

# Schlussbericht

DBU-Projekt:     **Galvanische Eisenabscheidung aus  
ionischen Flüssigkeiten**

Aktenzeichen:     **24741**

Referat:            31

Laufzeit:           01.10.06 bis 31.01.08  
(kostenneutrale Verlängerung bis 31.03.08)

Forschungsstellen (1) Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (FEM)  
und KMU-Partner: (2) Fraunhofer Institut Chemische Technologie (ICT)  
                          (3) Ionic Liquids Technologies GmbH & Co. KG (IOLITEC)  
                          (4) International Plating Technologies GmbH (IPT)

Schwäbisch Gmünd, den 26.06.2008

Dr. Reinhard Böck  
Projektleiter

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>24741</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>124.949 €</b>
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

**Antragstitel**                      **Galvanische Eisen-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten**

**Stichworte**                      Verfahren; Green Chemistry, chemisches Verfahren

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>1 Jahr 4 Monate</b>	<b>01.10.2006</b>	<b>31.01.2008</b>	<b>1</b>

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM) Katharinenstr. 17 73525 Schwäbisch Gmünd	Tel	07171/1006-0
		Fax	07171/1006-54
		Projektleitung	
		Dr. Freudenberger, Dr. Böck	
		Bearbeiter	
		Dr. Reinhard Böck	

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

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens zur galvanischen Abscheidung von Eisen, je nach Anwendung als Ersatz für Chrom, Nickel bzw. Kobalt, und zwar aus ionischen Flüssigkeiten. Der wegen seiner Festigkeit und Verschleißbeständigkeit vorteilhafte Werkstoff Eisen könnte als Überzugsmaterial die anderen genannten Materialien, die als Metall bzw. in ihren Verbindungen aus medizinischen und Umweltgesichtspunkten kritisch anzusehen sind, teilweise ersetzen. Die ionischen Flüssigkeiten (Roomtemperature Ionic Liquids = RTIL) stellen bei der galvanischen Abscheidung eine interessante Alternative zu den wässrigen Elektrolyten dar, die sich industriell nicht durchgesetzt haben.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Im ersten Arbeitspaket wurden die vorab definierten ionischen Flüssigkeiten hergestellt und deren Löslichkeitsvermögen für verschiedene Eisensalze geprüft. Parallel dazu erfolgte eine Überprüfung literaturbekannter Arbeiten und danach das Screening der Abscheidbarkeit von Eisen aus ausgewählten Elektrolytsystemen. Die elektrochemischen Prozesse wurden mit Hilfe von Zyklovoltammetrie, potentiostatischer und galvanostatischer Abscheidung untersucht. Mit zwei als günstig identifizierten Kombinationen von Metallsalz und RTIL-Matrix (*HmimCl-FeCl3* bzw. *Cholinchlorid-Harnstoff-FeCl3*) wurden die Abscheidungen unter funktionalen Aspekten und Elektrolytstabilität variiert, um die optimalen Prozessparameter wie Stromdichte und Temperatur ermitteln zu können. Da ionische Flüssigkeiten eine deutlich höhere Viskosität aufweisen im Vergleich zu klassischen wässrigen Elektrolyten, wurde für einige Grundelektrolyte (RTIL mit und ohne Eisensalzzugabe) die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur (50-120°C) zusätzlich bestimmt. Die Abscheideversuche wurden in der Regel ohne Badrührung und galvanostatisch durchgeführt.

Die erhaltenen Eisenüberzüge wurden vor dem Hintergrund der verschiedenen Einsatzmöglichkeiten hinsichtlich Oberflächenmorphologie und Zusammensetzung (Spurenverunreinigungen), maximal abscheidbarer Schichtdicke und Korrosionsbeständigkeit mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) und potentiodynamischer Polarisationskurven charakterisiert.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte erstmals eine Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten auf realen, mehreren Quadratzentimeter großen Substraten realisiert werden. Aus den beiden näher untersuchten Elektrolytsystemen *HmimCl* -  $FeCl_3$  und *Cholinchlorid* - *Harnstoff* -  $FeCl_3$  konnten kompakte mikro- bis nanokristalline Eisenschichten mit hoher Reinheit auf Kupfer- und Messingblechstreifen abgeschieden werden. Aus beiden Elektrolyten konnten zudem nahezu porenfreie Eisenüberzüge hergestellt werden.

Für eine technische Anwendung weist der Elektrolyt vom Typ *HmimCl* –  $FeCl_3$  allerdings eine zu niedrige Abscheiderate und Stromausbeute auf.

Der Elektrolyt vom Typ *Cholinchlorid* - *Harnstoff* -  $FeCl_3$  ist aufgrund seiner kostengünstigen und umweltverträglichen Ausgangskemikalien (*Cholinchlorid* und *Harnstoff*), den realisierten Abscheideraten von immerhin 5-8  $\mu\text{m/h}$  bei Versuchstemperaturen von 60-100°C, sowie hinsichtlich seiner kathodischen Stromausbeute von 40-60% durchaus ein technisch interessanter Eisen(III)elektrolyt.

Bei der Pulsstromabscheidung wurden bevorzugt homogene feinkristalline Eisenschichten erhalten, wohingegen bei normaler galvanostatischer (konstanter Gleichstrom) Abscheidung Eisenschichten erzeugt werden, in denen die Eisenkristallite stärker ineinander verwachsen waren und körnigere Struktur aufwiesen.

Die hergestellten (Rein-) Eisenüberzüge zeigten bereits bei Auslagerungsversuchen gegenüber normaler Laborluft (mit sauren Aerosolen) und im elektrochemischen Korrosionstest eine gute Korrosionsbeständigkeit. Von Reineisen ist bekannt, dass es eine hohe Korrosionsbeständigkeit besitzt.

Potentielle Anwendungsbereiche für die entwickelten Eisenelektrolyte könnten industrielle Bereiche sein, in denen dünne, kompakte, porenfreie und sehr korrosionsbeständige Eisenschichten von Interesse sind. Beispielsweise werden für Barrierschichten/Diffusionsspererschichten, die bislang häufig aus Nickelschichten bestehen, mikrokristalline und porenfreie Überzüge mit keinem oder nur sehr geringem Einbau von Wasserstoff benötigt. Da es sich bei den entwickelten Eisenelektrolytsystemen quasi um wasserfrei Elektrolytsysteme handelt, könnten diese für die Beschichtung von wasserempfindlichen (korrosionsanfälligen) Werkstoffen, wie z.B. diverse Leichtmetalle, geeignet sein. In diesen Fällen könnte die Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten eine technisch interessante Anwendung darstellen. Durch weitere Optimierung der Versuchsparameter und Verbesserung der Hydrodynamik besteht noch ein relevantes Optimierungspotential der neu entwickelten Eisenelektrolyte.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden im Rahmen des fem-Freitagseminars (29.05.2008) und am 27. Osnabrücker Umweltgesprächs (24./25.06.2008) einem interessierten Fachpublikum vorgestellt. Zudem wurde eine Veröffentlichung zur galvanischen Eisenabscheidung aus den neu entwickelten Elektrolyten in einer Fachzeitschrift eingereicht.

## **Fazit**

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelten neuen Eisenelektrolyte eignen sich für die Herstellung von porenfreien, mikro- bis nanokristallinen Eisenschichten, die eine vergleichsweise hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen und dadurch kritische Metalle wie Cr, Ni oder Co in verschiedenen Anwendungen substituieren könnten.

Durch weitere Optimierung der Versuchsparameter und Verbesserung der Hydrodynamik besteht ein relevantes Optimierungspotential der entwickelten quasi wasserfreien Eisenelektrolyte.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>7</b>
<b>1 Thema .....</b>	<b>8</b>
<b>2 Zielsetzung .....</b>	<b>8</b>
<b>3 Ausgangssituation und Problemstellung .....</b>	<b>8</b>
<b>4 Arbeitsprogramm im Rahmen des durchgeführten Projektes.....</b>	<b>10</b>
<b>5 Experimentelles .....</b>	<b>11</b>
5.1 AUSWAHL DER EISENVERBINDUNGEN UND IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN .....	11
5.2 ELEKTROCHEMISCHE EISENABSCHIEDUNG .....	11
5.3 BESTIMMUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT .....	14
5.4 BESTIMMUNG DER DYNAMISCHEN VISKOSITÄT .....	14
5.5 BESTIMMUNG DER SCHICHTDICKE.....	14
5.6 BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE.....	14
5.7 ELEKTROCHEMISCHE KORROSIONSMESSUNGEN .....	15
<b>6 Ergebnisse .....</b>	<b>15</b>
6.1 LÖSLICHKEIT VON EISENSALZEN IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	15
6.2 UNTERSUCHTE ELEKTROLYT-SYSTEME.....	21
6.3 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG - CYCLOVOLTAMMETRIE .....	22
6.4 ABSCHIEDERATEN .....	23
6.5 LEITFÄHIGKEIT.....	26
6.6 VISKOSITÄT.....	27
6.7 STROMAUSBEUTE .....	28
6.8 OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE DER HERGESTELLTEN EISENÜBERZÜGE .....	29
6.9 ELEKTROCHEMISCHES KORROSIONSV ERHALTEN .....	36
<b>7 Diskussion und Ausblick.....</b>	<b>39</b>

## Tabellenverzeichnis:

<b>Tab. 1:</b> Arbeitsprogramm .....	10
<b>Tab. 2:</b> Löslichkeit von $\text{FeCl}_3$ (A) in den ionischen Flüssigkeiten .....	16
<b>Tab. 3:</b> Löslichkeit von $\text{FeCl}_2$ (B) in den ionischen Flüssigkeiten .....	17
<b>Tab. 4:</b> Löslichkeit von $\text{FeBr}_2$ (C) in den ionischen Flüssigkeiten .....	18
<b>Tab. 5:</b> Löslichkeit von $\text{FeSO}_4$ (C) in den ionischen Flüssigkeiten .....	18
<b>Tab. 6:</b> Löslichkeit von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (E) in den ionischen Flüssigkeiten .....	19
<b>Tab. 7:</b> Löslichkeit von $\text{NaFe}(\text{EDTA})$ (F) in den ionischen Flüssigkeiten .....	19
<b>Tab. 8:</b> In Versuchen elektrochemisch untersuchte Elektrolyte .....	21
<b>Tab. 9:</b> Ausgewählte Eisenelektrolyte für weitergehende Abscheideversuche .....	21
<b>Tab. 10:</b> Ermittelte kathodische Stromausbeute .....	28
<b>Tab. 11:</b> Elektrochemische Parameter aus den Polarisationskurven .....	37
<b>Tab. 12:</b> Bisherige Einsatzgebiete und spezifische Anforderungen bei der Eisenabscheidung .....	40
<b>Tab. A1:</b> Ausgewählte Eisensalze für das Löslichkeitsscreening .....	44
<b>Tab. A2:</b> Ausgewählte ionische Flüssigkeiten für das Löslichkeitsscreening .....	44

## Abbildungsverzeichnis:

<b>Abb. 1:</b> Aufgezeichnetes CV von HmimCl- $\text{FeCl}_3$ (45:55 mol %); Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur: 50°C; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Al-Referenzelektrode ( $\text{AlCl}_3$ -BmimCl: 60:40 mol %); Fe-Reduktionspeak $E_c = -1,22$ V, Oxidationspeak ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) $E_a = -0,11$ V; .....	22
<b>Abb. 2:</b> Aufgezeichnetes CV von ChCl /Harnstoff- $\text{FeCl}_3$ (0,6 mol/l $\text{FeCl}_3$ ); Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur: 50°C; Arbeitselektrode: GC; Al-Referenzelektrode ( $\text{AlCl}_3$ -BmimCl: 60:40 mol %); Fe-Reduktionspeak $E_c = -1,47$ V, Oxidationspeak ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) $E_a = -0,25$ V; .....	22
<b>Abb. 3:</b> Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen HmimCl- $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten .....	24
<b>Abb. 4:</b> Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen ChCl/Harnstoff/ $\text{FeCl}_2$ – Elektrolyten .....	25
<b>Abb. 5:</b> Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen ChCl/Harnstoff/ $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten .....	25
<b>Abb. 6:</b> Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromart (konstanter Gleichstrom vs. Pulsstrom) bei gleicher mittlerer Stromdichte J, Temperatur und Abscheidezeit .....	26
<b>Abb. 7:</b> Elektrische Leitfähigkeit verschiedener ionischer Flüssigkeiten/Elektrolyte in Abhängigkeit der Versuchstemperatur .....	27
<b>Abb. 8:</b> Dynamische Viskosität verschiedener ionischer Flüssigkeiten/Elektrolyte in Abhängigkeit der Versuchstemperatur .....	28
<b>Abb. 9:</b> REM-Aufnahme der nano- bis mikrokristallinen Oberfläche einer Eisenschicht, abgeschieden aus einem Hmim- $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten (N=0,45:0,55) mit konstantem Gleichstrom .....	30
<b>Abb. 10:</b> REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff/ $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten (ChCl/Harnstoff + 0,3 mol/l $\text{FeCl}_3$ ) mit konstantem Gleichstrom .....	31
<b>Abb. 11:</b> REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff/ $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten (ChCl/Harnstoff + 0,3 mol/l $\text{FeCl}_3$ ) mit konstantem Gleichstrom .....	32
<b>Abb. 12:</b> REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff/ $\text{FeCl}_3$ – Elektrolyten (ChCl/Harnstoff + 0,3 mol/l $\text{FeCl}_3$ ). Vergleich: Gleichstrom bzw. Pulsstromabscheidung .....	33

## Fortsetzung Abbildungsverzeichnis:

<b>Abb. 13:</b> REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff/FeCl <sub>3</sub> – Elektrolyten (ChCl/Harnstoff + 0,3 mol/l FeCl <sub>3</sub> ). Vergleich: Gleichstrom bzw. Pulsstromabscheidung. ....	34
<b>Abb. 14:</b> REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie einer Eisenschicht, abgeschieden aus einem BDMA/Harnstoff-FeCl <sub>3</sub> - Elektrolyten (Abb. 12.1 und 12.2) bzw. HmimCl-FeCl <sub>3</sub> (N=0,45:0,55) - Elektrolyten (Abb. 11.3 und 11.4) mit konstantem Gleichstrom. ....	35
<b>Abb. 15:</b> Potentiodynamische Polarisationskurve von zwei Eisenüberzügen (abgeschieden mittels Gleichstrom bzw. Pulsstrom), von einem Reineisenblech (Referenzmaterial mit 99,99 % Fe) und von unbeschichtetem Cu-Blech (Substrat) in einer 0,8 M NaCl Lösung bei 25°C. ....	36
<b>Abb. 16:</b> REM-EDX-Analysenspektrum einer galvanostatisch hergestellten Eisenprobe, die zudem in den o.g. Korrosionsmessungen mit untersucht wurde (ChCl/Harnstoff-FeCl <sub>3</sub> – Elektrolyt, J = 10 mA/cm <sup>2</sup> , T = 100°C, t = 120 min, Fe sd = 3 µm). ....	38
<b>Abb. 17:</b> Fotografien von Eisenschichten (auf Kupferblech), abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff - FeCl <sub>3</sub> - Elektrolyten unter verschiedenen Versuchsbedingungen; ....	38
<b>Abb. A1:</b> (Teil-)Strukturformeln der in Tab. A2 aufgelisteten Verbindungen (ionischen Flüssigkeiten). ....	45

## Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war eine Machbarkeitsstudie zur Entwicklung eines Verfahrens zur galvanischen Abscheidung von Eisen, je nach Anwendung als Ersatz für Chrom, Nickel bzw. Kobalt, und zwar aus ionischen Flüssigkeiten. Der wegen seiner Festigkeit und Verschleißbeständigkeit vorteilhafte Werkstoff Eisen könnte als Überzugsmaterial die genannten Materialien, die als Metall bzw. in ihren Verbindungen aus umweltmedizinischen und ökologischen Aspekten kritisch anzusehen sind, teilweise ersetzen. Obwohl Eisen 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 wässrigen Eisenelektrolyte und den elektrochemischen Mechanismen der Eisenabscheidung aus diesen Lösungen. Die Elektrolyte basieren fast ausnahmslos auf  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen, die sehr oxidationsempfindlich sind.

Ionische Flüssigkeiten stellen bei der galvanischen Abscheidung eine interessante Alternative zu den wässrigen Elektrolyten dar. Wegen der umweltrelevanten Vorteile des Eisens gegenüber verschiedenen anderen Übergangsmetallen, wie Chrom, Nickel und Kobalt und deren Salzen, lag es nahe, diesen Aspekt mit den Vorteilen ionischer Flüssigkeiten zu verknüpfen und diese Medien als neue Elektrolyte für die galvanische Eisenabscheidung zu untersuchen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens konnte erstmals eine Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten auf realen, mehreren Quadratzentimeter großen Substraten realisiert werden. Aus den beiden näher untersuchten Elektrolytsystemen **HmimCl – FeCl<sub>3</sub>** und **Cholinchlorid/Harnstoff – FeCl<sub>3</sub>** konnten kompakte nano- bis mikrokristalline Eisenschichten mit hoher Reinheit auf Kupfer- und Messingblechstreifen abgeschieden werden. Aus beiden Elektrolyten konnten zudem nahezu porenfreie Eisenüberzüge hergestellt werden. Für eine technische Anwendung weist der Elektrolyt vom Typ HmimCl – FeCl<sub>3</sub> allerdings eine zu niedrige Abscheiderate und Stromausbeute auf. Der Elektrolyt vom Typ Cholinchlorid/Harnstoff – FeCl<sub>3</sub> ist aufgrund seiner kostengünstigen und umweltverträglichen Ausgangschemikalien, den realisierten Abscheideraten von immerhin 5-8  $\mu\text{m}/\text{h}$ , sowie hinsichtlich seiner kathodischen Stromausbeute von 40-60% durchaus ein technisch interessanter Eisen(III)elektrolyt. Die hergestellten (Rein-)Eisenüberzüge zeigten bereits bei Auslagerungsversuchen gegenüber normaler Laborluft (mit sauren Aerosolen) eine gute Korrosionsbeständigkeit.

Potentielle Anwendungsbereiche für einen derartigen Elektrolyten könnten industrielle Bereiche sein, in denen dünne, kompakte, porenfreie und korrosionsbeständige dünne Eisenschichten von Interesse sind. Beispielsweise werden für Barrierschichten/Diffusionssperrschichten, die bislang häufig aus Nickelschichten bestehen, nano- bis mikrokristalline und porenfreie Überzüge mit keinem oder nur sehr geringem Einbau von Wasserstoff benötigt. Hier könnte die Eisenabscheidung aus den untersuchten und vorgestellten neuen Eisenelektrolyten eine technisch interessante Anwendung darstellen. Durch weitere Optimierung der Versuchsparameter und Verbesserung der Hydrodynamik besteht aus unserer Sicht noch ein relevantes Optimierungspotential der im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten Eisenelektrolyte.

## **1 Thema**

Galvanische Eisen-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten.

## **2 Zielsetzung**

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

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 stellen bei der galvanischen Abscheidung eine Alternative zu den wässrigen Elektrolyten dar, 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. Die Überzüge sollten in ihrer maximal abscheidbaren Schichtdicke möglichst nicht begrenzt sein und die Überzugseigenschaften sollten über die Substratgeometrie weitgehend homogen und reproduzierbar sein.

## **3 Ausgangssituation und Problemstellung**

Wegen der umweltrelevanten Vorteile des Eisens gegenüber verschiedenen anderen Übergangsmetallen, wie Chrom, Nickel und Kobalt und deren Salze, lag es nahe, diesen Aspekt mit den Vorteilen der Verwendung ionischer Flüssigkeiten zu verknüpfen und diese Medien als neue Elektrolyte für die galvanische Eisenabscheidung zu untersuchen.

### Galvanische Eisen-Abscheidung aus wässrigen Lösungen

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  $\text{Fe}^{2+}$  basieren, sind sehr oxidationsempfindlich, so dass zum einen durch den Luftsauerstoff und zum anderen durch die anodische Oxidation der Eisenionen in der Lösung  $\text{Fe}^{3+}$  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 (50-70°C). Die Verwendung dieser korrosiven Medien ist nachteilig für die periphere Anlagentechnik, denn die frei werdenden Dämpfe und Aerosole - zumeist Salzsäure - greifen die Materialien in der Umgebung stark an. Ferner ist die Eisenabscheidung sehr empfindlich gegen Inhibitoren, so dass kaum Steuerungsmöglichkeiten durch Additive bestehen. Der mitabgeschiedene Wasserstoff erhöht die inneren Spannungen des Materials und führt zur Versprödung. Diese Nachteile der verwendeten Elektrolyte und die geringe Korrosionsbeständigkeit des Eisens haben bewirkt, dass die galvanische Eisenabscheidung sich kaum im industriellen Einsatz befindet [1,2].

### Aprotische Eisen-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Die bislang veröffentlichten Arbeiten zur Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten sind Laborarbeiten mit reinem Forschungscharakter. Als Elektroden wurden hierbei Mikroelektroden oder sehr kleine Substrate ( $< 1 \text{ cm}^2$ ) verwendet [3-8]. Allgemein lässt sich aussagen, dass die Eisenabscheidung entweder über die Zwischenstufe  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  erfolgt oder direkt aus der Umsetzung von  $\text{Fe(II)Cl}_2$  zum Metall.

Prinzipiell sind nicht nur Imidazoliumderivate, sondern auch andere organische Verbindungen wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen für die Präparation von ionischen Flüssigkeiten (organischen Raumtemperatursalzschnmelzen) geeignet. *Abbott* und Mitarbeiter haben beispielsweise eine eutektische Mischung von  $\text{FeCl}_3$  und Cholinchlorid (Molverhältnis 2:1) als Elektrolyt beschrieben, die einen Erstarrungspunkt von weniger als  $70^\circ\text{C}$  aufweist [9].

Die Grenzbereiche der Elektrolyte ergeben sich bei hohen Potentialen aus der Entwicklung von Chlorgas und bei niedrigen aus der  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  - Reaktion.

Bislang liegen keine Literaturangaben für ein Verfahren vor, mit dem eine Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten im Technikumsmaßstab mit der üblichen galvanischen Prozesstechnik ermöglicht wurde.

#### 4 Arbeitsprogramm im Rahmen des durchgeführten Projektes

Im Rahmen des Projektes wurden die folgenden Arbeitsschritte durchgeführt.

**Tab. 1:** Arbeitsprogramm

Arbeits-schritte:	Beschreibung	Partner
1	Matrixerstellung, Verständigung über Rahmenbedingungen (in Anlehnung an übliche Prozessparameter in der Galvanotechnik, Abschätzung der Wirtschaftlichkeit)	FEM IOLITEC ICT und IPT
2	Screening der Metallsalze und Matrices (Löslichkeit), Herstellung der Elektrolyte; Bestimmung der Viskosität und Leitfähigkeit ausgewählter RTIL's und Elektrolyte	IOLITEC FEM
3	Überprüfung literaturbekannter Arbeiten	ICT
4	Screening der Abscheidbarkeit von Eisen; erste Darstellung von Schichten	FEM, ICT
5	Optimierung der Abscheidung unter den Aspekten funktionaler Schichten und Elektrolytstabilität, Festlegung der optimalen Prozessparameter (Stromdichte, Temperatur)	FEM
6	Materialcharakterisierung (Struktur, maximale Schichtdicke, Korrosionsuntersuchung etc.)	FEM

## 5 Experimentelles

### 5.1 Auswahl der Eisenverbindungen und ionischen Flüssigkeiten

#### Auswahl der Eisensalze

In Abstimmung mit den Projektpartnern wurden in Arbeitsschritt AS-2 insgesamt sieben verschiedene Eisensalze für das Screening in AP1 ausgewählt. Hierbei wurde versucht, einerseits bekannte und vielversprechende Eisenquellen wie  $\text{FeCl}_3$ , andererseits jedoch auch alternative, bislang nicht untersuchte Salze einzubeziehen. Sämtliche Eisensalze wurden eingesetzt, wie sie käuflich zu erwerben waren.

#### Auswahl der ionischen Flüssigkeiten

Bei der Auswahl wurden unterschiedliche Faktoren wie z.B. Erfahrungen aus der Herstellung von Elektrolytsystemen mit anderen Metallen, die Beschreibung verschiedener ionischer Flüssigkeiten als Eisenelektrolyte in der Literatur sowie (z.T. prognostizierte) Verfügbarkeiten und Preise berücksichtigt. Weiterhin wurden in der zusammengestellten Versuchsmatrix die wichtigsten Leitstrukturmotive typischer ionischer Flüssigkeiten berücksichtigt, um eine ausgewogene Auswahl zusammenzustellen und auch bislang unbekannt Systeme in die Versuche mit einzubeziehen.

### 5.2 Elektrochemische Eisenabscheidung

#### Elektrochemische Charakterisierung - Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Untersuchungen (Cyclovoltammetrie) wurden in speziell angefertigten 3-Elektrodenmesszellen aus Duranglas durchgeführt, wobei als Arbeitselektrode ein mit Teflon ummantelter Glaskohlenstoffstab ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ , geometrische Fläche =  $0,07 \text{ cm}^2$ ) diente. Als Gegenelektrode (Anode) wurde eine Reinaluminiumdrahtspirale<sup>1</sup> oder ein Glaskohlenstoffstab verwendet, wobei der Anodenraum (Seitenarm) durch eine Glasfritte von der eigentlich zu untersuchenden ionischen Flüssigkeit (Elektrolyt) separiert wurde. Als Referenzelektrode<sup>2</sup> (Po-

---

<sup>1</sup> Reinaluminiumdraht, Lieferant Alfa Aesar,  $\varnothing = 1 \text{ mm}$ , 99,999 % Al

<sup>2</sup> In der Fachliteratur wurde als Referenzelektrodenpotential für Elektrolyte basierend auf ionischen Flüssigkeiten häufig das System  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  (Al-Draht in  $\text{AlCl}_3$ -EmimCl mit  $N = 0,6:0,4$ ) verwendet;

tential vom Halbelement  $Al/Al^{3+}$ ) wurde ein Glaselektrodenhalter mit einem Rein-aluminiumdraht in einer Lösung von  $AlCl_3$ -BmimCl (N= 0,6:0,4) verwendet. Die Elektrode ist hierbei am unteren Ende mit einer Polymerfritte (elektrisch leitende Membran) ausgestattet, die ungewollte Kontamination dieser Elektrodenfüllung verhindert. Die Referenzelektrode ist ebenfalls in einem separaten Elektrolytreservoir eingetaucht, das zum eigentlichen Elektrolyten durch eine Glasfritte getrennt ist. Die Messzellen mit den Elektrolyten (25 ml bzw. 40 ml Volumen) wurden durch ein Ölbad oder einen beheizbaren Alublock extern auf Solltemperatur (80-120°C) beheizt. Zur Reduzierung von herstellungsbedingten Verunreinigungen (z.B.  $H_2O$  und  $HCl$ ) in den kommerziell bezogenen ionischen Flüssigkeiten, wurden diese in einem Rotationsverdampfer bei 90°C und Teilvakuum über Nacht behandelt. Die Messzellen wurden in einer Glove-Box aufgebaut, die mit Stickstoff betrieben wurde. Der Sauerstoff- und Wassergehalt in der Glove-Box betrug im Regelfall < 1 ppm. Für die Messungen wurde ein Potentiostat der Firma Voltalab (Typ PST 050) verwendet, wobei die Messwerterfassung über die mitgelieferte Software auf einem Laptop erfolgte. Der Versuchsaufbau ist nachfolgend dargestellt.

#### Gleichstrom-Abscheidung

Die Versuche zur elektrochemischen Abscheidung von Eisen wurde in Duranglas- oder Teflongefäßen an normaler Luftatmosphäre durchgeführt, wobei das Elektrolytvolumen in der Regel 25-40 ml betrug. Als Anode wurde generell ein Reineisenblech ( $s_d = 0,5$  mm, 99,99 % Fe) oder eine Glaskohlenstoffplatte (Sigradur G, Fa. HTW) verwendet. Als Substrate wurden entweder Kupferrundstäbe ( $\varnothing = 3$  mm, L = 45 mm) oder Kupferbleche (B = 25 mm, L = 25 mm, 0,8 mm dick) eingesetzt.

Die Gefäße mit den Elektrolyten wurden extern durch einen beheizbaren Aluminiumblock temperiert, wobei die Elektrolyttemperatur durch ein glasummanteltes Thermoelement überwacht bzw. geregelt wurde (Genauigkeit der Solltemperatur:  $\pm 1^\circ C$ ). Während der Metallabscheidung erfolgte in der Regel keine Elektrolytbewegung bzw. Rührung.

Die Substrate wurden entfettet, mechanisch poliert und chemisch mittels einer so genannten NAPS-Lösung von Oxidschichten befreit, danach im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend sofort verwendet.

Die mit Eisen beschichteten Substrate wurden vorsichtig mit einem weichen Vliespapier abgetupft und zuerst gut mit lauwarmen Leitungswasser und danach mit VE-Wasser gespült und dadurch von Elektrolytresten gereinigt. Danach wurden die Proben im Stickstoffstrom getrocknet.

### Pulsstrom-Abscheidung

Eine elektrochemische Abscheidung von Metallen kann unter verschiedenen Versuchsbedingungen erfolgen. Neben einer Abscheidung unter konstantem Strom oder konstanter Spannung, können auch andere Abscheidebedingungen gewählt werden. Eine mögliche Sonderform stellt die Pulsstromabscheidung dar.

Ziel dieser Versuchsreihe war es, bei gleicher Beschichtungszeit, die Schichtdicke der Eisenüberzüge zu erhöhen, sowie Erkenntnisse über die Schichteigenschaften (Morphologie, etc.) bei Pulsstrom zu gewinnen. Im Rahmen dieses Projektes wurde eine unipolare Pulsform gewählt, d.h. es wurde periodisch unter Pulsstrom und Pulspause galvanostatisch abgeschieden. Während der Metallabscheidung erfolgte in der Regel keine Elektrolytbewegung bzw. Rührung.

Um einen Vergleich zu den gefahrenen Stromdichten der galvanostatischen Versuche zu erhalten, wurde die kathodische Pulsstromdichte  $J_{Puls}$  nach folgender Formel berechnet, hierzu wurde die mittlere Stromdichte  $J_m$  gleichgesetzt mit der Stromdichte bei Gleichstromabscheidung.

$$J_m = J_{Puls} * \frac{t_{Puls}}{t_{Puls} + t_{off}} \quad \text{Gl. (1)}$$

$J_{Puls}$  - kathodische Pulsstromdichte;  $t_{Puls}$  - kathodische Pulszeit  
 $J_m$  - mittlere Stromdichte;  $t_{off}$  - Pulspause

Für die Versuche mit Pulsstrom wurden in der Regel folgende Parameter eingestellt:

$$J_m = 1/5 \cdot J_{Puls} \text{ (kathodisch)}$$

$$t_{Puls} = 0,1 \text{ s}$$

$$t_{off} = 0,4 \text{ s}$$

### **5.3 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit**

Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Präzisions-Taschengerat (Typ Cond 340i, Fa. WTW) durchgeführt.

Als Standard-Leitfähigkeitsmesszelle wurde die TetraCon 325 (Fa. WTW) verwendet. Die Standard-Leitfähigkeitsmesszelle ist eine aus Glaskohlenstoff bestehende Vier-Elektroden-Messzelle mit einer Zellkonstante von  $0,475 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 1,5\%$ ). Als Temperaturmessfühler ist ein NTC 30 ( $30 \text{ k}\Omega/25^\circ\text{C}$ ) integriert.

Der Leitfähigkeits-Messbereich liegt zwischen  $1 \mu\text{S/cm}$  und  $2 \text{ S/cm}$  und ist auf einen Temperaturbereich von  $-5$  bis  $+100^\circ\text{C}$  begrenzt.

Die Messungen wurden alle unter gleichen Randbedingungen durchgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden hierzu in  $25 \text{ ml}$  Bechergläser eingefüllt und ohne Rührung an Normalatmosphäre vermessen. Die Leitfähigkeiten wurden im Temperaturbereich zwischen  $25$ - $100^\circ\text{C}$  bestimmt.

### **5.4 Bestimmung der dynamischen Viskosität**

Die Bestimmung der Viskositäten ausgewählter Lösungen wurde mittels eines Rotationsviskosimeters (Fa. Brookfield, Typ DV-E) durchgeführt. Durch Temperierung mit einem Thermostaten kann mit diesem Gerät der Verlauf der Viskositäten von ionischen Flüssigkeiten über einen Bereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Bedingt durch die Messmethode werden Viskositäten kleiner als  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  mit einer deutlich höheren Ungenauigkeit gemessen.

### **5.5 Bestimmung der Schichtdicke**

Die Schichtdicke der abgeschiedenen Eisenüberzüge wurde an ausgewählten Messpunkten der jeweiligen Proben mit Röntgenfluoreszenz nach DIN EN ISO 3497 (Fischerscope XDAL, Fa. Fischer) gemessen.

### **5.6 Bestimmung der Oberflächenmorphologie**

Für eine weitergehende Oberflächencharakterisierung der hergestellten Eisen-schichten wurden die Probenoberflächen mittels eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops HREM (Feldemissionsrasterelektronenmikroskop, Typ Supra 55 VP, Firma Zeiss) untersucht.

## 5.7 Elektrochemische Korrosionsmessungen

Die elektrochemischen Korrosionsmessungen wurden in einer konventionellen 3-Elektroden-Messzelle durchgeführt, wobei ein Präzisionspotentiostat (Model 273A, Fa. EG &G) eingesetzt wurde, der über einen PC mit entsprechender Software (SoftCorr 3.05, Fa. EG & G) angesteuert wurde.

Die zu untersuchenden Proben wurden in eine 0,8 M NaCl-Lösung (pH = 6,5) eingetaucht. Die Bestimmung des Ruhepotentials und des elektrochemischen Korrosionsverhaltens der Proben wurde bei 25°C durchgeführt.

Die Polarisationskurven wurden erhalten, indem von einem Potential das um 300 mV negativer als das Ruhepotential lag, in positive Richtung (anodischer Bereich) mit einer Vorschubrate von 1 mV/s gescannt wurde. Eine Glaskohlenstoffelektrode diente als Gegenelektrode und eine Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) als Referenzelektrode. Das Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  und der Korrosionsstrom  $I_{\text{corr}}$  wurden typischerweise durch Extrapolation der Tafelgeraden aus den Polarisationskurven mittels der o.g. kommerziellen Software bestimmt.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Löslichkeit von Eisensalzen in ionischen Flüssigkeiten

Von IOLITEC wurden in diesem Arbeitspaket die in Arbeitsschritt 1 von den Projektpartnern in einer Versuchsmatrix zusammengestellten ionischen Flüssigkeiten synthetisiert und die entsprechenden Metallsalze beschafft (siehe hierzu auch Daten im Anhang). Anschließend wurden die jeweils maximalen Löslichkeiten der Metallsalze in den ionischen Flüssigkeiten experimentell ermittelt und beurteilt. Im Verlauf des Projektes wurden darüber hinaus in Abstimmung mit den Projektpartnern weitere Elektrolyte im Rahmen eines zweiten, iterativen Schrittes hergestellt.

Die Löslichkeitstests für die Eisensalze **A-F**, erfolgten für sämtliche Kombinationen von ionischen Flüssigkeiten/Eisensalz in der gleichen, im folgenden dargestellten Art und Weise als iteratives Verfahren:

Zunächst wurde versucht, in einer bekannten Menge ionischer Flüssigkeit (IL) eine bestimmte Menge der Eisensalze zu lösen. Bei  $\text{FeCl}_3$  (**A**) wurde als Startwert eine

zur ionischen Flüssigkeit equimolare Menge gewählt, bei den Salzen **B-F** 0.5 eq, da hier deutlich geringere Löslichkeit angenommen wurde. Hat sich das Salz in der IL vollständig gelöst, wurde im nächsten Schritt die Salzmenge erhöht. Konnte das Salz dagegen nicht vollständig gelöst werden, wurde die Probe mittels eines Blockthermostaten (VLM MBT 1.0HT) in 5°C-Schritten auf 100°C erhitzt und die Löslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur überprüft. Konnte auch durch diesen Schritt keine vollständige Lösung des Salzes erreicht werden, wurde die Salzmenge für den folgenden iterativen Schritt reduziert.

### **FeCl<sub>3</sub> (A)**

Die meisten der getesteten ionischen Flüssigkeiten weisen eine vergleichsweise hohe Löslichkeit für Eisen(III)chlorid (**A**) auf. So konnten bei den Alkylimidazoliumhalogeniden **1-3** bereits bei Raumtemperatur equimolare oder höher konzentrierte Lösungen (5.2-10.2 mol/l) analog zu den Chloroaluminatsystemen hergestellt werden. Im Fall des Emim Cl (**1**) konnte die Löslichkeit bei 90°C sogar auf 4 eq. des Salzes erhöht werden. Darüber hinaus konnten bei höheren Temperaturen (100°C) auch bei mehreren anderen ionischen Flüssigkeiten (**4, 7, 9** und **11**) deutliche Mengen an Eisensalz gelöst werden. Einzig Bmim BF<sub>4</sub> (**5**) war mit FeCl<sub>3</sub> nicht kompatibel. Hier bildete sich bei Zusammengabe der beiden Stoffe ein weißer Nebel, der bei Kontakt mit einem angefeuchteten Universalindikatorpapier deutlich sauer reagierte. Dies lässt sich eventuell auf eine Zersetzung des Anions und Bildung von BF<sub>3</sub> oder BCl<sub>3</sub> zurückführen.

**Tab. 2:** Löslichkeit von FeCl<sub>3</sub> (A) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	1,5	10,2	25
2	Bmim Cl	1,5	8,6	25
3	Emim Br	1,0	5,2	25
4	Bmim Br	0,5	2,3	70
5	Bmim BF <sub>4</sub>		Zersetzung	

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,24	100
7	S222 NTf <sub>2</sub>	0,25	0,63	60
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,25	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	1,0	2,3	100
10	Ch Cl	< 0,1	< 1,03	100
11	BDMA	1,0	5,4	100

### FeCl<sub>2</sub> (B)

Im Vergleich zu FeCl<sub>3</sub> ist die Löslichkeit von FeCl<sub>2</sub> (B) allgemein deutlich geringer. So konnten selbst bei den Alkylimidazoliumhalogeniden **1-4** bei erhöhter Temperatur (70-100°C) nur 0.1-0.5 eq. (0.6-3.8 mol/l) Eisensalz gelöst werden. Im Falle der IL **5-11** war es nicht einmal möglich, 0.1 eq. (ca. 0.3-0.5 mol/l) des FeCl<sub>2</sub> in den ionischen Flüssigkeiten zu lösen.

**Tab. 3:** Löslichkeit von FeCl<sub>2</sub> (B) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	0,5	3,8	100
2	Bmim Cl	0,1	0,63	70
3	Emim Br	0,25	1,57	80
4	Bmim Br	0,25	1,37	90
5	Bmim BF <sub>4</sub>	< 0,1	< 0,53	100
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,33	100
7	S222 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,37	100
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,35	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,32	100
10	Ch Cl	< 0,1	< 1,13	100
11	BDMA	< 0,1	< 0,54	100

### FeBr<sub>2</sub> (C)

Auch bei FeBr<sub>2</sub> (C) ist die Löslichkeit im Vergleich zu FeCl<sub>3</sub> deutlich geringer. So konnten bei den Alkylimidazoliumhalogeniden **1-4** bei erhöhter Temperatur (80-100°C) nur 0.05-0.1 eq. Eisensalz gelöst werden, was einer Konzentration von 0.3-0.75 mol/l entspricht. Damit ist die Löslichkeit nochmals etwas geringer als für

FeCl<sub>2</sub> (**B**) beobachtet. Eine Löslichkeit von 0.05 eq. wird allerdings noch bei den IL **5-7** und **9** beobachtet, allerdings auch erst bei höheren Temperaturen (90-100°C).

**Tab. 4:** Löslichkeit von FeBr<sub>2</sub> (C) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	0,1	0,75	100
2	Bmim Cl	0,05	0,31	90
3	Emim Br	0,1	0,63	80
4	Bmim Br	0,05	0,27	90
5	Bmim BF <sub>4</sub>	0,05	0,27	90
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	0,05	0,17	90
7	S222 NTf <sub>2</sub>	0,05	0,18	90
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,18	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	0,05	0,17	90
10	Ch Cl	< 0,05	< 0,56	100
11	BDMA	< 0,05	< 0,27	100

### FeSO<sub>4</sub> (D)

Eisen(II)sulfat zeigte bei sämtlichen ausgewählten ionischen Flüssigkeiten 1-11, auch bei 100°C keine zufriedenstellende Löslichkeit, so konnte nicht bei einer einzigen IL eine Löslichkeit von 0.1 eq erreicht werden.

**Tab. 5:** Löslichkeit von FeSO<sub>4</sub> (C) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	< 0,1	< 0,75	100
2	Bmim Cl	< 0,1	< 0,63	100
3	Emim Br	< 0,1	< 0,63	100
4	Bmim Br	< 0,1	< 0,55	100
5	Bmim BF <sub>4</sub>	< 0,1	< 0,53	100
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,33	100
7	S222 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,37	100
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,35	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,33	100
10	Ch Cl	< 0,1	< 1,13	100
11	BDMA	< 0,1	< 0,54	100

### **Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (E)**

Auch bei dem Eisen(III)sulfat (**E**) waren die Löslichkeiten allgemein gering. Im Gegensatz zu Eisen(II)sulfat (**D**) konnte jedoch bei 100°C zumindest für die Alkylimidazoliumhalogenide **2** und **3** eine Löslichkeit von 0.1 eq. (0.63 mol/l) beobachtet werden. Darüber hinaus lösten sich überraschenderweise in Cholin Cl (**10**) 0.5 eq. (5.6 mol/l) des Eisensalzes, was in dieser Kombination und Höhe nicht erwartet wurde.

**Tab. 6:** Löslichkeit von Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (E) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	< 0,1	< 0,75	100
2	Bmim Cl	0,1	0,63	100
3	Emim Br	0,1	0,63	100
4	Bmim Br	< 0,1	< 0,55	100
5	Bmim BF <sub>4</sub>	< 0,1	< 0,53	100
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,33	100
7	S222 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,37	100
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,35	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,33	100
10	Ch Cl	0,5	5,64	100
11	BDMA	< 0,1	< 0,54	100

### **NaFe(EDTA) (F)**

Das NaFe(EDTA)-Komplexsalz zeigte die geringste Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten von allen im Screening eingesetzten Eisensalzen. So konnte bei keiner IL eine Löslichkeit von 0.05 eq. gezeigt werden, auch nicht bei Temperaturen von 100°C. Daher ist auch der EDTA-Komplex nicht als Eisenquelle zur Eisenabscheidung geeignet.

**Tab. 7:** Löslichkeit von NaFe(EDTA) (F) in den ionischen Flüssigkeiten

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
1	Emim Cl	< 0,05	< 0,38	100
2	Bmim Cl	< 0,05	< 0,31	100
3	Emim Br	< 0,05	< 0,31	100

Nr.	Kurzbezeichnung	[eq]	c [mol/l]	T [°C]
4	Bmim Br	< 0,05	< 0,27	100
5	Bmim BF <sub>4</sub>	< 0,05	< 0,27	100
6	BMPyrr NTf <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,17	100
7	S222 NTf <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,18	100
8	N1114 NTf <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,18	100
9	PMPip NTf <sub>2</sub>	< 0,05	< 0,17	100
10	Ch Cl	< 0,05	< 0,56	100
11	BDMA	< 0,05	< 0,27	100

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass von allen Eisenquellen **A-F** in dieser Studie FeCl<sub>3</sub> (**A**) die am besten geeignete darstellt. Hier konnten speziell mit den Alkylimidazolium- sowie mit den Alkylammoniumhalogeniden die höchsten Eisenkonzentrationen erreicht werden (Tab. 2). Darüber hinaus ist FeCl<sub>3</sub> voraussichtlich auch die günstigste aller Eisenquellen in diesem Screening. Als Alternative käme am ehesten FeCl<sub>2</sub> (**B**) als Eisenquelle in Frage, allerdings sind hier einerseits die Löslichkeiten bereits deutlich geringer (Tab. 3) und andererseits der prognostizierte Preis höher. Daher wurden in Abstimmung mit den Partnern für die weiteren Tests und Abscheidungsversuche ausschließlich Elektrolytsysteme basierend auf FeCl<sub>3</sub> und Alkylimidazolium- sowie Alkylammoniumhalogeniden eingesetzt.

#### Herstellung der Elektrolyte

Im ersten Schritt wurden neutrale Elektrolyte basierend auf den IL **1-3** und **11** sowie FeCl<sub>3</sub> (**A**) hergestellt. Hierzu wurden die ionischen Flüssigkeiten als kristalliner Feststoff vorgelegt und die entsprechende Menge FeCl<sub>3</sub> vorsichtig zugegeben. Unmittelbar nach der Zugabe beginnt sich unter deutlicher Wärmeentwicklung und Auflösung der festen Edukte eine dunkelbraune bis schwarze Flüssigkeit zu bilden. Im Verlauf des Projektes konzentrierten sich die Versuche daher auf die Tetrachloroferrate. Zur Ergänzung wurde an dieser Stelle noch eine zusätzliche IL, 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid (**12**), mit einbezogen. Die Elektrolyte, bestehend aus den IL **1**, **2** und **12** sowie FeCl<sub>3</sub> im Verhältnis 1:1 (N= 0,5:0,5), 1:1,22 (N= 0,45:0,55) und 1:1,5 (N= 0,4:0,6) wurden wie bereits oben beschrieben hergestellt.

## 6.2 Untersuchte Elektrolyt-Systeme

Aufgrund der Ergebnisse des Löslichkeitsscreenings und eigener Erfahrungen wurden folgende sieben Eisen-Elektrolytsysteme (Tab. 8) hergestellt und elektrochemisch untersucht (Cyclovoltammetrie und/oder elektrochemische Abscheiderversuche).

**Tab. 8:** In Versuchen elektrochemisch untersuchte Elektrolyte

Elektrolyt	Mischungsverhältnis Lewis Azidität / Basizität
EmimCl – Fe(II)Cl <sub>2</sub> ,	Lewis basisch
BmimCl – Fe(III)Cl <sub>3</sub>	(N= 0,5:0,5); Neutral - Lewis sauer
Bmim BF <sub>4</sub> Cl – Fe(II)Cl <sub>2</sub> ,	Lewis basisch
Bmim BF <sub>4</sub> Cl – Fe(III)hexacyanoferrat(II)	Lewis basisch
HmimCl – Fe(III)Cl <sub>3</sub>	(N=0,55:0,45 / 0,4:0,6) Lewis sauer
BDMA/Harnstoff (1:2) – Fe(III)Cl <sub>3</sub>	Lewis basisch
ChCl/Harnstoff (1:2) – Fe(II)Cl <sub>2</sub>	Lewis basisch
ChCl/Harnstoff (1:2) – Fe(III)Cl <sub>3</sub>	

Aufgrund der Ergebnisse aus den Vorversuchen wurden letztendlich zwei Eisenelektrolytsysteme in die engere Auswahl für weitergehende Untersuchungen einbezogen. In der folgenden Tab. 9 sind die Einsatzbedingungen zu diesen Elektrolyten wiedergegeben.

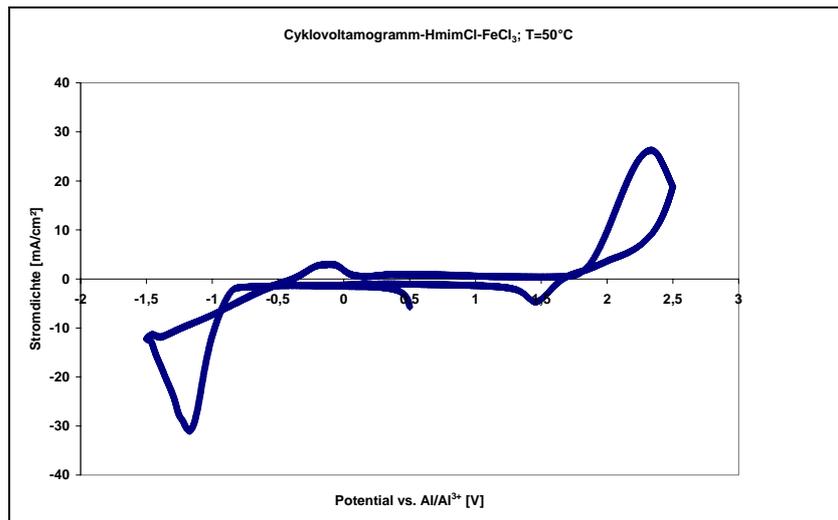
**Tab. 9:** Ausgewählte Eisenelektrolyte für weitergehende Abscheiderversuche

Elektrolyt	Substrat	Anode	Temperatur [°C]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]
HmimCl – FeCl <sub>3</sub> (N=0,45:0,55)	Cu-Stab	Fe	50°C	0,5 – 10
ChCl/Harnstoff (1:2) – FeCl <sub>3</sub> – FeCl <sub>2</sub>	Cu-Stab Cu-Blech Ms-Blech	Fe	100°C	2,5 – 10

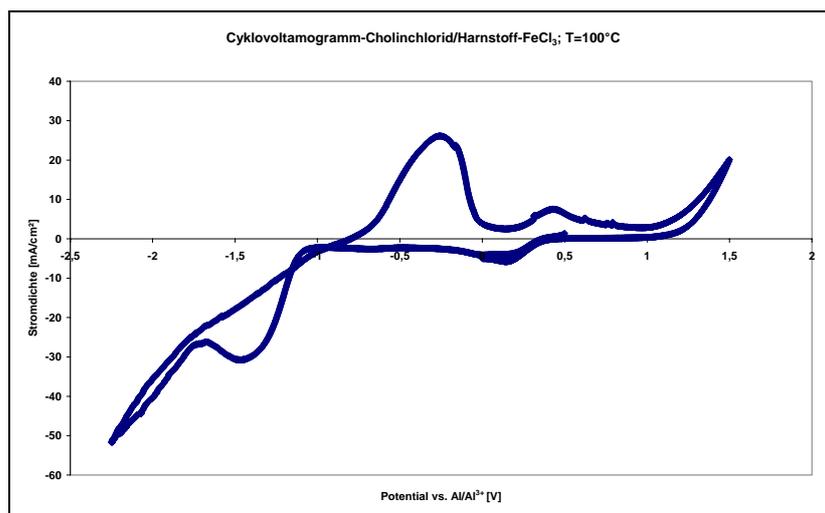
Zum Vergleich: Klassische, wässrige Eisenelektrolyte (z.B. Eisen(II)chlorid-, Eisensulfat-Elektrolyte) werden bei Stromdichten von 50-100 mA/cm<sup>2</sup> und Temperaturen von 50-70°C betrieben [10].

### 6.3 Elektrochemische Charakterisierung - Cyclovoltammetrie

Die folgenden Cyclovoltammogramme (CV) geben exemplarisch einen Überblick über die einzelnen Redoxprozesse in den beiden näher untersuchten Elektrolyt-systemen HmimCl-FeCl<sub>3</sub> und ChCl/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub>.



**Abb. 1:** Aufgezeichnetes CV von HmimCl-FeCl<sub>3</sub> (45:55 mol %); Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur: 50°C; Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff; Al-Referenzelektrode (AlCl<sub>3</sub>-BmimCl: 60:40 mol %); Fe-Reduktionspeak  $E_c = -1,22$  V, Oxidationspeak ( $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ )  $E_a = -0,11$  V;



**Abb. 2:** Aufgezeichnetes CV von ChCl /Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> (0,6 mol/l FeCl<sub>3</sub>); Scanrate: 100 mV/s; Elektrolyttemperatur: 50°C; Arbeitselektrode: GC; Al-Referenzelektrode (AlCl<sub>3</sub>-BmimCl: 60:40 mol %); Fe-Reduktionspeak  $E_c = -1,47$  V, Oxidationspeak ( $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ )  $E_a = -0,25$  V;

In der Abb. 1 gibt der Peak ( $E_p^c$ ) bei -1,22 V vs. Al/Al<sup>3+</sup> die beginnende Reduktion von Fe<sup>2+</sup> wieder. Im Rücklauf (vom kathodischen zum anodischen Bereich) des Cv's ist bei -0,11 der schwache Auflösepeak ( $E_p^a$ ) von Eisen (Eisenvolumenphase) erkennbar. Die Peaktrennung ( $\Delta E_p$ ) beträgt hier ca. 1,11 V, was darauf hinweist, dass die Metallabscheidung von Eisen in diesem Lewis sauren Elektrolyten eine große Überspannung erfordert und auf eine nicht reversible Elektronenreaktion ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) hinweist. Es ist bekannt, dass die Metallabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten in zahlreichen Fällen vergleichsweise stark gehemmt ist.

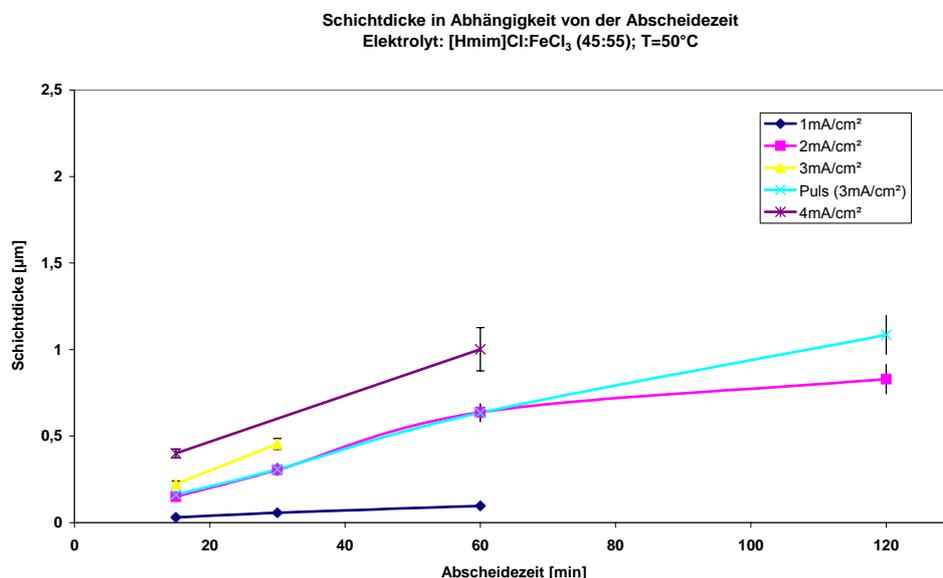
In der Abb. 2 gibt der Peak ( $E_p^{c1}$ ) bei -1,47 V vs. Al/Al<sup>3+</sup> die beginnende Reduktion von Fe<sup>2+</sup> wieder. Im Rücklauf (vom kathodischen zum anodischen Bereich) des Cv's ist bei -0,25 der Auflösepeak ( $E_p^a$ ) von Eisen (Eisenvolumenphase) erkennbar. Die Peaktrennung ( $\Delta E_p$ ) beträgt hier ca. 1,22 V. Der Peak ( $E_p^{a2}$ ) bei +0,45 V vs. Al/Al<sup>3+</sup> gibt die Oxidation von Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup> wieder.

Der Reduktionspeak ( $E_p^{c2}$ ) bei +0,12 V nach dem zweiten Rücklauf (vom anodischen in den kathodischen Bereich) beschreibt die partielle Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup>. Im Vergleich zum oben beschriebenen HmimCl-FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyten bilden sich im ChCl/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> - Elektrolytsystem zwei quasi reversible Redoxpaare (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> und Fe<sup>0</sup>/Fe<sup>2+</sup>) aus, die im Cyclovoltammogramm in Abb. 3 deutlich erkennbar sind. Dadurch sollte eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den einzelnen Eisen-Spezies im Elektrolyten leichter und schneller erfolgen als im HmimCl-FeCl<sub>3</sub> – Elektrolytsystem. Dies könnte auch erklären, dass mit diesem Elektrolytsystem höhere Abscheideraten für Eisen realisiert werden können und die auf dem Substrat zweidimensional vernetzt wachsenden Eisenkristallite (siehe Abb. 10.2 und 10.4) nahezu kein feldorientiertes Wachstumsverhalten mehr aufweisen (vgl. Abb. 8.2 einer Fe-Oberfläche aus dem System HmimCl-FeCl<sub>3</sub>).

#### 6.4 Abscheideraten

Die Fe-Abscheideraten mit dem Lewis sauren Elektrolyten vom Typ *HmimCl* – FeCl<sub>3</sub> waren vergleichsweise gering, obgleich der Eisenmetallgehalt im Elektrolyten mit Ei-

sen(III)chlorid (N= 0,55:0,60) sehr hoch war. In diesem Elektrolyten werden im Vergleich zum System *EmimCl* – *AlCl<sub>3</sub>* (N=0,4:0,6), in dem die Aluminiumabscheidung nahezu ausschließlich aus den höheren Chloroaluminat-Ionen ( $Al_2Cl_7^-$ -Spezies) erfolgt, keine höheren Chloroferrat-Ionen gebildet, vielmehr scheint überwiegend das stabile  $[FeCl_4]$  Ion in den hergestellten und untersuchten Elektrolyten vorzuliegen. In Abb. 3 sind für eine Versuchsreihe (*HmimCl*-*FeCl<sub>3</sub>*) beispielhaft die erzielten Schichtdicken (0,2-1,1  $\mu$ m) für die abgeschiedenen Fe-Überzüge in Abhängigkeit der vorgegebenen Versuchszeit ( $t=15-120$  min) und Temperatur ( $T=50^\circ C$ ) dargestellt.

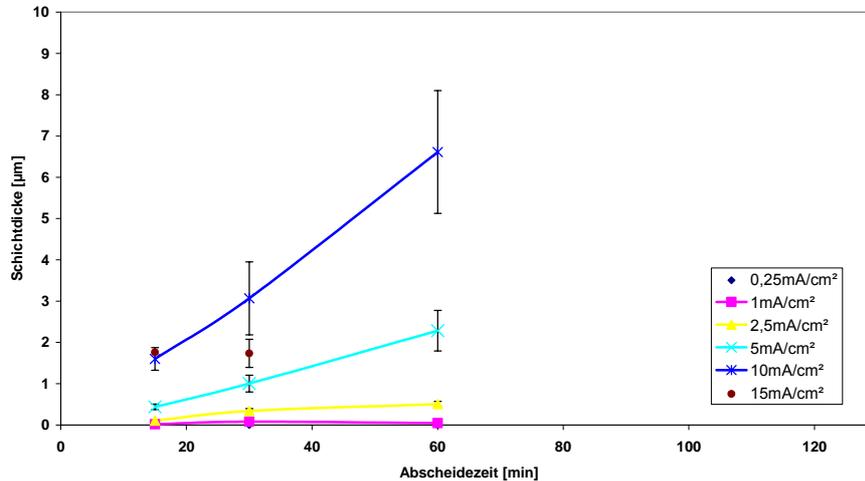


**Abb. 3:** Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen *HmimCl*-*FeCl<sub>3</sub>* – Elektrolyten.

Mit dem Elektrolytsystem Cholinchlorid/Harnstoff/Eisenchlorid konnten deutlich höhere Abscheideraten erreicht werden, obgleich in diesem Elektrolyten der Eisengehalt deutlich niedriger lag. Während der Abscheideversuche aus dem *ChCl*/Harnstoff/*FeCl<sub>2</sub>* – Elektrolyten konnte festgestellt werden, dass zunehmend Eisen(III) im Elektrolyten gebildet wurde.

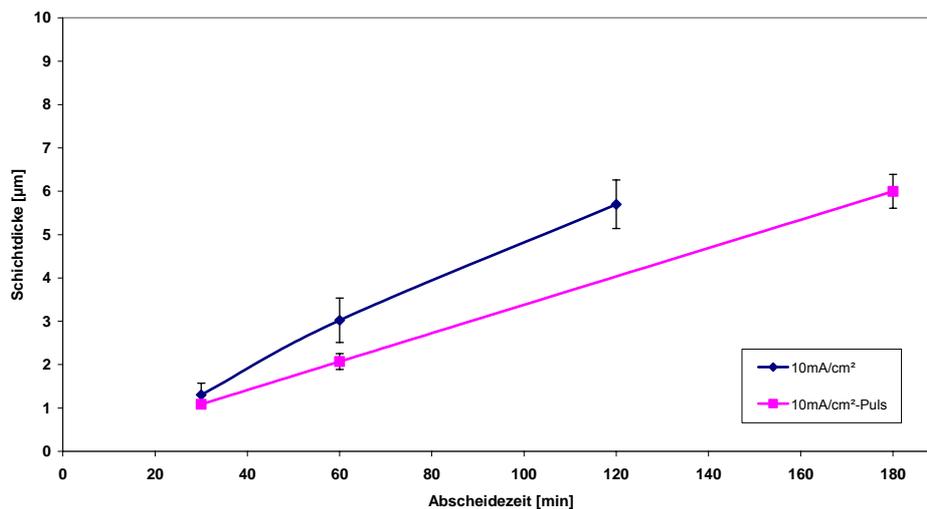
In Abbildung 4 sind für eine Versuchsreihe beispielhaft die erzielten Fe-Schichtdicken (1-7  $\mu$ m) in Abhängigkeit der vorgegebenen Versuchszeit (15-60 min) und Versuchstemperatur ( $T=100^\circ C$ ) dargestellt.

Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidezeit  
 Elektrolyt: Cholinchlorid/Harnstoff + 0,2mol/l  $\text{FeCl}_2$ ,  $T=100^\circ\text{C}$



**Abb. 4:** Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_2$  – Elektrolyten.

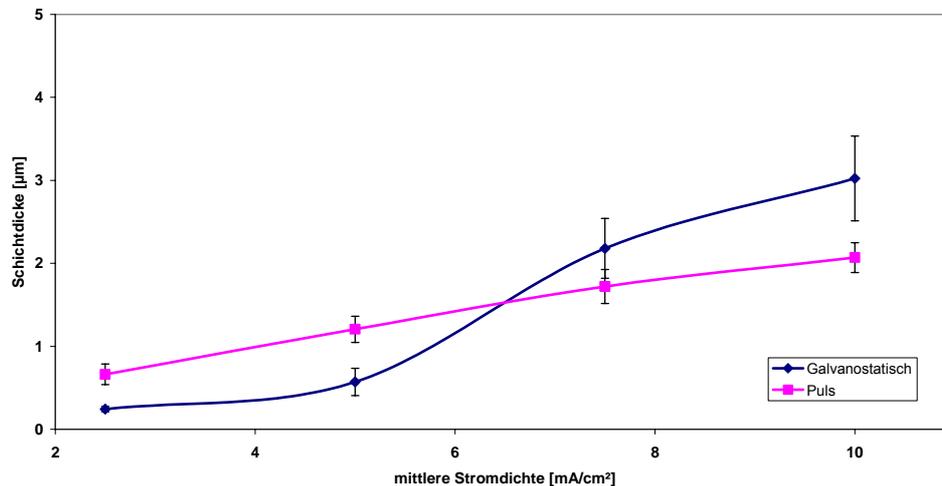
Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidezeit  
 Elektrolyt: Cholinchlorid/Harnstoff + 0,3mol/l  $\text{FeCl}_3$ ,  $T=100^\circ\text{C}$



**Abb. 5:** Abhängigkeit der erzeugten Fe-Schichtdicken von der Abscheidezeit bei gegebener Stromdichte für einen  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_3$  – Elektrolyten.

In den Abb. 5 und Abb. 6 sind zudem die Ergebnisse der Eisenabscheidung unter Pulsstrombedingungen mit angegeben.

Abhängigkeit der Schichtdicke von der mittleren Stromdichte  
 Elektrolyt: Cholinchlorid/Harnstoff + 0,3mol/l FeCl<sub>3</sub>  
 T=100°C; t=60min



**Abb. 6:** Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromart (konstanter Gleichstrom vs. Pulsstrom) bei gleicher mittlerer Stromdichte  $J$ , Temperatur und Abscheidezeit.

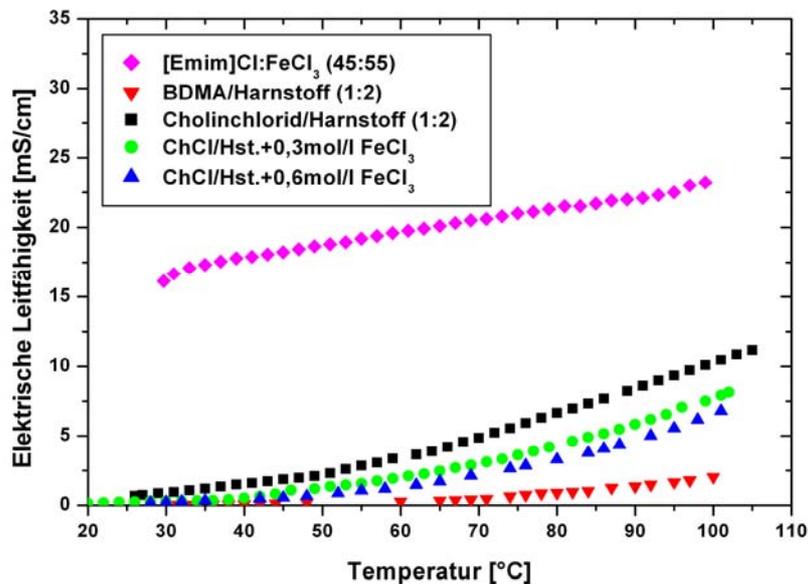
Aufgrund der deutlich höheren Viskosität, im Vergleich zu HmimCl-FeCl<sub>3</sub>, musste der Cholinchlorid-basierte Elektrolyt bei einer deutlich höheren Versuchstemperatur (T=100°C) betrieben werden. Zudem wurden weitergehende Untersuchungen an diesem Elektrolytsystem wie z.B. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und Viskosität in Abhängigkeit der Versuchstemperatur durchgeführt.

## 6.5 Leitfähigkeit

In Abbildung 7 ist die ermittelte elektrische Leitfähigkeit von zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (Grundelektrolyte) ohne Metallzusatz und von drei hergestellten Eisen-Elektrolyten in Abhängigkeit der Versuchstemperatur dargestellt. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeit erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur von 50 auf 100°C deutlich zunimmt.

Die Leitfähigkeit der Grundmischung ChCl/Harnstoff nimmt allerdings mit zunehmenden Eisengehalt (hier: 0,3 → 0,6 mol/ FeCl<sub>3</sub>) ab. Bei zunehmenden Eisenchloridgehalt wird zunehmend freies Chlorid zur Bildung des Eisenchloro-komplexes [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> aus der Mischung „verbraucht“. Das vergleichsweise kleine Anion Chlorid trägt somit in der Grundmischung wesentlich zur elektrischen Leitfähigkeit bei.

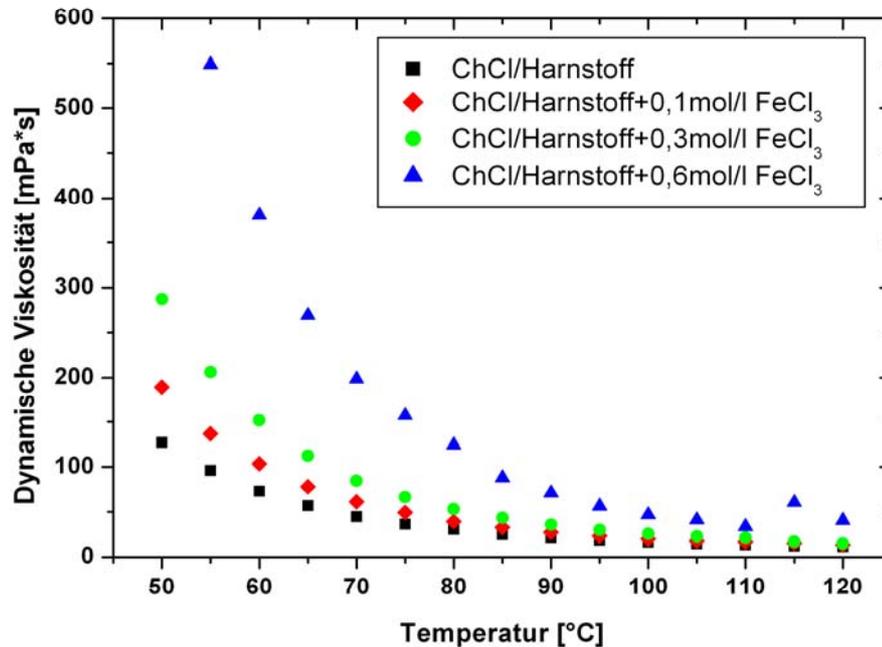
Durch Verringerung dieses Ladungsträgers lässt sich die Abnahme der Leitfähigkeit bei den beiden Eisenelektrolyten im Vergleich zur Grundmischung ChCl/Harnstoff erklären.



**Abb. 7:** Elektrische Leitfähigkeit verschiedener ionischer Flüssigkeiten/Elektrolyte in Abhängigkeit der Versuchstemperatur.

## 6.6 Viskosität

Da die Leitfähigkeit der Cholinchlorid-basierten Eisenelektrolyte deutlich durch den Eisensaltgehalt beeinflusst wird, wurden ergänzend Viskositätsmessungen mit diesen Elektrolyten durchgeführt. Erwartungsgemäß nimmt die Viskosität mit zunehmenden Eisenchloridgehalt deutlich zu, was die in Abschnitt 6.5 geäußerte Vermutung unterstreicht, dass der Anteil an freiem Chlorid (kleines Anion) die elektrische Leitfähigkeit und letztlich auch die Viskosität der Lösung beeinflusst. In Abb. 8 ist exemplarisch die Abhängigkeit der Viskosität verschiedener Eisenelektrolyte und vom Grundelektrolyt (ChCl-Harnstoff) von der Versuchstemperatur dargestellt.



**Abb. 8:** Dynamische Viskosität verschiedener ionischer Flüssigkeiten/Elektrolyte in Abhängigkeit der Versuchstemperatur.

### 6.7 Stromausbeute

In Tabelle 4 sind beispielhaft für zwei Eisen-Elektrolytsysteme die berechneten kathodischen Stromausbeuten wiedergegeben. Die kathodische Stromausbeute war für den HmimCl-FeCl<sub>3</sub> Elektrolyten bei den vorgegebenen Versuchsbedingungen mit ca. 35-40% aus praktischer Sicht niedrig. Mit dem Cholinchlorid-basiertem Eisen(III)elektrolyten wurden bei den gegebenen Versuchsbedingungen Stromausbeuten von etwa 60-80% erreicht.

**Tab. 10:** Ermittelte kathodische Stromausbeute

Elektrolyt	Kathodische Stromausbeute
HmimCl – FeCl <sub>3</sub>	ca. 35% <sup>+) </sup>
ChCl/Harnstoff (1:2) – FeCl <sub>3</sub>	ca. 60 – 80% <sup>+) </sup>

<sup>+)</sup>  = berechnet für einen 3-Elektronenschritt

## 6.8 Oberflächenmorphologie der hergestellten Eisenüberzüge

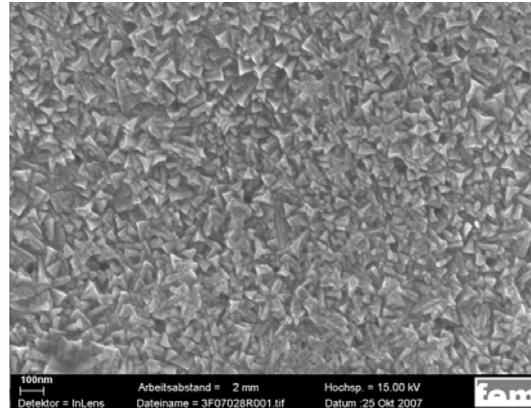
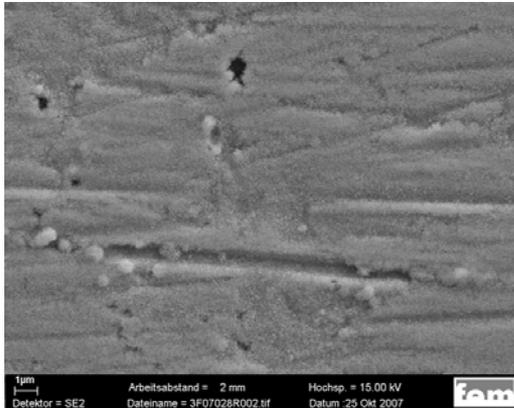
### HmimCl – FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyt

Die Abscheiderate war mit diesem Elektrolyten bei Temperaturen von 50°C insgesamt gering. Bei Stromdichten im Bereich von 2-5 mA/cm<sup>2</sup> wurden überwiegend mikro- bis nanokristalline Eisenüberzüge erhalten. In der Abb. 6.1 und Abb. 6.2 (Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop - HREM) sind Schichtoberflächen einer mikro- bis nanokristallinen Eisenschicht wiedergegeben. Die Kristallitgrößen liegen hier im Bereich 0,1 bis 1 µm. Bei Stromdichten unter 2 mA/cm<sup>2</sup> konnten Eisenschichten mit Kristallitgrößen von unter 0,1 µm hergestellt werden.

### Cholinchlorid/Harnstoff – FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyt

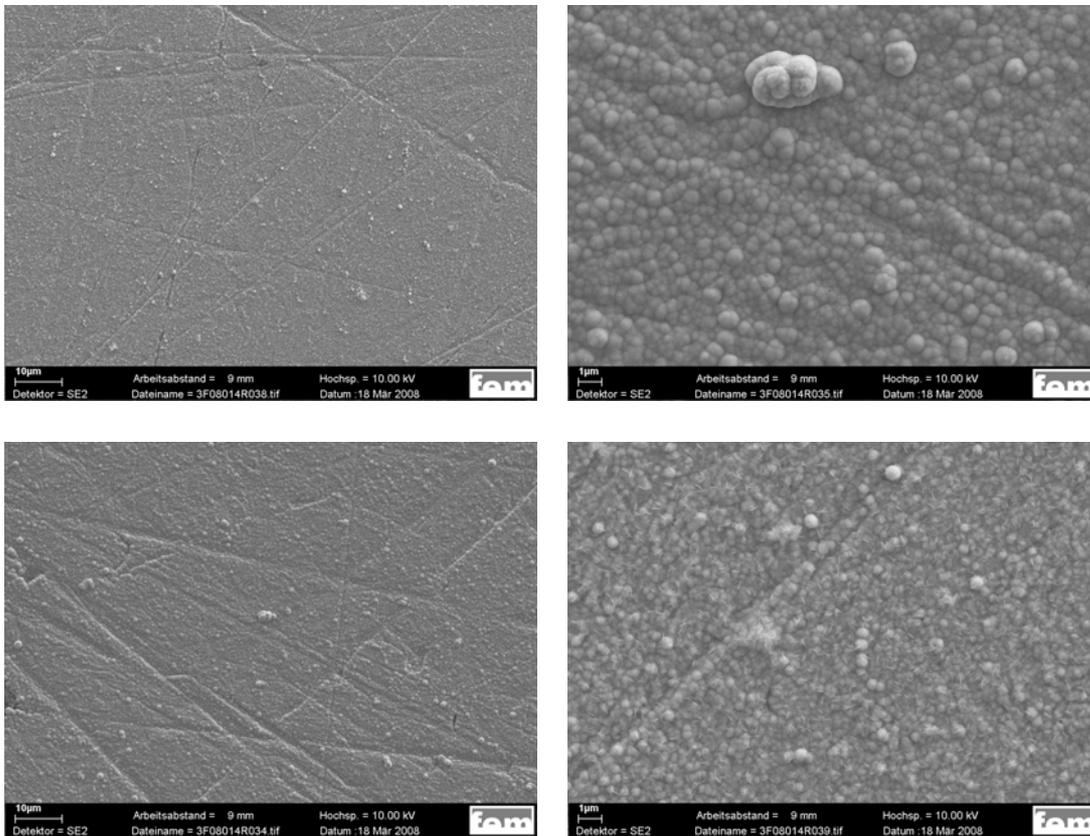
Die Abscheiderate war mit diesem Elektrolyten bei Temperaturen von 100°C deutlich höher. Mit diesem Elektrolyten wurden bei Stromdichten im Bereich von 5-15 mA/cm<sup>2</sup> überwiegend mikrokristalline Eisenüberzüge erhalten. In den Abb. 7.1, 7.3, 8.1 und Abb. 8.3 sind die Schichtoberflächen mikrokristalliner Eisenschichten wiedergegeben. Aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.4 ist klar erkennbar, dass die Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Eisenschichten deutlich verschieden ist von denen aus dem vorhergehenden Elektrolyten. Die Eisenkristallite in der abgeschiedenen Eisenschicht sind zum einen deutlich größer und zum anderen sind die Kristallite wesentlich besser zweidimensional ineinander verwachsen.

In den Abb. 9 und 10 sind HREM-Aufnahmen von Eisenschichten wiedergegeben die unter konstanten Gleichstrom bzw. Pulsstrombedingungen abgeschieden wurden (ebenfalls ohne Elektrolytbewegung). Bei der Pulsstromabscheidung wurden bevorzugt homogene körnige Eisenschichten erhalten, wohin gegen bei normaler galvanostatischer (konstanter Gleichstrom) Abscheidung Eisenschichten erzeugt werden, in denen die Kristallite stärker ineinander verwachsen und körnig waren.



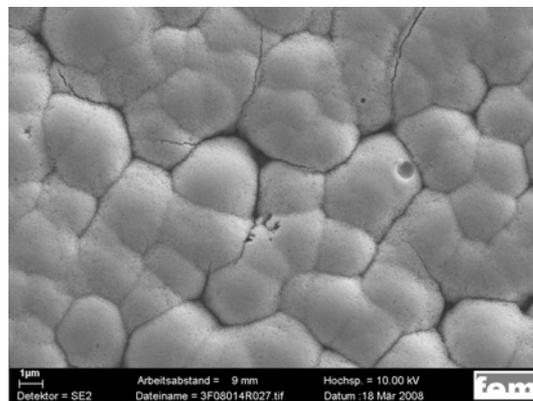
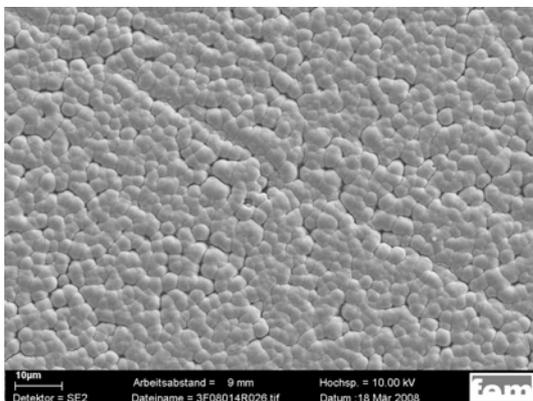
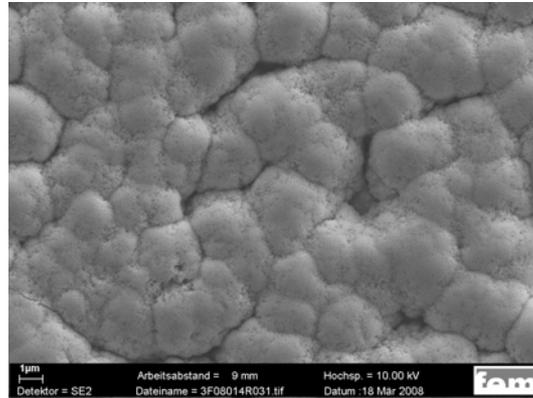
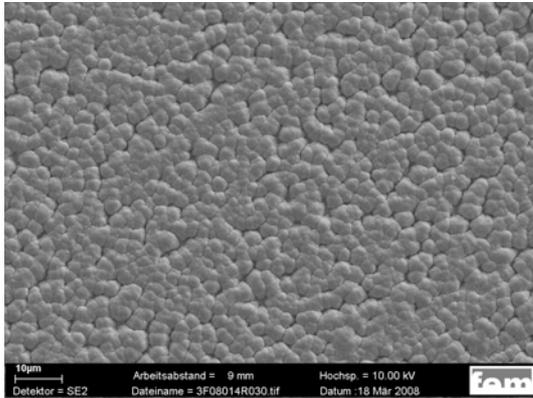
**Abb. 9:** REM-Aufnahme der nano- bis mikrokristallinen Oberfläche einer Eisenschicht, abgeschieden aus einem Hmim-FeCl<sub>3</sub> – Elektrolyten (N=0,45:0,55) mit konstantem Gleichstrom.

<p>Abb. 9.1</p> <p>Vergr.: 1.000-fach  <math>J = 2 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 50^\circ\text{C}</math>  <math>t = 30 \text{ min}</math>  <math>s_d = 0,3 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 9.2</p> <p>Vergr.: 50.000-fach  <math>J = 2 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 50^\circ\text{C}</math>  <math>t = 30 \text{ min}</math>  <math>s_d = 0,3 \mu\text{m}</math></p>
---	--



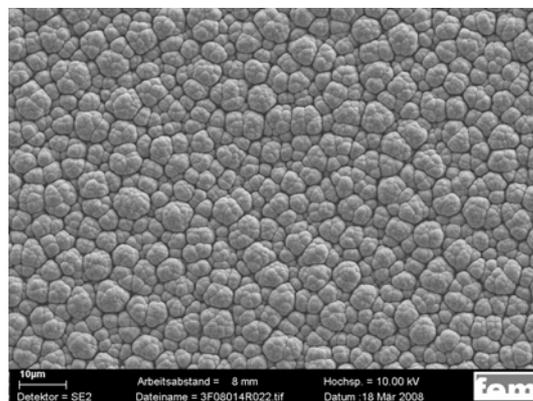
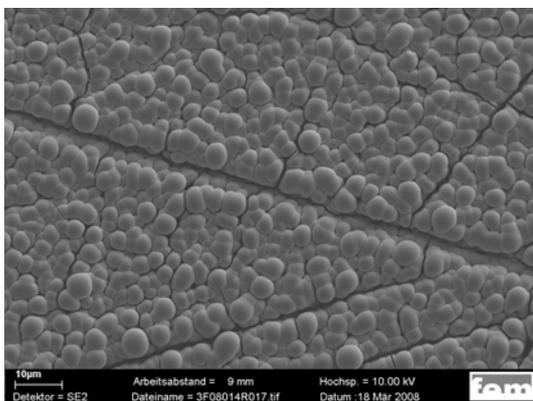
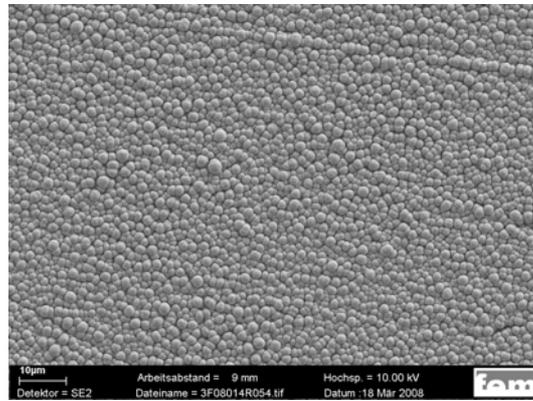
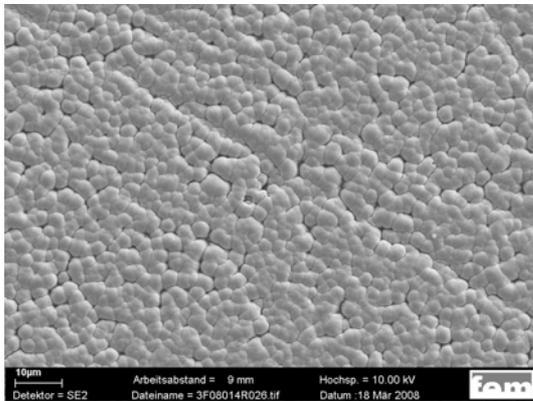
**Abb. 10:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_3$  – Elektrolyten ( $\text{ChCl}/\text{Harnstoff} + 0,3 \text{ mol/l FeCl}_3$ ) mit konstantem Gleichstrom.

Abb. 10.1	Vergr.: 1.000-fach $J = 2,5 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,2 \mu\text{m}$	Abb. 10.2	Vergr.: 5.000-fach $J = 2,5 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,2 \mu\text{m}$
Abb. 10.3	Vergr.: 1.000-fach $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,5 \mu\text{m}$	Abb. 10.4	Vergr.: 5.000-fach $J = 5 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,5 \mu\text{m}$



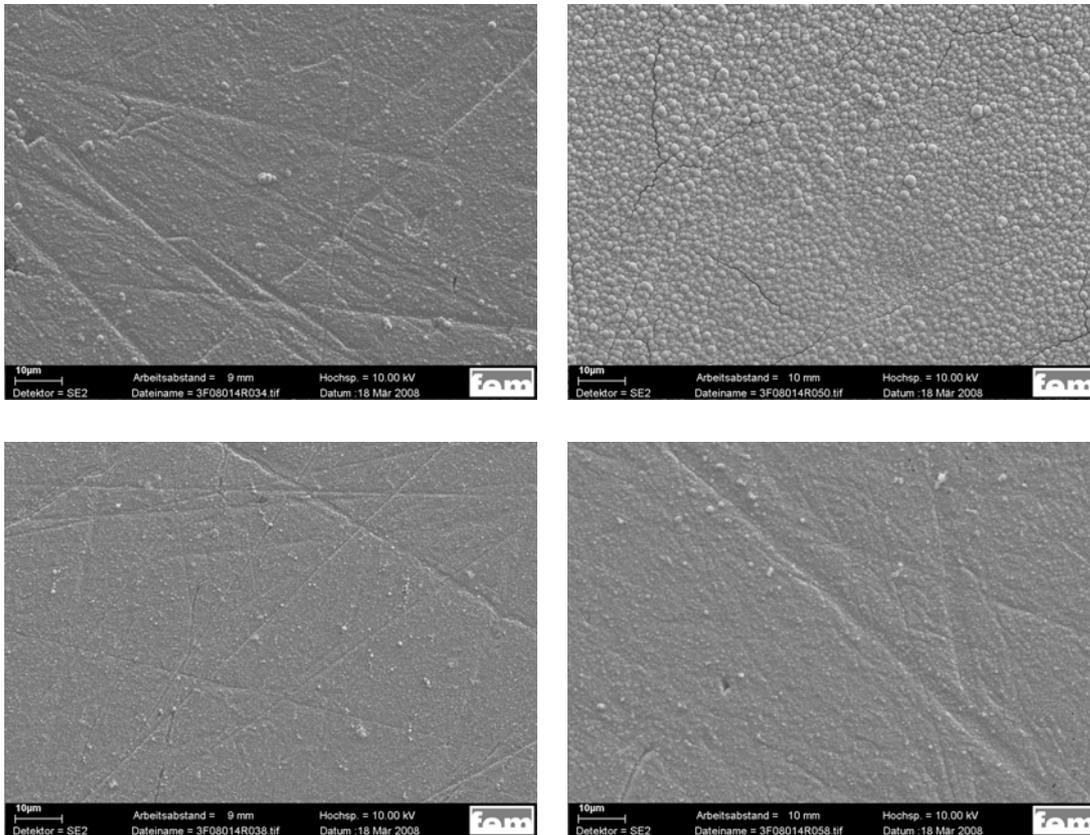
**Abb. 11:** REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_3$  – Elektrolyten ( $\text{ChCl}/\text{Harnstoff} + 0,3 \text{ mol/l FeCl}_3$ ) mit konstantem Gleichstrom.

<p>Abb. 11.1</p> <p>Vergr.: 1.000-fach  <math>J = 7,5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 2,4 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 11.2</p> <p>Vergr.: 5.000-fach  <math>J = 7,5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 2,4 \mu\text{m}</math></p>
<p>Abb. 11.3</p> <p>Vergr.: 1.000-fach  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 3 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 11.4</p> <p>Vergr.: 5.000-fach  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 3 \mu\text{m}</math></p>



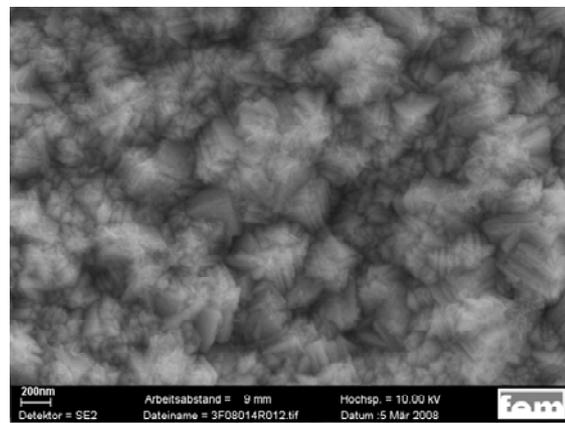
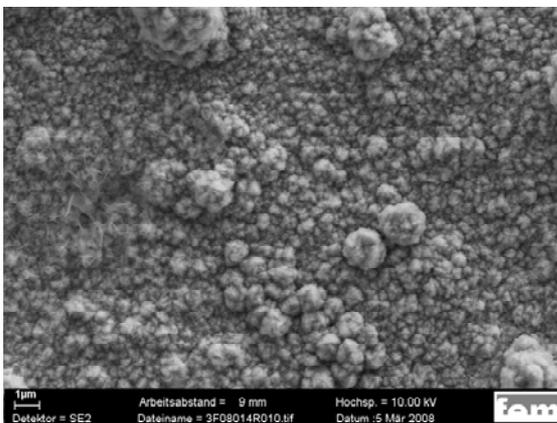
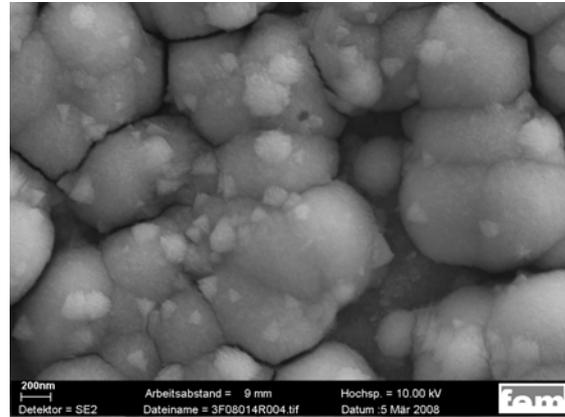
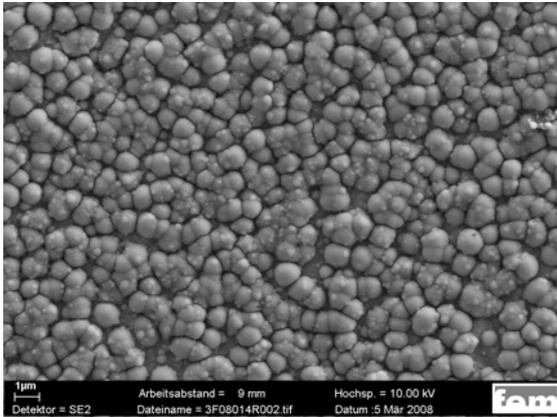
**Abb. 12:** REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_3$  – Elektrolyten ( $\text{ChCl}/\text{Harnstoff} + 0,3 \text{ mol/l FeCl}_3$ ). Vergleich: Gleichstrom bzw. Pulsstromabscheidung.

<p>Abb. 12.1</p> <p>Vergr.: 1.000-fach                      Konst. Gleichstrom  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 3,0 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 12.2</p> <p>Vergr.: 1.000-fach                      Pulsstrom  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 2,0 \mu\text{m}</math></p>
<p>Abb. 12.</p> <p>Vergr.: 1.000-fach                      Konst. Gleichstrom  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 120 \text{ min}</math>  <math>s_d = 5,7 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 12.4</p> <p>Vergr.: 1.000-fach                      Pulsstrom  <math>J = 10 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 180 \text{ min}</math>  <math>s_d = 6,0 \mu\text{m}</math></p>



**Abb. 13:** REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie von Eisenschichten, abgeschieden aus einem  $\text{ChCl}/\text{Harnstoff}/\text{FeCl}_3$  – Elektrolyten ( $\text{ChCl}/\text{Harnstoff} + 0,3 \text{ mol/l FeCl}_3$ ). Vergleich: Gleichstrom bzw. Pulsstromabscheidung.

<p>Abb. 13.1</p>	<p>Vergr.: 1.000-fach                      Konst. Gleichstrom  <math>J = 5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 0,5 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 13.2</p>	<p>Vergr.: 1.000-fach                      Pulsstrom  <math>J = 5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 1,2 \mu\text{m}</math></p>
<p>Abb. 13.3</p>	<p>Vergr.: 1.000-fach                      Konst. Gleichstrom  <math>J = 2,5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 0,2 \mu\text{m}</math></p>	<p>Abb. 13.4</p>	<p>Vergr.: 1.000-fach                      Pulsstrom  <math>J = 2,5 \text{ mA/cm}^2</math>  <math>T = 100^\circ\text{C}</math>  <math>t = 60 \text{ min}</math>  <math>s_d = 0,6 \mu\text{m}</math></p>



**Abb. 14:** REM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie einer Eisenschicht, abgeschieden aus einem BDMA/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyten (Abb. 12.1 und 12.2) bzw. HmimCl-FeCl<sub>3</sub> (N=0,45:0,55) - Elektrolyten (Abb. 11.3 und 11.4) mit konstantem Gleichstrom.

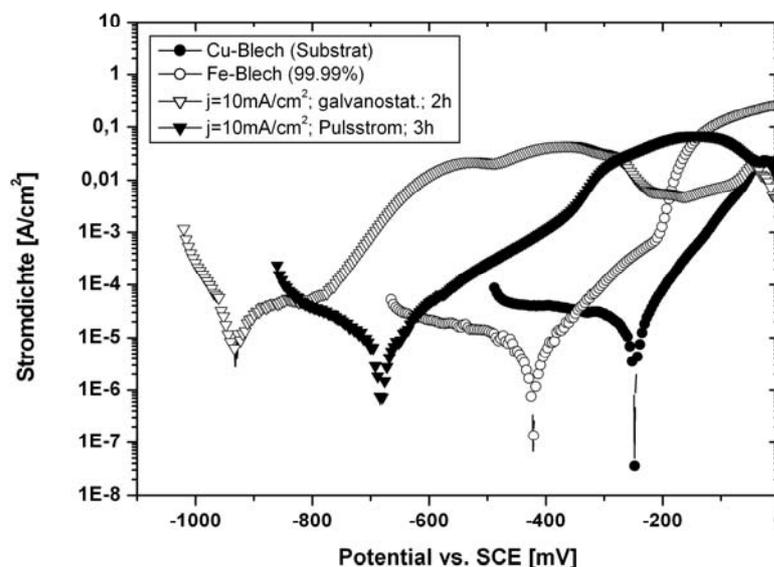
Abb. 14.1	Vergr.: 1.000-fach $J = 2 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,4 \text{ }\mu\text{m}$	Abb. 14.2	Vergr.: 10.000-fach $J = 2 \text{ mA/cm}^2$ $T = 100^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,4 \text{ }\mu\text{m}$
Abb. 14.3	Vergr.: 1.000-fach $J = 2 \text{ mA/cm}^2$ $T = 75^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$	Abb. 14.4	Vergr.: 10.000-fach $J = 2 \text{ mA/cm}^2$ $T = 75^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$ $s_d = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$

Mit den beiden Elektrolytsystemen HmimCl-FeCl<sub>3</sub> und ChCl/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> konnten auf Kupfer- oder Messingblechstreifen (beschichtete Fläche: 4-10 cm<sup>2</sup>) nahezu pornefreie mehrere µm dicke Eisenüberzüge abgeschieden werden.

Bei höheren Schichtdicken tritt bei der Eisenabscheidung aus dem Cholinchloridhaltigen Elektrolyten allerdings eine sichtbare Rissbildung der Schichten auf. Dies ist vermutlich auf innere Spannungen oder thermische Ausdehnung/Kontraktion der Eisenschicht/Substrates beim Abkühlen von 100°C (Elektrolyttemperatur) auf Raumtemperatur zurückzuführen.

### 6.9 Elektrochemisches Korrosionsverhalten

Zur Beurteilung der Qualität (→ Reinheit, Porigkeit der Eisenschichten) der hergestellten Eisenschichten wurden an einigen ausgewählten Proben elektrochemische Korrosionsmessungen ergänzend durchgeführt. Damit eine Beurteilung der Messdaten möglich ist, wurde zudem das elektrochemische Verhalten des unbeschichteten Kupfersubstrates und einer Reineisenprobe (Referenzmaterial: 99,99% Fe) mit untersucht. Die Proben wurden hierzu in eine 0,8 M NaCl-Lösung (pH = 6,5) getaucht. Die Messdaten wurden hierbei mit einem Potentiostaten mit angeschlossenenem PC aufgezeichnet. Die Messergebnisse sind in Abb. 14 wiedergegeben.



**Abb. 15:** Potentiodynamische Polarisationskurve von zwei Eisenüberzügen (abgeschieden mittels Gleichstrom bzw. Pulsstrom), von einem Reineisenblech (Referenzmaterial mit 99,99 % Fe) und von unbeschichtetem Cu-Blech (Substrat) in einer 0,8 M NaCl Lösung bei 25°C.

In Tabelle 11 sind zudem die aus den durchgeführten elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen erhaltenen Parameter wiedergegeben. Das Ruhepotential (OCP) gegen die Referenzelektrode ohne äußeren Strom ist ebenfalls aufgeführt.

**Tab. 11:** Elektrochemische Parameter aus den Polarisationskurven.

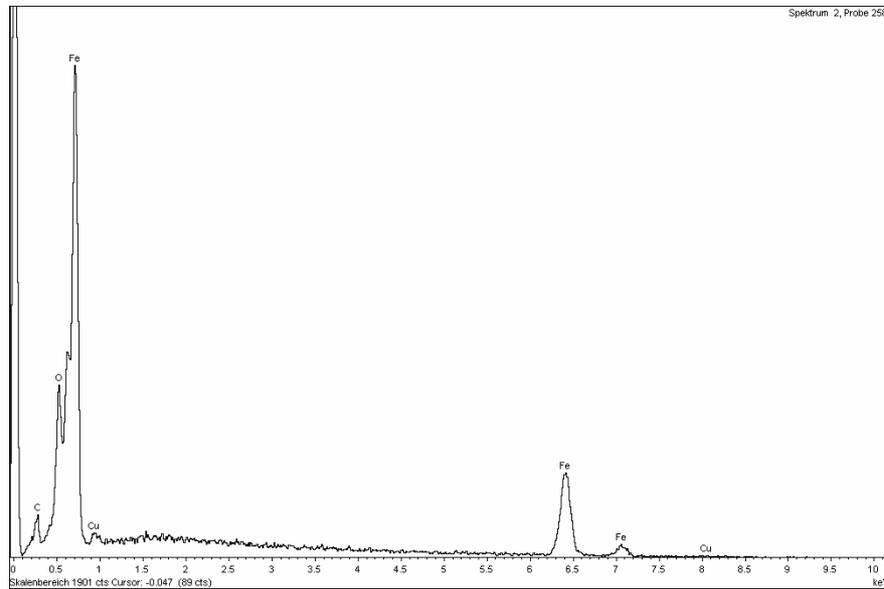
Probe / Parameter	OCP	$E_{\text{corr}}$	$I_{\text{corr}}$	$J_{\text{corr}}$
	[mV vs SCE]	[mV vs SCE]	[ $\mu\text{A}$ ]	[ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]
Cu - Substrat	- 238	- 248	7,06	25,22
Fe - Referenzmaterial	- 415	- 421	2,12	7,56
Fe - mit konst. Gleichstrom	- 814	- 935	7,50	26,79
Fe - mit Pulsstrom	- 609	- 682	3,11	11,10

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen zeigen, dass im vorliegenden Fall die Eisenschicht, die mit Pulsstrom abgeschieden wurde (siehe auch Abb. 11.4), eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweist, als die Eisenschicht die mit konstantem Gleichstrom abgeschieden wurde (siehe auch Abb. 11.3).

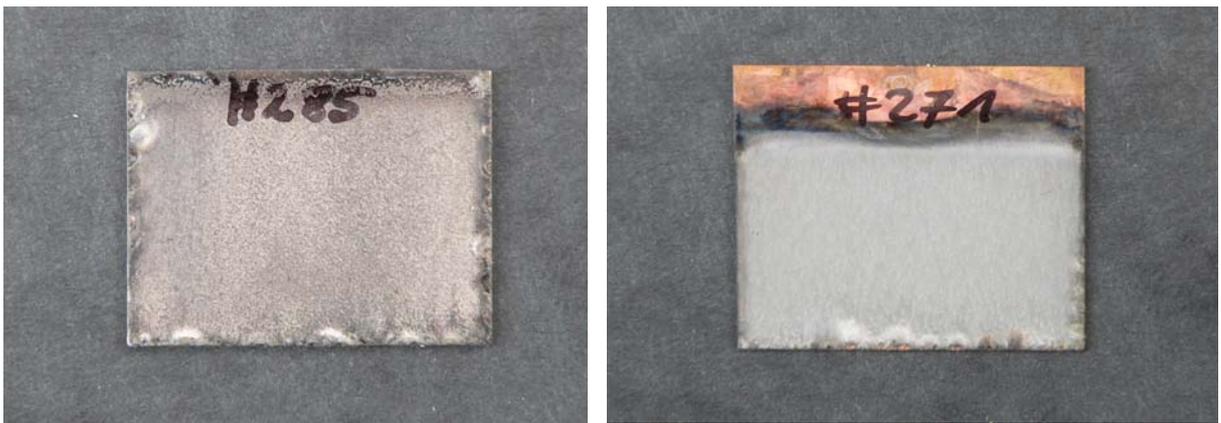
Auslagerungsversuche von Proben mit homogenen, metallisch-grauen und matten Eisenüberzügen an normaler Luftatmosphäre ergaben, dass selbst nach mehreren Wochen keine oder nur eine sehr geringe partielle Oxidation der Eisenschichten (Rostbildung) stattfand. Dies weist daraufhin, dass aus den untersuchten Eisen-elektrolyten kompakte und dichte Eisenschichten mit hoher Reinheit abgeschieden werden können, die eine vergleichsweise gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Von metallischem Reineisen ist bekannt, dass es eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweist.

In der folgenden Abb. 15 ist exemplarisch das EDX-Analysenspektrum der Eisenprobe aus den o.g. Korrosionsmessungen wiedergegeben, die mit Gleichstrom abgeschieden wurde (*ChCl/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyt, J=10 mA/cm<sup>2</sup>, T=100 C, Abscheidezeit t = 120 min*). Bei der gegebenen Nachweisgrenze konnte im Analysenspektrum nur Eisen und Kupfer (Substrat) nachgewiesen werden. Der niedrige Sauerstoffstoff ist auf an der Eisenoberfläche adsorbierten Sauerstoff (während der Lagerung der Probe an Luftatmosphäre) zurückzuführen. Weitere Elemente

wie z.B. Kohlenstoff, Chlor (Chlorid) oder Stickstoff konnten hierbei nicht detektiert werden. Dies bestätigt die Annahme, dass die in den Korrosionsuntersuchungen untersuchten Eisenproben einen hohen Fe-Reinheitsgrad aufweisen.



**Abb. 16:** REM-EDX-Analysenspektrum einer galvanostatisch hergestellten Eisenprobe, die zudem in den o.g. Korrosionsmessungen mit untersucht wurde (ChCl/Harnstoff-FeCl<sub>3</sub> – Elektrolyt,  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ ,  $s_d = 3 \mu\text{m}$ ).



**Abb. 17:** Fotografien von Eisenschichten (auf Kupferblech), abgeschieden aus einem ChCl/Harnstoff - FeCl<sub>3</sub> - Elektrolyten unter verschiedenen Versuchsbedingungen;

- 17.1 - Linkes Bild: Konstanter Gleichstrom,  $J = 17,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $s_d = 4,5 \mu\text{m}$   
 17.2 - Rechtes Bild: Pulsstrom,  $J_m = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $J_{\text{Puls}} = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_{\text{Puls}} = 0,1 \text{ s}$ ,  $t_{\text{off}} = 0,4 \text{ s}$ ,  
 $T = 100^\circ\text{C}$ , Abscheidezeit  $t = 60 \text{ min}$ ,  $s_d = 2 \mu\text{m}$

## 7 Diskussion und Ausblick

Nach unserem Wissensstand wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erstmals eine Eisenabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten auf realen, mehreren  $\text{cm}^2$  großen Substraten realisiert.

Aus den zwei näher untersuchten Elektrolyten *HmimCl* –  $\text{FeCl}_3$  und *Cholinchlorid/Harnstoff* –  $\text{FeCl}_3$  konnten kompakte nano- und mikrokristalline Eisenschichten mit hoher Reinheit auf Kupfer- und Messingblechstreifen abgeschieden werden. Aus beiden Elektrolyten können nahezu porenfreie Eisenüberzüge hergestellt werden.

Für eine technische Anwendung weist der Elektrolyt vom Typ *HmimCl* –  $\text{FeCl}_3$  allerdings eine zu geringe Abscheiderate und Stromausbeute auf.

Der Elektrolyt vom Typ *Cholinchlorid/Harnstoff* –  $\text{FeCl}_3$  ist aufgrund seiner kostengünstigen und umweltverträglichen Ausgangschemikalien, den realisierten Abscheideraten, sowie hinsichtlich seiner kathodischen Stromausbeute durchaus ein technisch interessanter Eisen(III)elektrolyt (eine Mischung aus Harnstoff und Cholinchlorid als Basiselektrolyt ist wesentlich kostengünstiger als z.B. *HmimCl*).

Potentielle Anwendungsbereiche für einen derartigen Elektrolyten könnten industrielle Bereiche sein, in denen dünne, kompakte, porenfreie und korrosionsbeständige dünne Eisenschichten von Interesse sind. Beispielsweise werden für Barrierschichten/Diffusionssperrschichten, die bislang häufig aus Nickelschichten bestehen, nano- bis mikrokristalline und porenfreie Überzüge mit keinem oder nur sehr geringen Einbau von Wasserstoff benötigt. Hier könnte die Eisenabscheidung aus den untersuchten und vorgestellten neuen Eisenelektrolyten eine technisch interessante Anwendung darstellen.

Durch weitere Optimierung der Versuchsparameter und Verbesserung der Hydrodynamik besteht aus unserer Sicht noch ein relevantes Optimierungspotential der im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten Eisenelektrolyte.

**Tab. 12:** Bisherige Einsatzgebiete und spezifische Anforderungen bei der Eisenabscheidung

Einsatzgebiet	Anforderungen	Mögliche Anwendung der neuen Fe-Elektrolyte
Galvanoformung	Innere Spannungen, Festigkeit, Makrostreufähigkeit	zur Zeit nicht
Wiederaufarbeitung von Maschinenteilen	Haftfestigkeit, Innere Spannungen, Festigkeit, Makrostreufähigkeit	zur Zeit nicht
Verschleißschutz	Härte, Festigkeit, Gleiteigenschaften	zur Zeit nicht
Barrierschichten	Wasserstoffaufnahme, Diffusionskoeffizienten	ja
Ferromagnetische Schichten	Koerzitivfeldstärke, Anisotropie	ja
Oberflächenschichten/ Legierungen	Innere Spannungen, Härte, Makrostreufähigkeit, Glanz, Schmelzverhalten	keine Angaben hierzu möglich

## Glossar

BDMA	= Benzyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammoniumchlorid
Bmim Cl	= 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid
Bmim BF <sub>4</sub> Cl	= 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat-chlorid
BMPyrr NTf <sub>2</sub>	= <i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
Ch Cl	= Cholinchlorid = (2-Hydroxyethyl)-trimethylammoniumchlorid
Emim Cl	= 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid
Hmim Cl	= 1-Hexyl-3-methyl-imidazoliumchlorid
S222 NTf <sub>2</sub>	= Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
N1114 NTf <sub>2</sub>	= <i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -trimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
PMPip NTf <sub>2</sub>	= <i>N</i> -Propyl- <i>N</i> -methyl-piperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
$E_{\text{corr}}$	= Korrosionspotential [mV]
$I_{\text{corr}}$	= Korrosionsstrom [ $\mu$ A]
$J_{\text{corr}}$	= Korrosionsstromdichte [ $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ]
OCP	= Ruhepotential [mV]
$d_s$	= (mittlere) Schichtdicke [ $\mu$ m]
t	= Versuchszeit/Abscheidezeit [min]
T	= Versuchstemperatur [ $^{\circ}$ C]
J	= Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Liebscher: Anwendungsmöglichkeiten und Probleme der galvanischen Abscheidung von Eisen und Eisenlegierungen, *Galvanotechnik* 86 (1995) 7, S. 2131
- [2] U. Zesch, S. Steinhäuser, B. Wielage und F.J. Gammel: Stand der Technik der elektrolytischen Eisenabscheidung, *Galvanotechnik* 87 (1996) 10, S. 3236
- [3] C.L. Hussey, L.A. King und J.S. Wilkes: An electrochemical study of the Fe(III)/Fe(II) electrode reaction in the aluminium chloride – N-(n-butyl)-pyridinium chloride molten salt system, *J. Electroanal. Chem.* 102 (1979) S. 321
- [4] C. Nanjundiah, K. Shimizu und R.A. Osteryoung: Electrochemical studies of Fe(II) and Fe(III) in an aluminium chloride – butylpyridinium chloride ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 11, S. 2474
- [5] T.M. Laher und C.L. Hussey: Electrochemical study of chloro complex formation in low-temperature chloroaluminate melts, *Inorg. Chem.* 21 (1982) S. 4079
- [6] J.-F. Huang und I.-W. Sun: Nonanomalous electrodeposition of zinc-iron alloys in an acidic zinc chloride – 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 1, C8
- [7] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama und T. Miura: Electrochemical behavior of iron (II) species in a hydrophobic room-temperature molten salt, *Electrochemistry*, 73 (2005) 8, S. 3317
- [8] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama und T. Miura, Electrochemical behavior of several iron complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids, *Electrochim. Acta* 52 (2007) S. 3317
- [9] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies und R. Rasheed: Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 11, S. 3447
- [10] C. Schmidt, P. Karagodin, I. Tomov, F. Ertler und T. Mache: Elektrolytische Eisenschichten, *mo* 52 (1998) 12, S. 968

# Anhang

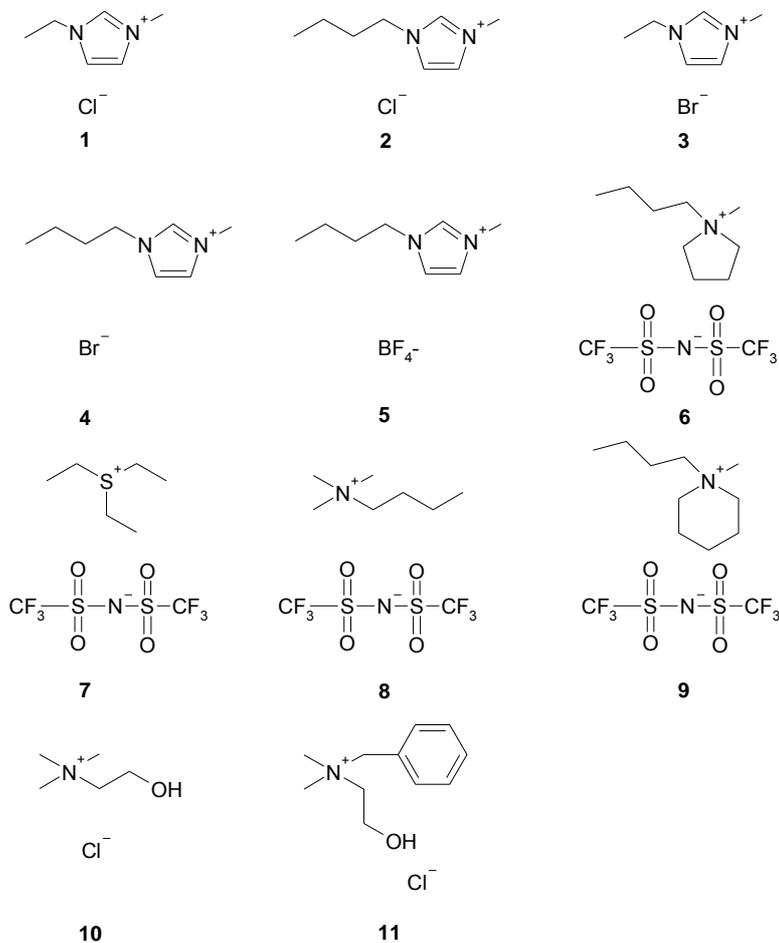
**Daten zu den Versuchen zur Löslichkeit von Eisensalzen in ionischen Flüssigkeiten:**

**Tab. A1:** Ausgewählte Eisensalze für das Löslichkeitsscreening.

Nr.	Stoff	Bezugsquelle
A	FeCl <sub>3</sub>	Acros Organics
B	FeCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
C	FeBr <sub>2</sub>	Acros Organics
D	Fe(II)SO <sub>4</sub>	Merck KGaA
E	Fe(III)SO <sub>4</sub>	Fisher Scientific
F	NaFe(EDTA)	Sigma-Aldrich

**Tab. A2:** Ausgewählte ionische Flüssigkeiten für das Löslichkeitsscreening.

Nr.	IUPAC- Name	Kürzel
1	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium chlorid	Emim Cl
2	1-Butyl-3-methyl-imidazolium chlorid	Bmim Cl
3	1-Ethyl-3-methyl-imidazolium bromid	Emim Br
4	1-Butyl-3-methyl-imidazolium bromid	Bmim Br
5	1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborat	Bmim BF <sub>4</sub>
6	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid	BMPyrr NTf <sub>2</sub>
7	Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid	S222 NTf <sub>2</sub>
8	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -trimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid	N1114 NTf <sub>2</sub>
9	<i>N</i> -Propyl- <i>N</i> -methyl-piperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid	PMPip NTf <sub>2</sub>
10	Cholin chlorid	Ch Cl
11	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(2-hydroxy)ethyl- <i>N,N</i> -dimethylammonium chlorid	BDMA



**Abb. A1:** (Teil-)Strukturformeln der in Tab. A2 aufgelisteten Verbindungen (ionischen Flüssigkeiten).

## Herstellung der ionischen Flüssigkeiten (IOLITEC):

**1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid (Emim Cl, 1):** Technisches EMIM Cl der Reinheit >95% (BASF-Qualität) wurde bei Sigma-Aldrich erworben, drei- bis fünfmal aus Acetonitril umkristallisiert und anschließend 12 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um die gewünschte Reinheit zu erzielen.

**1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (Bmim Cl, 2):** In einem 20-L-Reaktor wurde eine Lösung von 1-Methylimidazol (4,80 L, 4,93 kg, 60,0 mol, 1 Äquivalent) in Acetonitril (2,50 L) mit 1-Chlorbutan (7,50 L, 6,65 kg, 71,8 mol, 1,2 Äquivalente) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die übersättigte Lösung bis zum Eintreten der Kristal-

lisation am Rotationsverdampfer eingeengt. Der gebildete farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und 12 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

**1-Ethyl-3-methylimidazolium-bromid (Emim Br, 3):** In einem 2-L-Rundkolben wurden Bromethan (750 g, 6,89 mol, 1,1 Äquivalente) in Acetonitril (150 mL) vorgelegt. Unter Wasserkühlung (<30°C) wurden innerhalb von ca. 10 h 1-Methylimidazol (513 g, 6,25 mol, 1 Äquivalent) zugetropft. Anschließend ließ man noch 24 h bei Raumtemperatur nachrühren. Der gebildete farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und 12 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

**1-Butyl-3-methylimidazolium-bromid (Bmim Br, 4):** In einem 2-L-Rundkolben wurden 1-Brombutan (750 g, 5,48 mol, 1,1 Äquivalente) in Acetonitril (150 mL) vorgelegt. Unter Wasserkühlung (<40°C) wurden innerhalb von ca. 8 h (408 g, 4,98 mol, 1 Äquivalent) 1-Methylimidazol zuge-  
tropft. Anschließend ließ man noch 24 h bei Raumtemperatur nachrühren und erhitze dann das Reaktionsgemisch für 24 h am Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde die übersättigte Lösung bis zum Eintreten der Kristallisation am Rotationsverdampfer eingeengt. Der gebildete farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und 12 h im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

**1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat (Bmim BF<sub>4</sub>, 5):** In einen 4-L-Rundkolben wurden BMIM Cl (1025 g, 5,87 mol, 1 Äquivalent), NaBF<sub>4</sub> (677 g, 6,17 mol, 1,05 Äquivalente), Dichlormethan (750 mL) und Wasser (1000 mL) gegeben. Das heterogene Gemisch wurde über Nacht kräftig gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mehrmals zunächst mit 10%iger NaBF<sub>4</sub>-Lösung und anschließend mit Wasser halogenidfrei gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die erhaltene farblose Flüssigkeit 12 h bei 60°C im Hochvakuum getrocknet.

**1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMPyrr NTf<sub>2</sub>, 6):** In einen 10-L-Rundkolben wurden BMPyrr Br (2,42 kg, 10,9 mol, 1 Äquivalent), Li NTf<sub>2</sub> (3,18 kg, 11,1 mol, 1,02 Äquivalente), Dichlormethan (1 L) und Wasser (1 L) gegeben. Das heterogene Gemisch wurde 1 h kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit mehreren Portionen Wasser halogenidfrei gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die erhaltene farblose Flüssigkeit 12 h bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.

**Triethylsulfonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (S222 NTf<sub>2</sub>, 7):** Zu einer Lösung von Diethylsulfid (300 g, 3,33 mol, 1 Äquivalent) in Dichlormethan (100 mL) wurde unter Eiskühlung langsam Diethylsulfat (564 g, 3,66 mol, 1,1 Äquivalente) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h

unter Rückfluss erhitzt bevor mit Dichlormethan (500 mL) verdünnt wurde. Nach der Zugabe von Li NTf<sub>2</sub> (1,16 kg, 4,06 mol, 1,1 Äquivalente) und Wasser (400 mL) wurde das heterogene Gemisch 1 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit mehreren Portionen Wasser sulfatfrei gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die erhaltene farblose Flüssigkeit 12 h bei 80°C im Hochvakuum getrocknet.

**Butyltrimethylsulfonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (N1114 NTf<sub>2</sub>, 8):** Zu einer Lösung von *N,N*-Dimethylbutylamin (720 g, 7,12 mol, 1 Äquivalent) in Dichlormethan (750 mL) wurde unter Eiskühlung langsam Dimethylsulfat (987 g, 7,83 mol, 1,1 Äquivalente) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach der Zugabe von Li NTf<sub>2</sub> (2,15 kg, 7,48 mol, 1,05 Äquivalente) und Wasser (750 mL) wurde das heterogene Gemisch 1 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit mehreren Portionen Wasser sulfatfrei gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die erhaltene gelbe Flüssigkeit 12 h bei 80°C im Hochvakuum getrocknet.

**1-Methyl-1-propylpiperidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMPip NTf<sub>2</sub>, 9):** In einen 3-L-Rundkolben wurden PMPip Br (716 g, 3,22 mol, 1 Äquivalent), Li NTf<sub>2</sub> (971 g, 3,38 mol, 1,05 Äquivalente), Dichlormethan (300 mL) und Wasser (400 mL) gegeben. Das heterogene Gemisch wurde 1 h kräftig bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit mehreren Portionen Wasser halogenidfrei gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde die erhaltene farblose Flüssigkeit 12 h bei 100°C im Hochvakuum getrocknet.

**Cholinchlorid (ChCl, 10):** Cholinchlorid der Reinheit 99% wurde bei Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

**Benzyl-(2-hydroxyethyl)dimethylammonium-chlorid (BDMA, 11):** Zu einer Lösung von *N,N*-Dimethylaminoethanol (84 g, 0,94 mol, 1 Äquivalent) in Acetonitril (125 mL) wurde unter Wasserkühlung (<30°C) innerhalb von ca. 12 h Benzylchlorid (130 g, 1,03 mol, 1,1 Äquivalente) zuge tropft. Im Laufe der Zugabe begann sich das Produkt in Form farbloser Kristalle abzuscheiden. Es wurde abgesaugt, mit Aceton digeriert, erneut abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur 12 h im Hochvakuum getrocknet.

**1-Hexyl-3-methylimidazolium-chlorid (Hmim Cl, 12):** In einem 2-L-Rundkolben wurde eine Lösung von 1-Methylimidazol (246 g, 3,00 mol, 1 Äquivalent) in Acetonitril (150 mL) mit 1-Chlorhexan (400 g, 3,31 mol, 1,1 Äquivalente) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 d lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die so erhaltene orangefarbene viskose Flüssigkeit wurde 12 h bei 80°C im Hochvakuum getrocknet.