
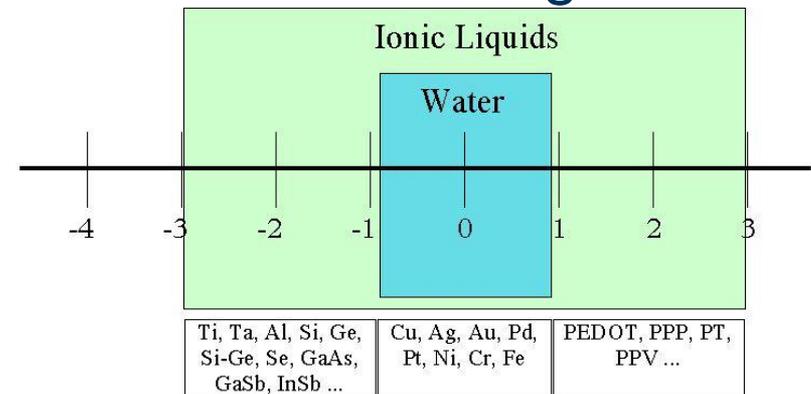
Dieser Beitrag wird elektrochemische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten behandeln

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



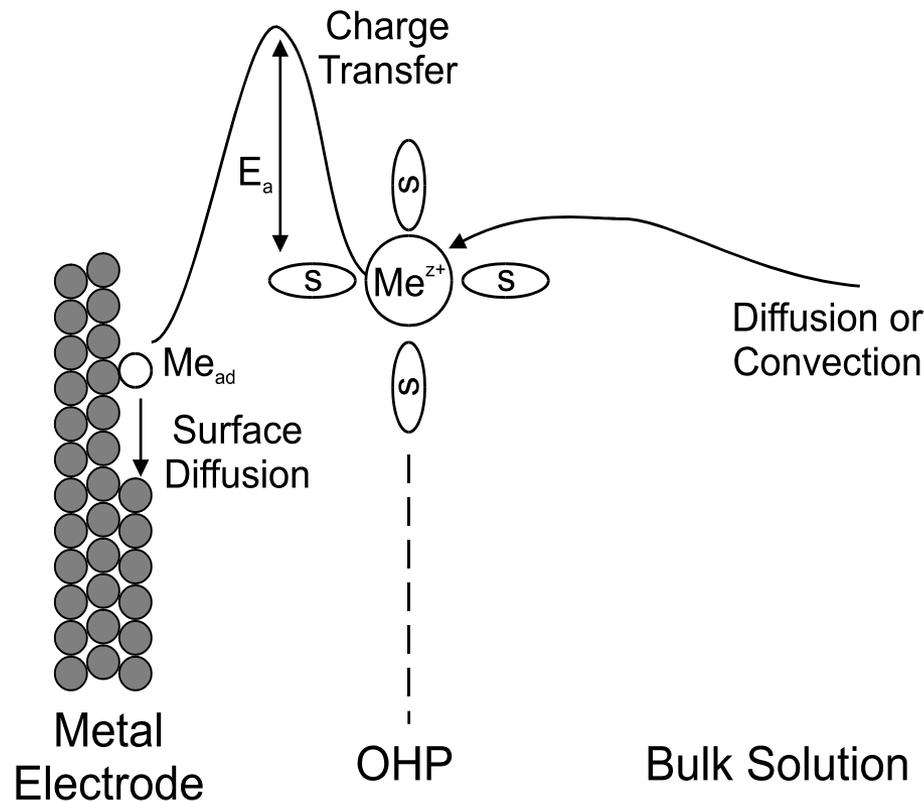
$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Me}^{z+})}{a(\text{Me})}$$

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?

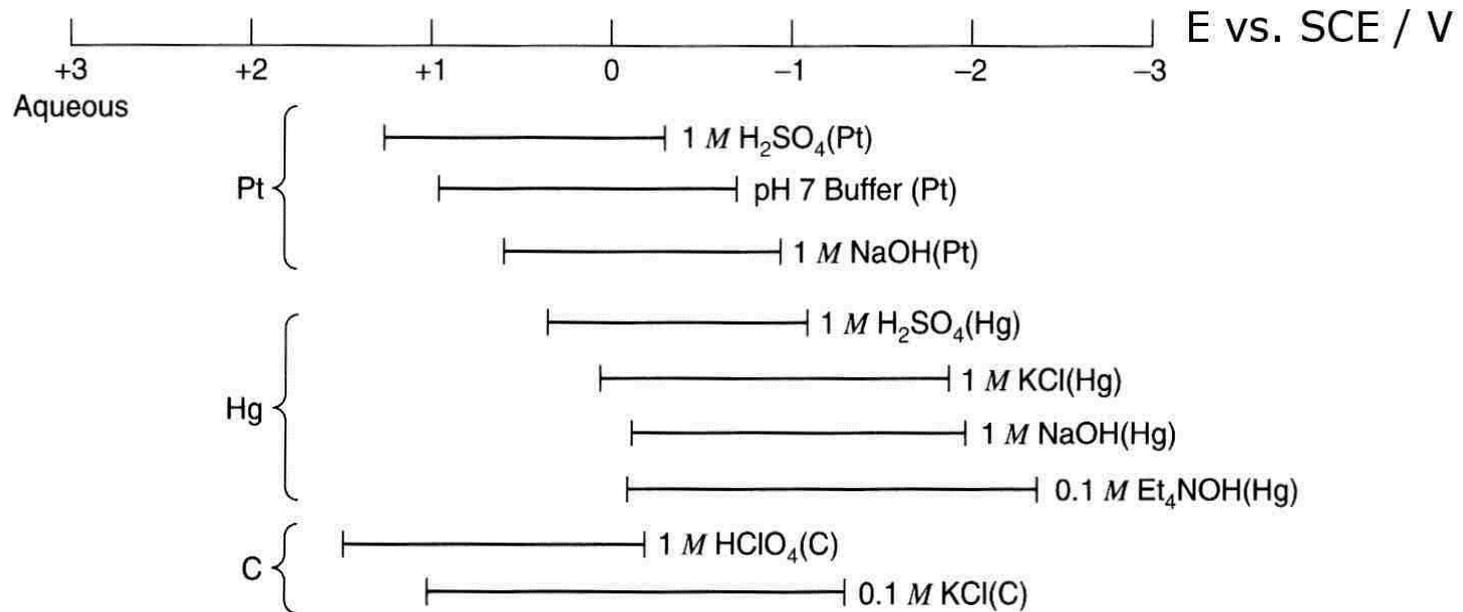
- Funktionalisierung von Oberflächen (z.B. Korrosionsschutz)
- Herstellung selbsttragender Werkstücke (Galvanoformung)
- Dekorative Anwendungen (Vergolden, Versilbern,...)
- Trennung und Reinigung (z.B. Kupferraffination)
- Bearbeitung von Werkstoffen ohne starke mechanische Belastung (*electrochemical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



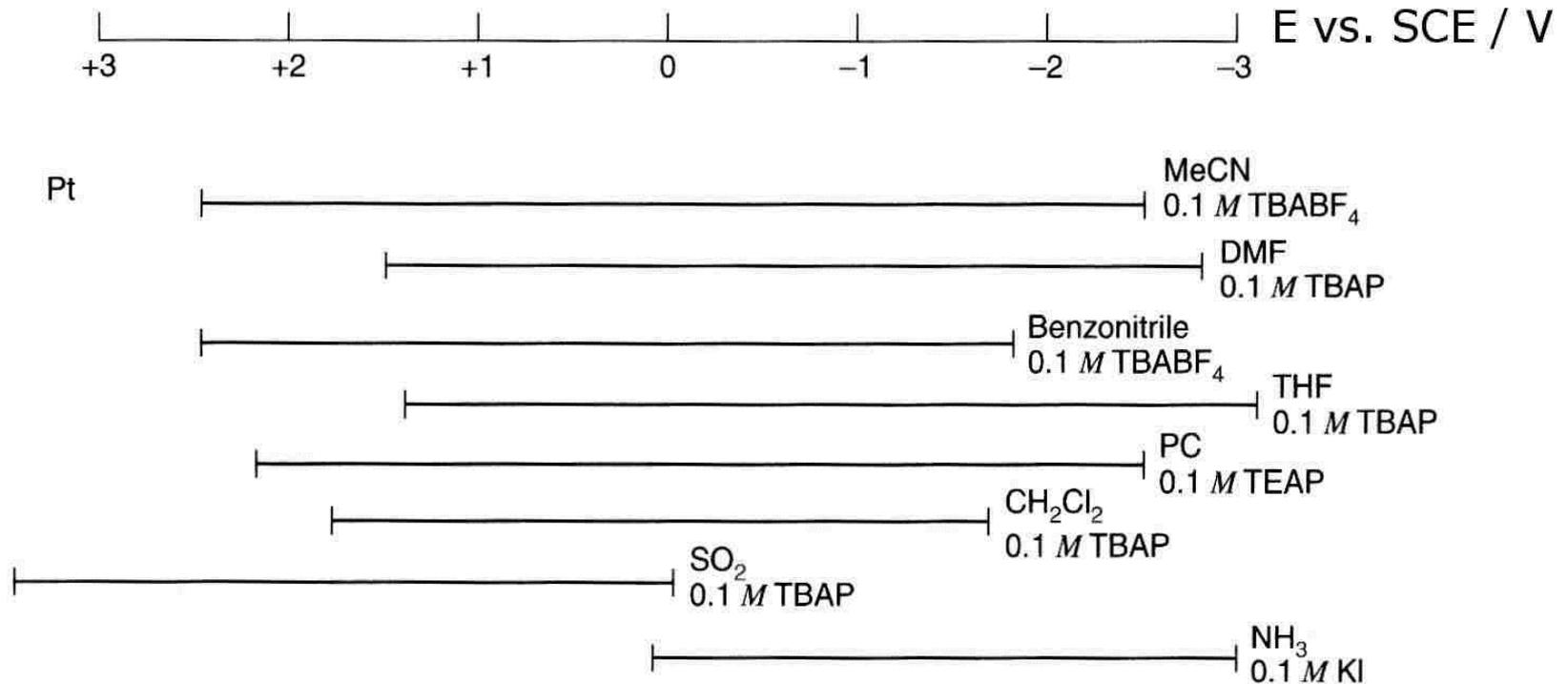
Bei zu negativen Potenzialen



Bei zu positiven Potenzialen



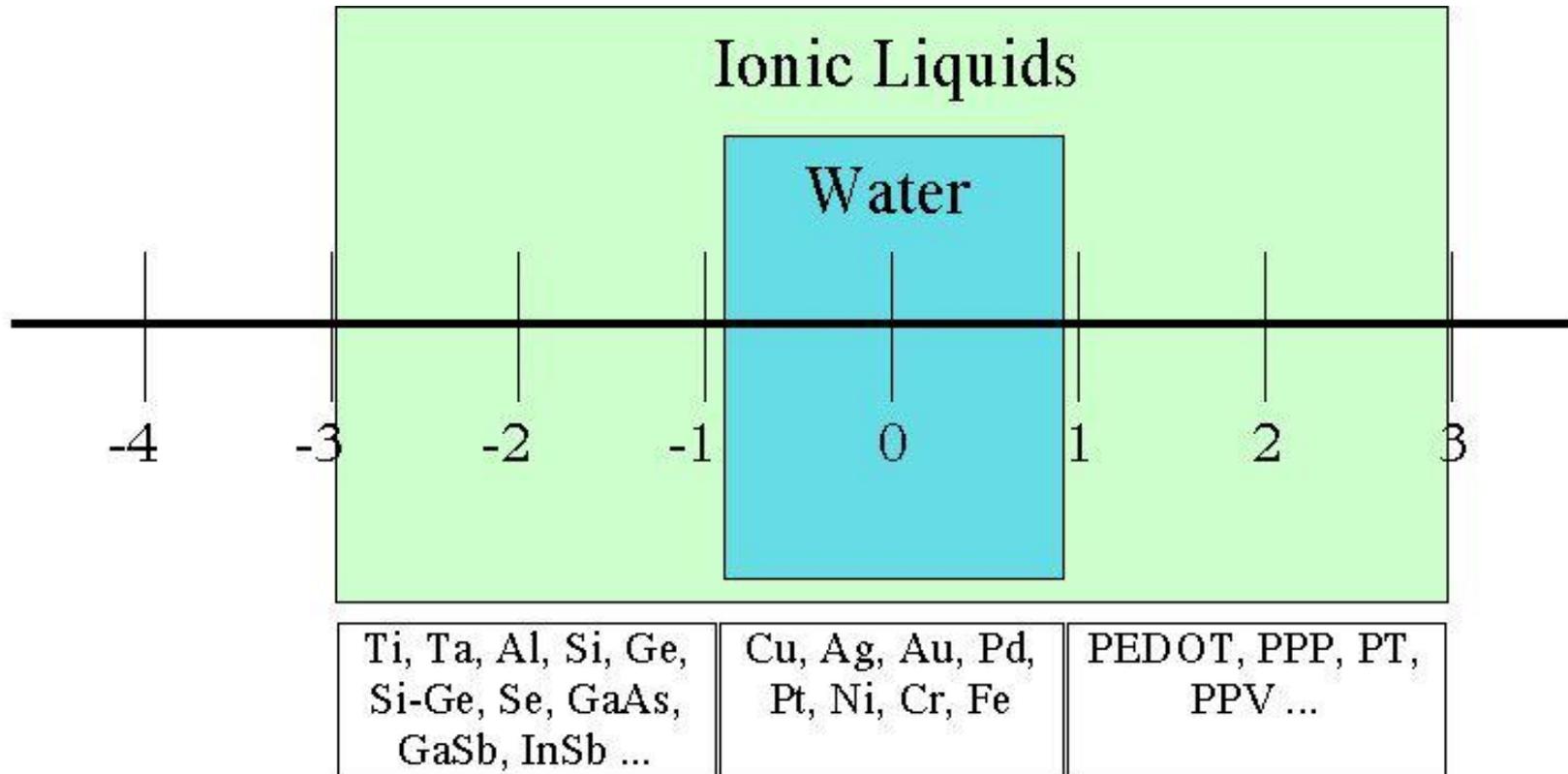
Nicht-wässrige Medien haben deutlich weitere elektrochemische Fenster



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

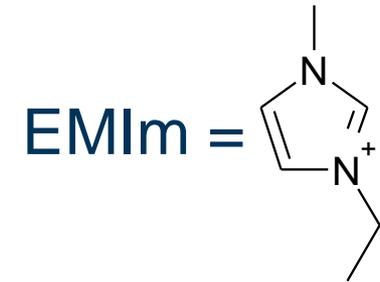
Ionische Flüssigkeiten bestehen nur aus Ionen. Sie sind geschmolzene Salze.

- + 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	η / (mPa s)	κ / (mS cm ⁻¹)
EMImAlCl ₄	18	22.6
EMImF·2.3HF	5	100
EMIm(CF ₃ SO ₂) ₂ N	28	8.4
EMIm(CN) ₂ 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⁻¹

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 SmCo_5
- Silizium, Germanium und Legierungen
- Nickel, Palladium, Platin, wenn H_2 -Versprödung ein ernstes Problem darstellt

Wasserstoffversprödung

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



Versprödung des Werkstoffs

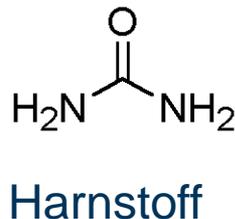
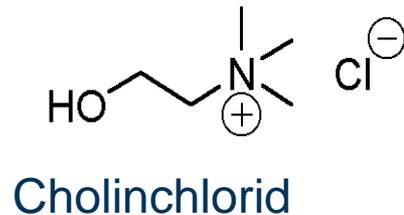


(Verzögerter) Sprödbruch

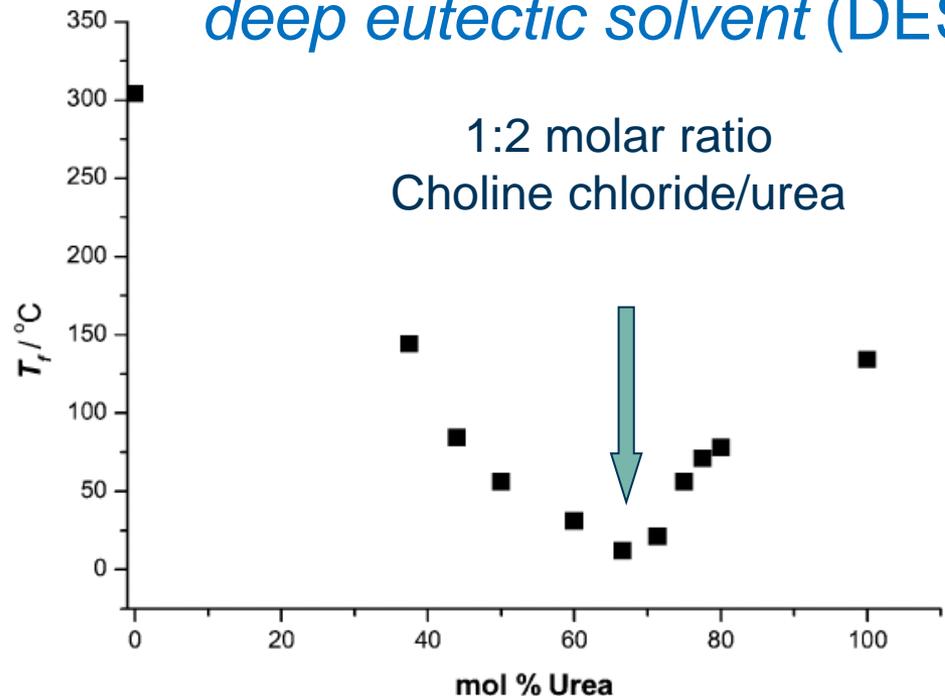
Beispiele:

- 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)

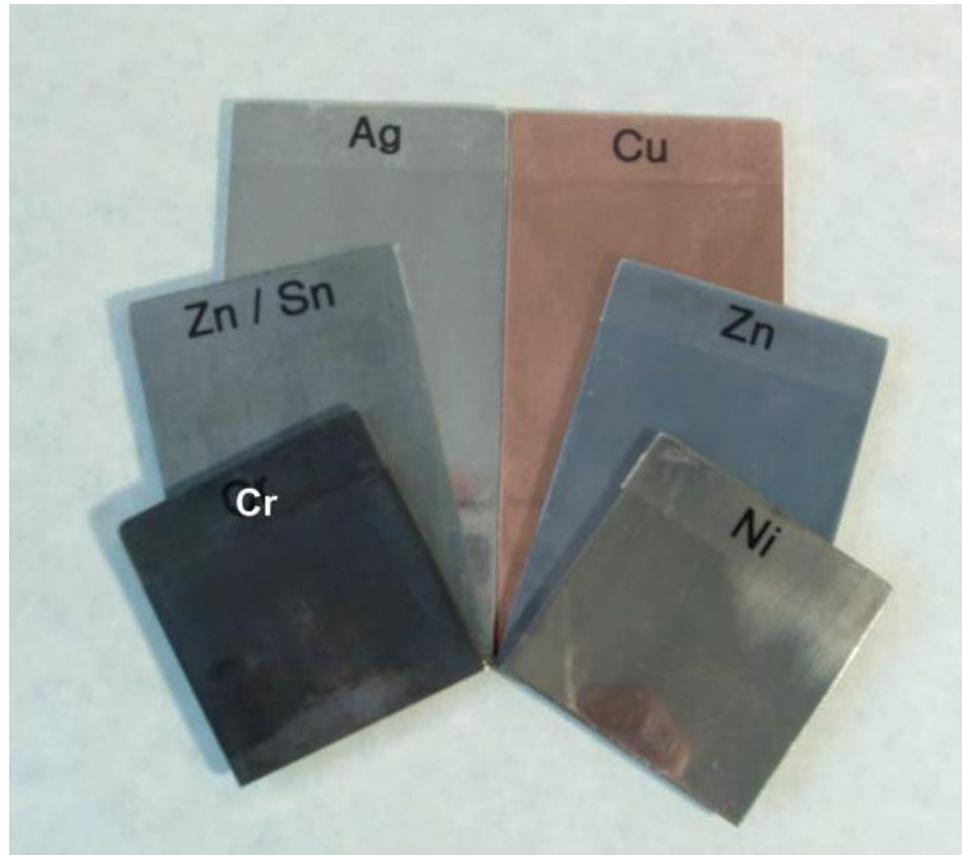


293K: $\kappa \approx 0.05 \text{ mS cm}^{-1}$, $\eta \approx 1100 \text{ cp}$

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

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

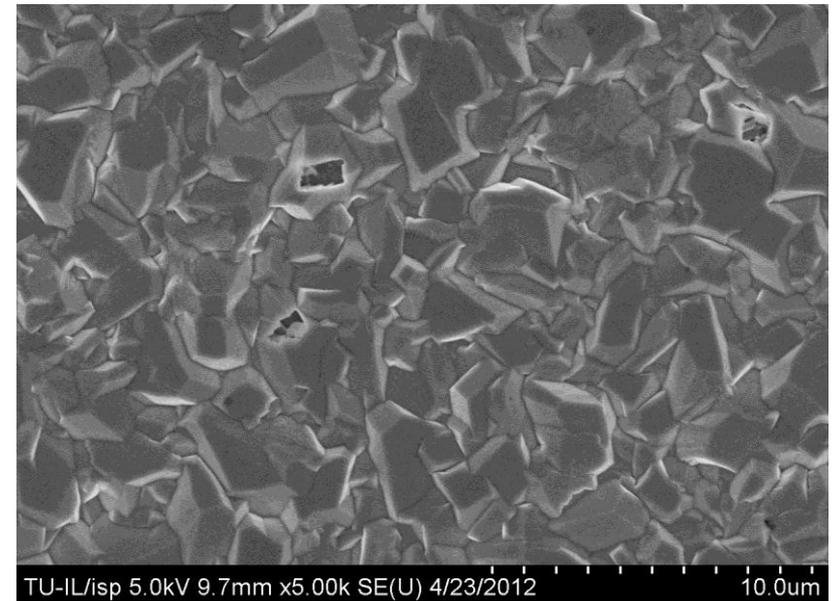
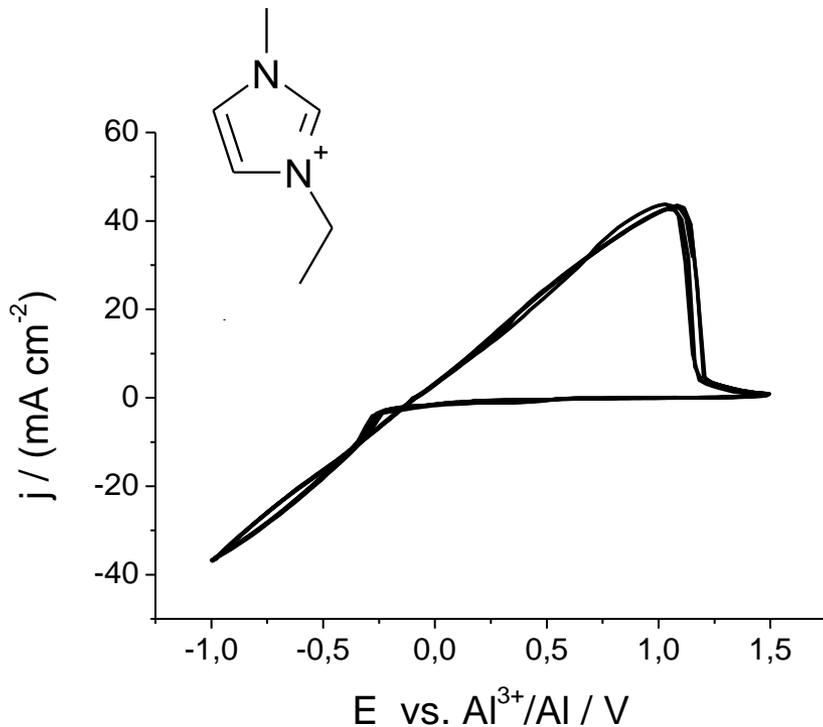
Eine Reihe von Metallen und Legierungen lassen sich aus den *deep eutectic solvents* abscheiden



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

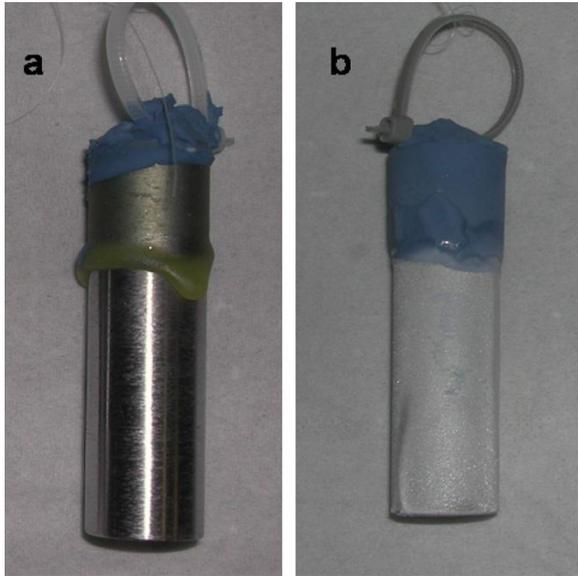
Aluminium lässt sich in guter Qualität aus $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ abscheiden

Molares Verhältnis von AlCl_3 zu EMImCl zwischen 2 und 1



2250 s @ 5mA/cm²; Q=-2.5 C

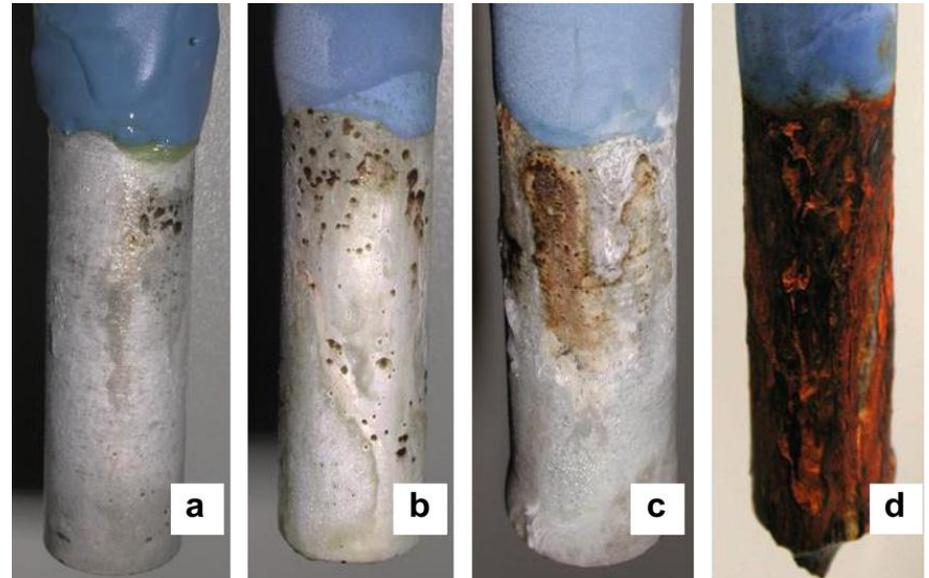
Al-Schichten zeigen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit



Stahl Stahl +
10 µm Al

Al-Abscheidung aus
[BMIm]Al₂Cl₇ bei -10 mA cm⁻²

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



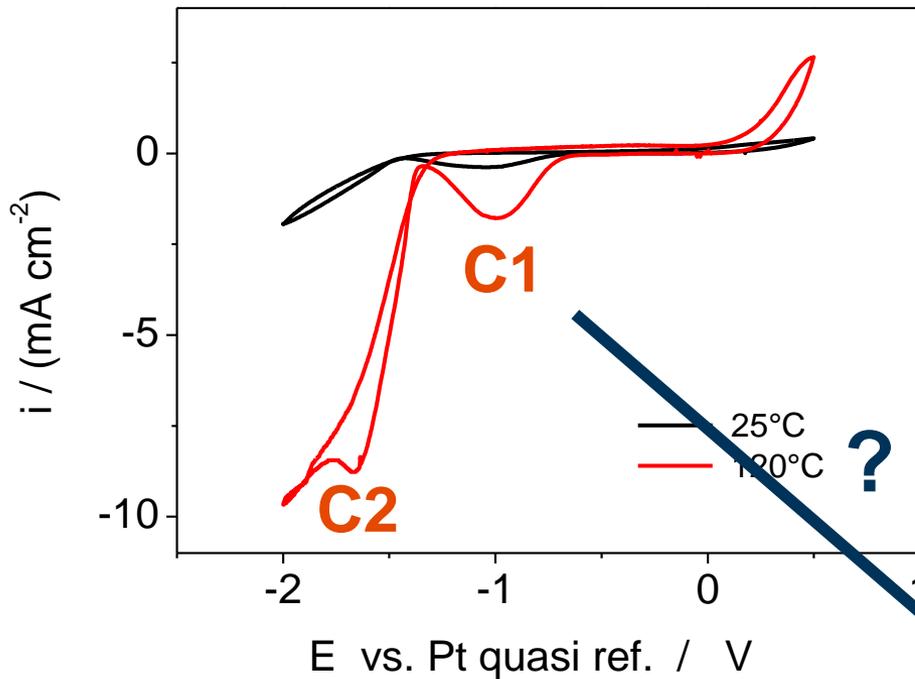
5d 8d 14d 30d

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

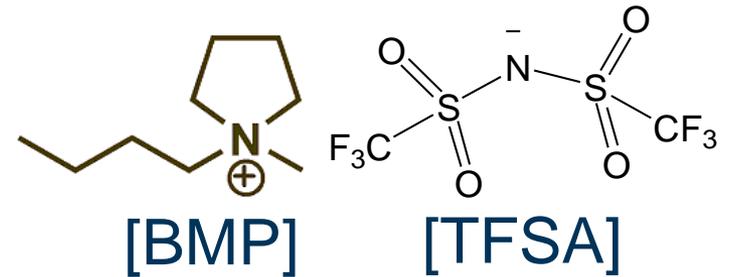
Die elektrolytische Tantal-Abscheidung ist für eine Reihe von Anwendungen interessant

- 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 mV s^{-1})
in 0.5 M TaF_5 in [BMP][TFSA]



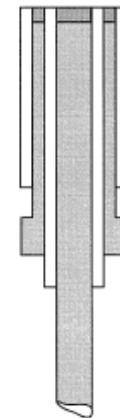
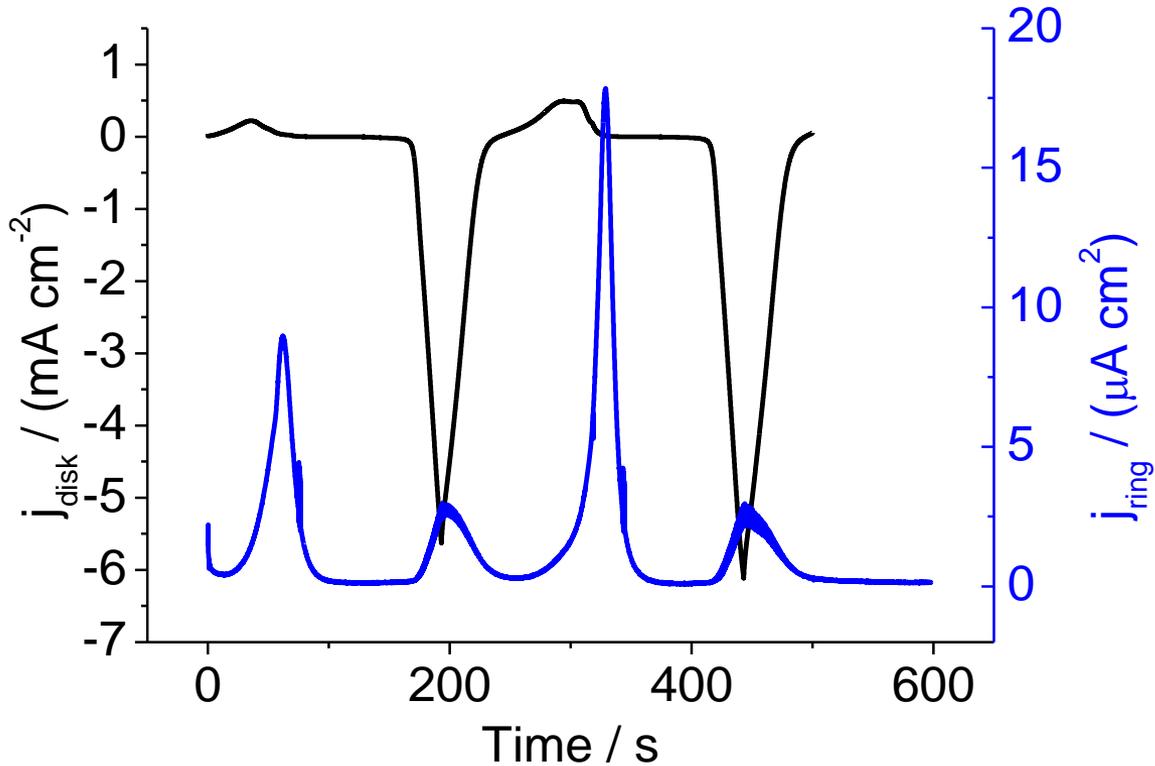
C1 Keine Masseänderung an der Elektrode

C2 Massezunahme an der Elektrode

Mögliche Reaktionen

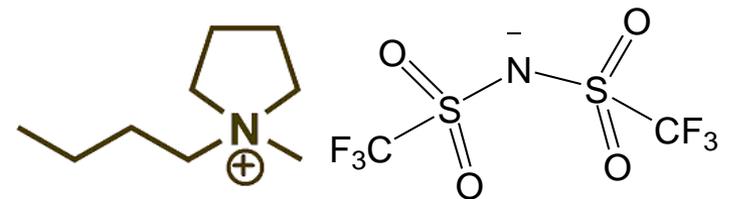


Die Zwischenprodukte der Reduktion von TaF₅ können elektrochemisch detektiert werden

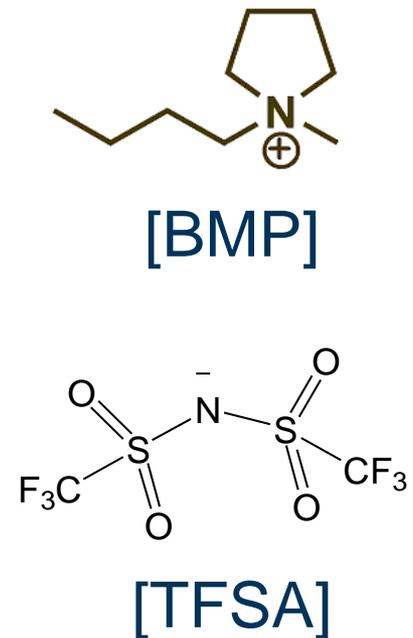
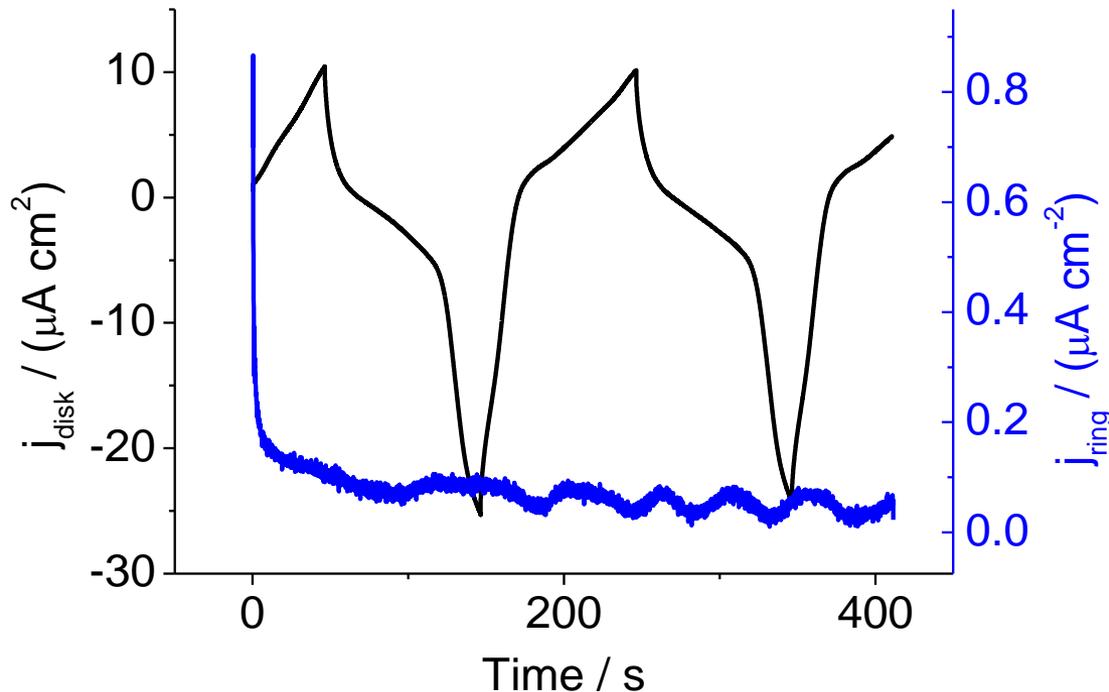


Source: A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., Wiley, 2001

[BMP][TFSA] containing 0.5 TaF₅ cycled (20 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.

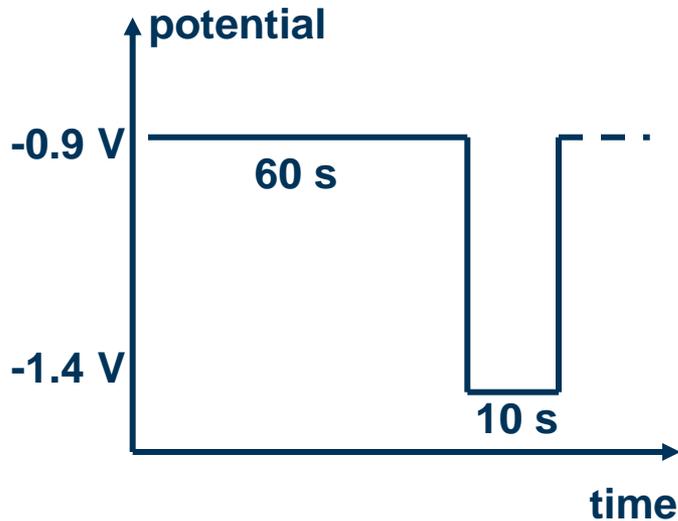


Keine Zwischenprodukte in der reinen ionischen Flüssigkeit

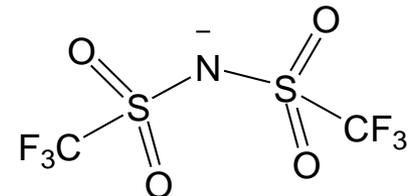
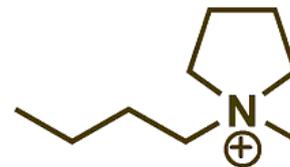
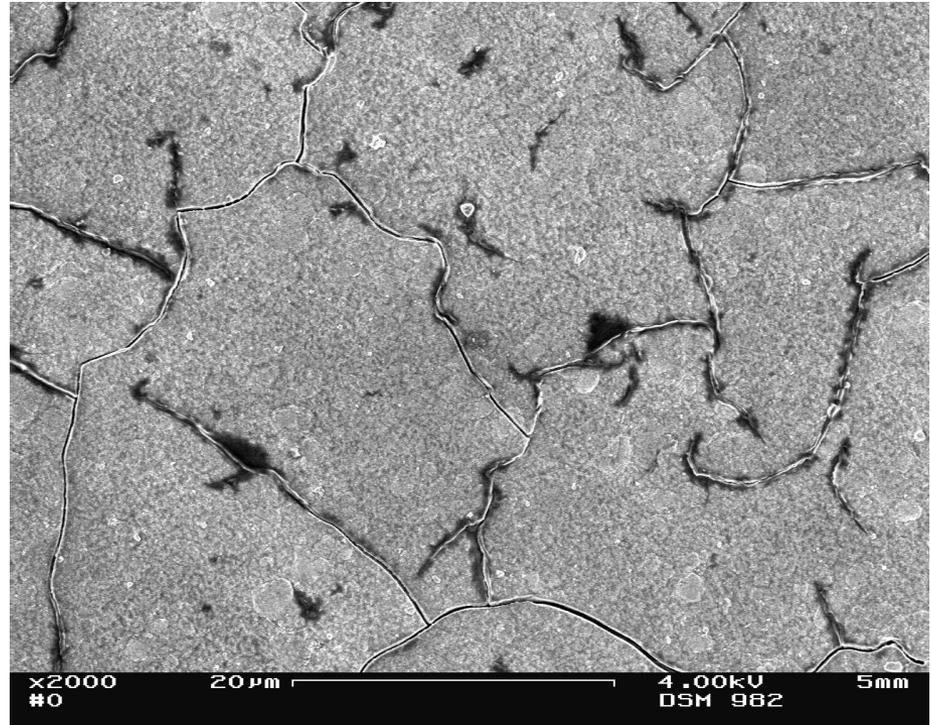


Pure [BMP][TFSA] cycled (20 mV s^{-1}) at 298 K between 0.5 and -2.0 V vs. Pt quasi ref., ring potential 0.35 V vs. Pt quasi ref.

Gepulste Abscheidung verbessert die Haftung der Tantal-Schichten

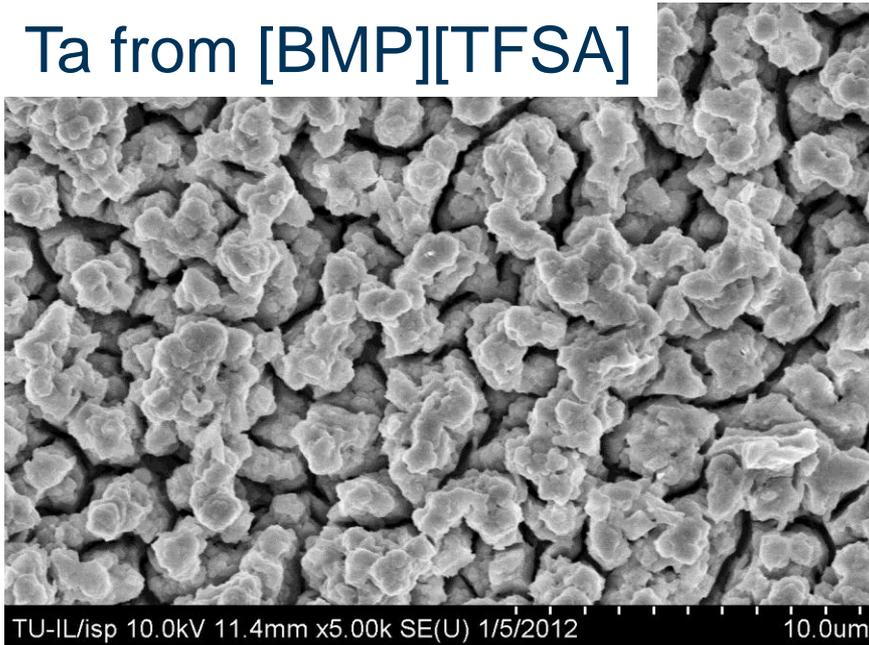


0.5 M TaF₅ in [BMP][TFSA] 125° C

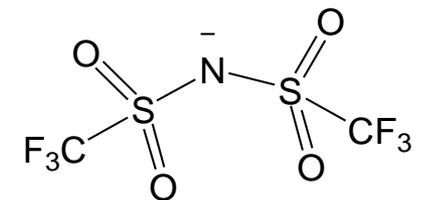
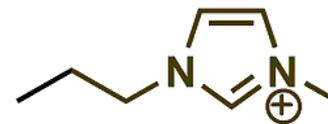
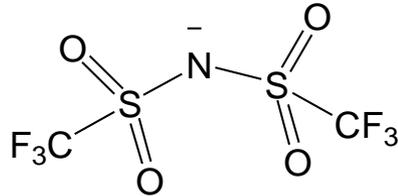
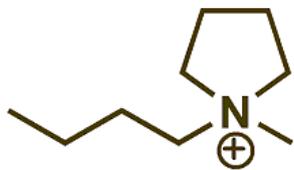
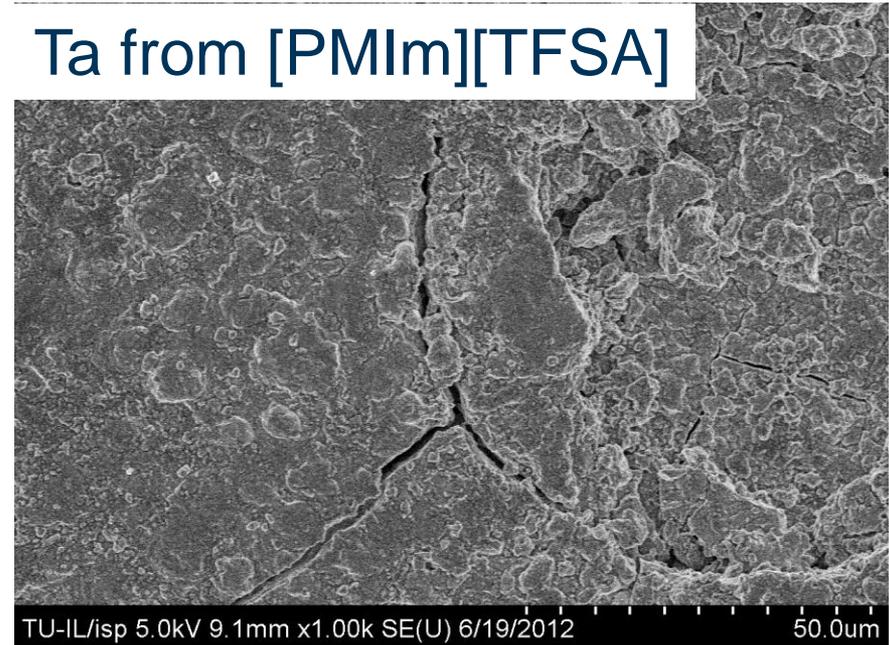


Das Kation der ILs hat einen starken Einfluss auf die elektrochemische Schichtbildung

Ta from [BMP][TFSA]

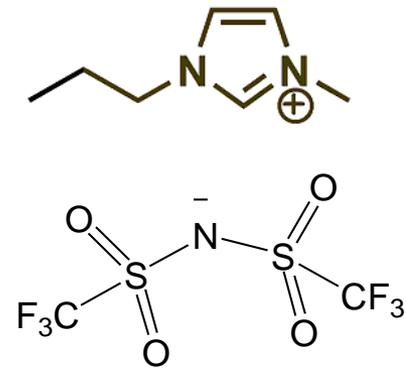
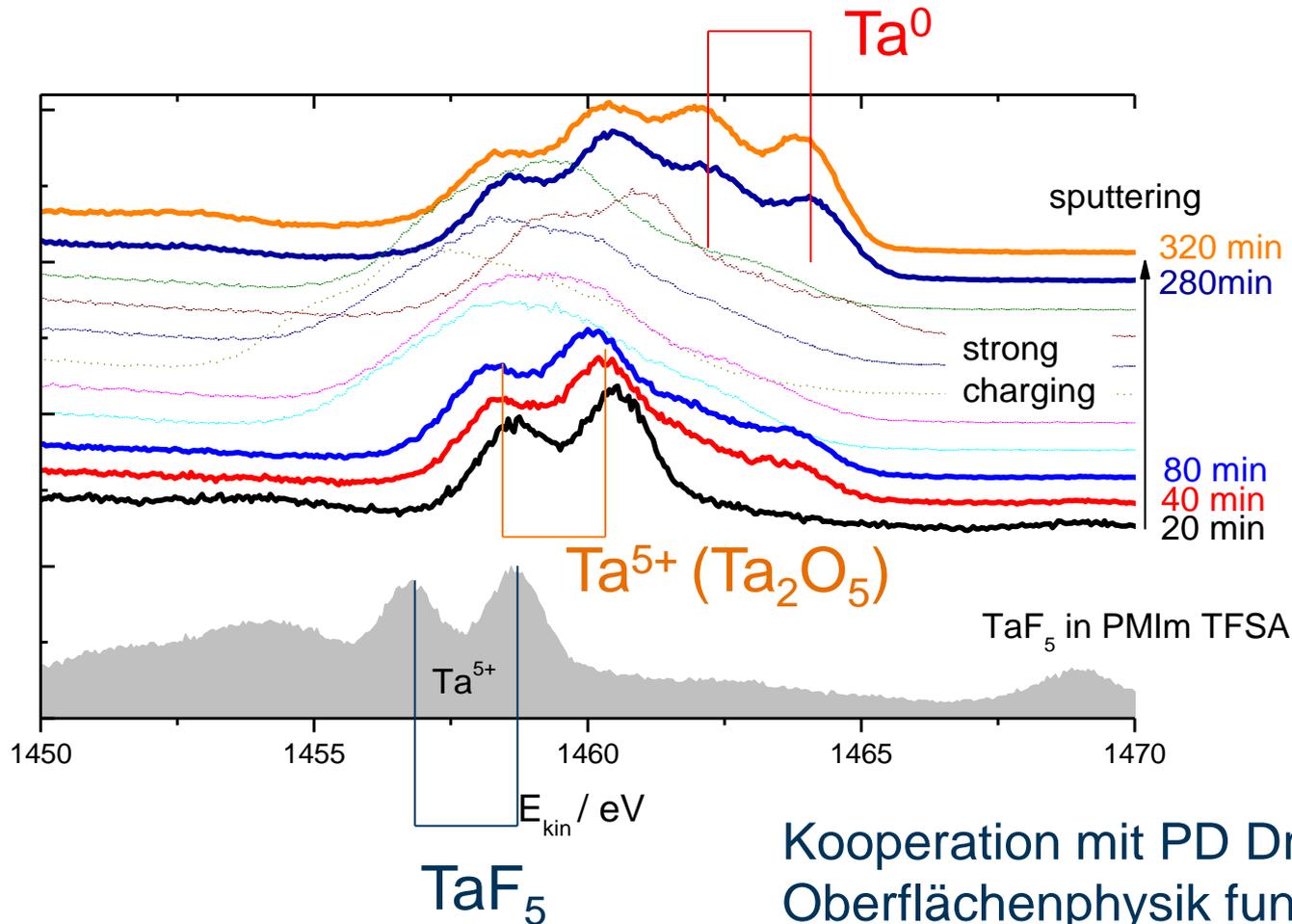


Ta from [PMIm][TFSA]



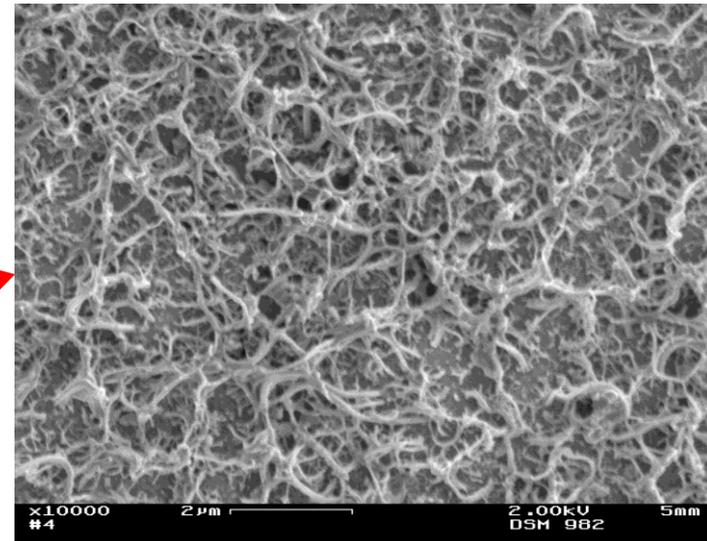
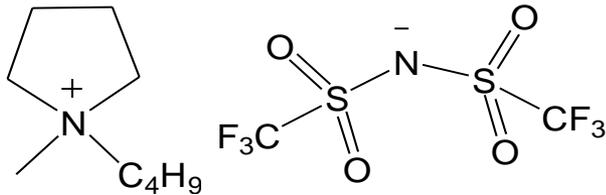
Deposition by potentiostatic square pulses
60s -0.8V / 60s -1.7V, IL with 0.5 M TaF₅

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



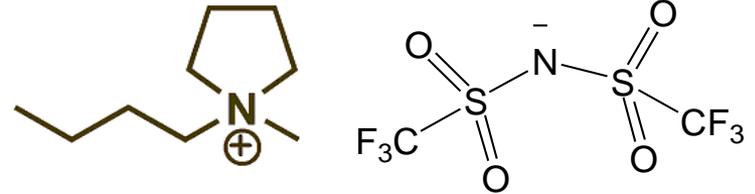
Kooperation mit PD Dr. Stefan Krischok
Oberflächenphysik funktioneller
Nanostrukturen

Silizium kann aus ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch abgeschieden werden

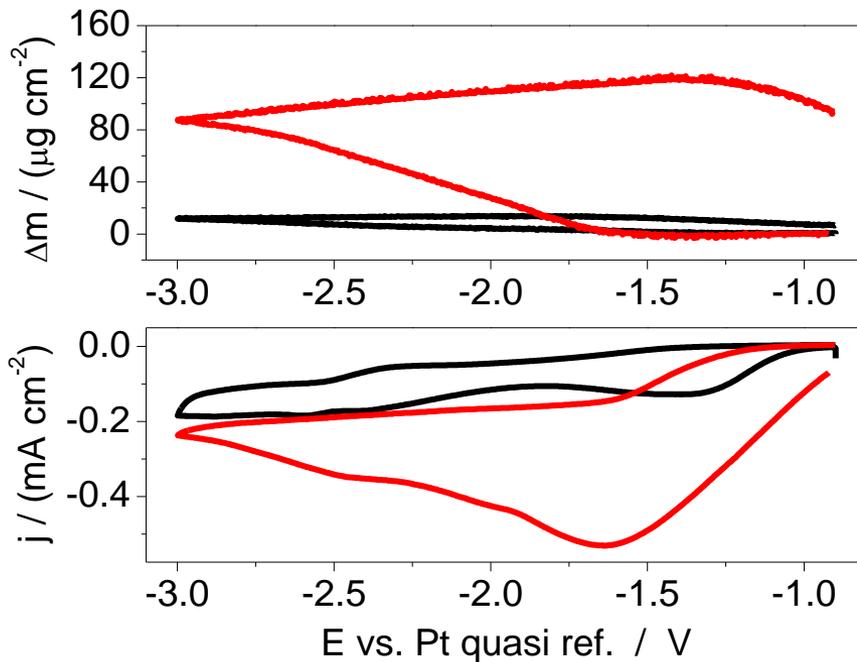


Porous silicon layer deposited from
1 M SiCl_4 /[BMP][TFSA] at 25° C
2 h at -2 V vs. Ag
Substrate nickel

In das abgeschiedene Silizium kann elektrochemisch Lithium legiert werden



- Neat IL
- IL + 1 M Li[TFSA]



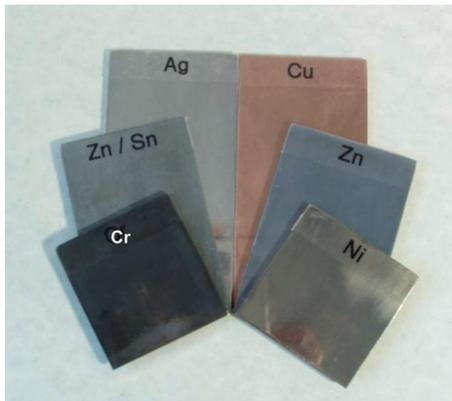
Why silicon for lithium ion batteries?

LiC_6 370 mAh/g

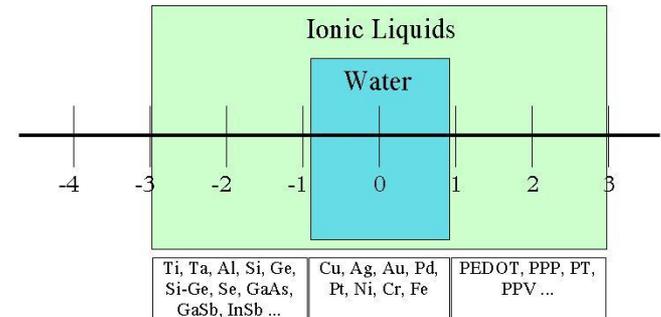
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 4200 mAh/g

Ionische Flüssigkeiten bieten vielfältige Möglichkeiten für die elektrolytische Abscheidung

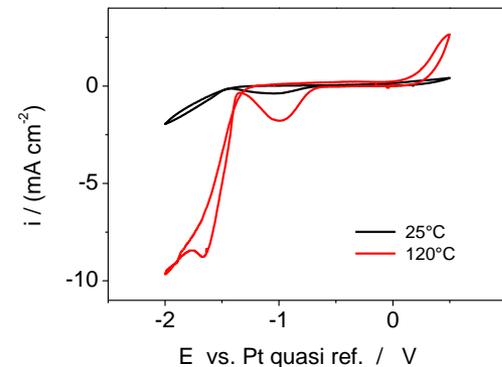
Metalle und Legierungen zugänglich, die aus wässrigen Medien nicht abscheidbar sind



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...

Deutsche
Forschungsgemeinschaft

DFG

AiF
Otto von Guericke



FCI
FONDS DER
CHEMISCHEN
INDUSTRIE

ZVO



DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service



Alexander von Humboldt
Stiftung/Foundation

Landesgraduiertenförderung Thüringen