

Technische Universität Ilmenau

Verfahren zur außenstromlosen Cr(III)-Elektrolyten für den industriellen Einsatz

Die galvanische Abscheidung höherer Schichtdicken aus Cr(III)-Lösungen ist nach wie vor eine Herausforderung. In einem Projekt wird daher ein Verfahren zur außenstromlosen Abscheidung von Chromschichten aus Cr(III)-Komplexen entwickelt.

Chrombeschichtungen werden aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften häufig für dekorative und funktionelle Anwendungen eingesetzt. Zu diesen Eigenschaften gehören eine ansprechende Optik, eine hohe Härte sowie eine hervorragende Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit. Traditionell wurden Chrombeschichtungen aus sechswertigen Chromlösungen galvanisch abgeschieden. Allerdings ist die Verwendung dieser Lösungen aufgrund der Toxizität von Cr(VI)-Verbindungen eingeschränkt. In diesem Zusammenhang wird die galvanische Abscheidung aus dreiwertigen Chromverbindungen als gute Alternative zur Herstellung von Chromschichten angesehen und hat sich bei der Herstellung dünner Schichten (0,1 bis 2 µm) für dekorative Zwecke bewährt [1]. Allerdings ist die Herstellung höherer Schichtdicken für funktionelle Anwendungen immer noch eine Herausforderung. Die galvanische Abscheidung aus Cr(III)-Lösungen zeichnet sich hier durch eine geringe Stromausbeute aufgrund der gleichzeitigen Wasserstoffentwicklung und eine geringe Deckkraft aus. Der Prozess der galvanischen Abscheidung funktioneller Chromschichten aus Cr(III)-Elektrolyten wurde durch die Verwendung von organischen Komplexbildnern, verschiedenen Additiven und durch die Mitabscheidung anderer Metalle zwar verbessert [2, 3]. Dennoch sind die Eigenschaften der Beschichtungen noch nicht mit den Eigenschaften von Beschichtungen vergleichbar, die mit Cr(VI)-Elektrolyten erzielt werden.

Die außenstromlose Abscheidung ist eine vielversprechende Methode zur Herstellung von Schichten auf kompliziert geformten Substraten. Bei der außenstromlosen Abscheidung wird kein äußeres elektrisches Feld angelegt und es sind keine Gegenelektroden notwendig. Stattdessen erfolgt die Reduktion der Metallionen über einen autokatalytischen Prozess mithilfe eines Reduktionsmittels. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Beschichtungen sind gleichmäßig und weisen eine gute Deckfähigkeit bei Teilen mit komplexer Geometrie und inneren Hohlräumen auf. Somit kann eine aufwändige Anlagentechnik und eine kostenintensive Nachbearbeitung zur Herstellung einer homogenen Schichtdicke vermieden werden. Außenstromlose Abscheidungsverfahren sind zum Beispiel für Nickel und Kupfer industriell etabliert.

Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung eines Verfahrens zur außenstromlosen Abscheidung von Chromschichten aus Cr(III)-Komplexen. Der außenstromlose Abscheidungsprozess soll zu Schichten führen, die ähnliche oder bessere Eigenschaften als Schichten aus Cr(VI)-Elektrolyten aufweisen, und die Beschichtung von Werkstücken mit komplexer Geometrie ermöglichen. Um diese Ziele zu erreichen, umfasste die erste Phase dieses Projekts die Bewertung des elektrochemischen Verhaltens verschiedener Reduktionsmittel bei unterschiedlichen pH-Werten und Konzentrationen durch Messungen des Leerlaufpotenzials sowie linearer Sweep-Voltammetrie. Aus diesen Experimenten wurde das Oxidationspotenzial der

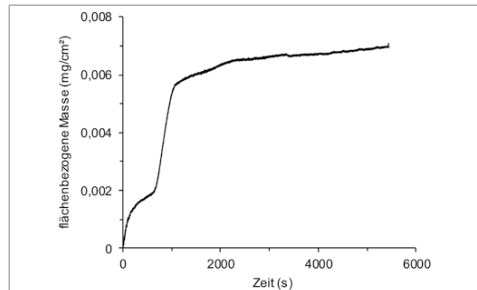


Abb. 1: Änderung der abgeschiedenen Masse während einer EQCM-Messung zur außenstromlosen Abscheidung von Chrom aus einem Cr(III)-Komplex

Reduktionsmittel bestimmt. Im nächsten Schritt wurde die galvanische Abscheidung von Chrom aus Cr(III)-Komplexen und die Kombination mit Reduktionsmitteln mithilfe einer elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) untersucht (Abbildung 1).

EQCM liefert mit hoher Auflösung wertvolle Informationen zu elektrochemischen Prozessen: Die Steigung der Kurve ist proportional zur Abscheiderate. Bei dem obigen Beispiel ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Massen gering sind, die Abscheiderate zeitlich stark variiert und der gesamte Prozess selbstlimitierend zu sein scheint. Gründe hierfür könnten eine zu niedrige Prozesstemperatur oder eine zu starke Komplexbildung des Cr(III) sein. In weitergehenden Versuchsreihen wird die Rolle von Tempe-

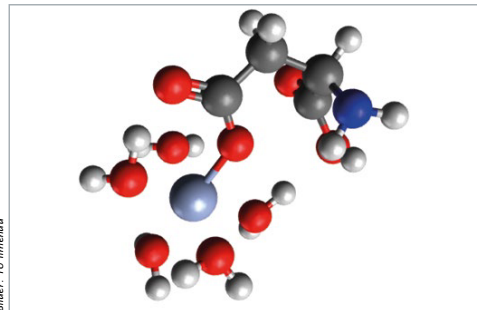


Abb. 2: DFT-Simulation eines Chrom(III)-Asparaginsäure-Komplexes: grau = Kohlenstoffatome, rot = Sauerstoffatome, weiß = Wasserstoffatome, hellblau = Chromatom, dunkelblau = Stickstoffatom

ratur, pH-Wert und Badzusammensetzung näher untersucht. Die Auswahl der Komplexbildner wird durch Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unterstützt, die Aussagen zu Bindungslängen und Bindungsenergien ermöglichen (Abbildung 2).

Abscheidung von Chrom aus

Kontakt:
 Gisella Lucero
 Tel.: +49 (0) 3677 69-3145
 gisella-liliana.lucero-lucas@tu-ilmenau.de
 Dr. Martin Leimbach
 Tel.: +49 (0) 3677 69-3108
 martin.leimbach@tu-ilmenau.de
 Prof. Dr. Andreas Bund
 Tel.: +49 (0) 3677 69-3107
 andreas.bund@tu-ilmenau.de
 www.tu-ilmenau.de/wt-ecg

Zur Person

Gisella Lucero

ist Doktorandin an der TU Ilmenau. Sie hat ihr Bachelorstudium im Bereich Chemie an der Päpstlichen Katholischen Universität Peru (PUCP) und ihr Masterstudium in Werkstoffwissenschaft an der TU Ilmenau abgeschlossen (Doppelabschlussprogramm mit der PUCP). Seit März 2023 arbeitet sie an der TU Ilmenau in einem Projekt mit dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP zur außenstromlosen Chromabscheidung.



Bild: Lucero

Literatur

- [1] Leimbach, M.: Charakterisierung der elektrochemischen Abscheidung von Chrom aus Cr(III)-Elektrolyten für dekorative Anwendungen. Dissertation Technische Universität Ilmenau, 2022. <https://doi.org/10.22032/dbt.51591>
- [2] Danilov, F. I.; Protsenko, V. S.: "Chromium electrodeposition using electrolytes based on trivalent chromium compounds: a review." *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* (2020), Nr. 2, S. 4-29. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-4-29>
- [3] Büker, L.: Einfluss von Carbonsäuren auf den Abscheidungsprozess von Chrom aus Cr(III)-Elektrolyten. Dissertation Technische Universität Ilmenau, 2022. <https://doi.org/10.22032/dbt.53060>

GusChem
 G. & S. PHILIPP CHEMISCHE PRODUKTE

Die effiziente Art der Abwasserbehandlung.

Steigern Sie die Leistung Ihrer Anlage und sparen Sie mit unseren eigenentwickelten Verfahren.

Wir beraten Sie gerne persönlich über die

- Entlastung bis zum Ersatz von Schlussaustauschern
- Verhinderung von Geruchsbelästigung durch Mikroorganismen, auch im Abwasser und nach Verdampfern.
- Abwasserbehandlung/-reinigung Fälln und Flocken, Entgiften und verschiedene Spezialbehandlungen
- Komplexbildung ohne Organosulfide
- Cyanid-Entgiftung und Chrom-Reduktion in einem Schritt

Besuchen Sie uns auf www.guschem.de



GusChem® - Qualität, die überzeugt!