



Projektband der BMBF-Förderinitiative Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien - InnoEMat

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

INNOEMAT

Innovative Elektrochemie
mit neuen Materialien

Inhaltsverzeichnis

Übersicht Kurztitel aller Verbundprojekte	2
Editorial des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)	3
Grußwort des Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.	4
Förderinitiative InnoEMat - Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien	5

Elektrochemische Oberflächentechnik		Seite
ElisA	Elektrochemische Abscheidung von reaktiven Materialsystemen für neue Raumtemperatur-Fügeverfahren	Projektsteckbrief 7 Projektlangfassung 24
ELOBEV	Erforschung von elektrolytischen Beschichtungssystemen für Verbindungselemente aus höchstfesten Werkstoffen	Projektsteckbrief 8 Projektlangfassung 29
GALACTIF	Neue galvanotechnische Beschichtungsprozesse aus ionischen Flüssigkeiten	Projektsteckbrief 9 Projektlangfassung 36
ReKoPP	REACH-konformer Korrosionsschutz durch Pulse-Plating	Projektsteckbrief 10 Projektlangfassung 44
SwitchECM	Ressourceneffiziente Endbearbeitung durch elektrochemisches Abtragen mit prozesszustandabhängiger Kathodenbestromung	Projektsteckbrief 11 Projektlangfassung 48
TailoredZA	Maßgeschneiderter Aufbau mehrlagiger Zinklegierungsschichten zur Verbesserung der Umform- und Korrosionsschutzeigenschaften	Projektsteckbrief 12 Projektlangfassung 53
VEProSi	Vereinfachter ECD-Prozess für die Systemintegration von Halbleiter- und MEMS Bauelementen	Projektsteckbrief 13 Projektlangfassung 57
Synthese		Seite
ElektroWirbel	Schließung industrieller Stoffkreisläufe durch neue elektrochemische Wirbelbettreaktoren	Projektsteckbrief 14 Projektlangfassung 63
EPSYLON	Elektrochemische Biphenolsynthese durch direkte Kupplung an moderne Kohlenstoffanoden	Projektsteckbrief 15 Projektlangfassung 68
S3kapel	Skalenübergreifende Simulation von Separationsverfahren mit kapazitiven Elektroden	Projektsteckbrief 16 Projektlangfassung 72
Sonektro	Integrierte hochstabile Materialverbundsysteme für die sono-elektrochemische Behandlung REACH-relevanter anthropogener Spurenstoffe sowie für elektrochemische Synthesen	Projektsteckbrief 17 Projektlangfassung 77
ZellCoDia	Neue Zellkombination aus Diamant-Elektrode und Sauerstoffverzehr-Kathode	Projektsteckbrief 18 Projektlangfassung 83
Energiespeicher		Seite
AddESun	Innovative Materialien für stationäre Blei-Säure-Batterien	Projektsteckbrief 19 Projektlangfassung 87
GEP	Grundlagen elektrochemischer Phasengrenzen	Projektsteckbrief 20 Projektlangfassung 92
PrintEnergy	Erforschung von neuartigen Materialien und Rezepturen für gedruckte, wieder aufladbare Zink/Luft-Zellen	Projektsteckbrief 21 Projektlangfassung 98
Sensorik		Seite
eDx	Automatisiertes elektrochemisches Verfahren zur Detektion von miRNA und SNPs	Projektsteckbrief 22 Projektlangfassung 102
FluorousSens	Biostabile ionenselektive elektrochemische Sensoren aus fluorierten Polymeren, Ionophoren und Leitsalzen für Anwendungen in Bioprozesstechnik und Medizin	Projektsteckbrief 23 Projektlangfassung 103

Übersicht Kurztitel aller Verbundprojekte

Elektrochemische Oberflächentechnik

ElisA

ELOBEV

GALACTIF

ReKoPP

SwitchECM

TailoredZA

VEProSi

Synthese

ElektroWirbel

EPSYLON

S3kapel

Sonektro

ZellCoDia

Energiespeicher

AddESun

GEP

PrintEnergy

Sensorik

eDx

FluorousSens

Dieser Projektband wurde im Rahmen der InnoEMat-Förderinitiative des BMBF vom wissenschaftlichen Begleitprojekt InnoEMatplus (FKZ: 13XP5028) entwickelt. Das Begleitprojekt wird von den Partnern DGO (Federführung), DECHEMA und DGM durchgeführt.

DGO

Deutsche Gesellschaft für
Galvano- und Oberflächentechnik e.V.

www.dgo-online.de



DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.

www.dechema.de

DGM

www.dgm.de

Erfahrung · Kompetenz · Wissen

Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.

Editorial des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)



Liane Horst

Liebe Leserin,
lieber Leser,

das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) hat das Thema Elektrochemie im Jahr 2014 im Rahmen der Fördermaßnahme „Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien - InnoEMat“ aufgegriffen, um durch Werkstoffinnovationen neue elektrochemische Synthesen,

Innovationen in der elektrochemischen Oberflächentechnik sowie innovative Anlagen, Komponenten, Hilfsmittel und Verfahren zu ermöglichen. Werkstoffinnovationen haben großen Einfluss auf elektrochemische Prozesse, sind doch immer mehrere Materialien direkt am elektrochemischen Prozess beteiligt. Diesen Hebel wollten wir nutzen, um auch in diesem Technologiebereich den Standort Deutschland an die Spitze zu bringen.

In der Botanik kann man feststellen, dass jede Frucht einer jeden Pflanze über die Jahrtausende der Evolution gelernt hat, sich mit einer dünnen, aber stabilen äußeren Hülle effektiv zu schützen, um das Wertvolle, den Kern, den Samen, gegenüber äußeren Einflüssen abzusichern. Das Ziel ist, mit möglichst wenig Volumen maximalen Effekt gegenüber spezifischen Angriffen zu erreichen. Dies beschreibt sehr schön die Qualität und Relevanz auch von Oberflächen. Die Oberfläche ist im Bereich der Elektrochemie der alles dominierende Faktor. Nicht nur ihre Zusammensetzung, sondern auch die Morphologie spielt eine entscheidende Rolle. Durch geschicktes Design kann man hier mit möglichst geringem Materialeinsatz möglichst viel erreichen. Diese besondere Art der Herausforderung erlaubt es uns, am Standort Deutschland, elektrochemische Maßstäbe zu setzen.

In Rahmen der Förderbekanntmachung InnoEMat wurden seit 2016 insgesamt 17 Verbundprojekte mit zusammen rund 32,5 Mio. Euro Förderung gestartet. Davon sind inzwischen 5 Projekte beendet, bis Ende 2019 werden es 11 sein. Die Struktur der geförderten Projekte bildet dabei deutlich den erfreulich hohen Anteil an KMU in der Elektrochemie ab: Fast zwei Drittel der geförderten Unternehmen stammen aus dieser Gruppe. Damit ist auch belegt, dass in diesem Segment erhebliche FuE-Leistungen erbracht werden. Das ist ein besonderer Erfolg der Fördermaßnahme.

Ich freue mich über die große Resonanz, die das Thema hervorgerufen hat und weiterhin hervorruft. Die bisherigen Ergebnisse der Projekte zeigen, dass sich der wissenschaftliche Aufwand und die Fördermittel des BMBF gelohnt haben. Sie können das in dieser Broschüre nachlesen. Dabei wird auch deutlich, welche Spannweite und wie viele Facetten das Thema Elektrochemie bietet. Vielleicht kann die Präsentation der Projekte auch Sie inspirieren, die Elektrochemie näher in Ihren Fokus zu rücken. Oder aber dazu motivieren, Ihr Engagement in Innovationen in diesem vielversprechenden Sektor weiter zu steigern. Bleiben Sie neugierig!

Liane Horst

Referatsleiterin „Werkstoffinnovationen, Batterie; HZG, KIT“

Grußwort des Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.



© Ulf Kindermann

Rainer Venz

Liebe Leserin,
lieber Leser,

wegweisende Innovationen sind für den Industriestandort Deutschland zur Sicherung unserer mittel- und langfristigen Wettbewerbsfähigkeit essenziell. Insbesondere die Elektrochemie bietet durch deren Vielfalt ein enormes Potenzial und kann dadurch wesentliche Impulse beitragen. Es ist daher sehr zu begrüßen, dass das

Bundesministerium für Bildung und Forschung mit der Förderinitiative InnoEMat die Erforschung und Entwicklung neuer Materialien und Verfahren in unterschiedlichen Disziplinen der Elektrochemie unterstützt. Die hohe Resonanz auf die Förderinitiative ist ein Beleg für den anhaltend hohen FuE-Bedarf der deutschen Industrie in diesem Bereich, auch im Zusammenspiel mit der deutschen Hochschul- und Forschungslandschaft.

Mit den im Rahmen von InnoEMat gesetzten Forschungsschwerpunkten haben sich mehrere exzellente Projektgruppen gebildet und sich durch vielversprechende Forschungsergebnisse mittlerweile in der wissenschaftlich-technischen Fachwelt etabliert. Zudem wurde eine Vielzahl neuer Anknüpfungspunkte für weitere industriennahe FuE-Themen generiert. Die geförderten Verbundprojekte adressieren dabei Anwendungsfelder im Maschinen-, Anlagen- und Fahrzeugbau, in der chemischen Industrie, in der Bio- und Medizintechnik sowie auch im Bereich Energiespeicherung.

Unser aller Engagement bei der Neu- und Weiterentwicklung von elektrochemischen Prozessen zielt nicht zuletzt auf die Minimierung von Energie- und Ressourceneinsatz,

auf die Schließung von industriellen Stoffkreisläufen sowie auf die Sicherstellung einer optimalen Umweltverträglichkeit. Dies ist eine zentrale gesamtgesellschaftliche Herausforderung für uns alle! Lassen Sie sich durch die vorliegende Lektüre also auch zu eigenen Ideen animieren!



Rainer Venz

Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V.

Förderinitiative InnoEMat - Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien

Elektrochemische Prozesse sind heutzutage essentiell für die Herstellung von neuen Materialien und Produktinnovationen und damit in fast allen Industriezweigen der deutschen Wirtschaft präsent. Durch die enorme Vielseitigkeit haben sich elektrochemische Prozesse im Spannungsfeld von stetig steigenden Anforderungen an Ressourceneffizienz und Umweltverträglichkeit in den primären Anwendungsfeldern

- Elektrochemische Oberflächentechnik
- Synthese
- Energiespeicher
- Sensorik

zunehmend etabliert. Sie bieten ideale Voraussetzungen für die Herstellung neuer Materialien, die wiederum die Grundlage für die Produktinnovationen von Morgen sind. Zudem gelten elektrochemische Prozesse als entscheidende Schlüsseltechnologie, um den Herausforderungen des Klimawandels und der Energiewende zu begegnen.

Die Förderinitiative „**Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien** - InnoEMat“ ist Bestandteil der Hightech-Strategie der Bundesregierung und an die deutschen Kernbranchen Automobilindustrie, Medizintechnik, Luft- und Raumfahrttechnik sowie die chemische Industrie gerichtet. Sie zielt auf die nachhaltige Unterstützung mittelständischer Unternehmen bei der Erforschung und Weiterentwicklung innovativer elektrochemischer Prozesse.

Zum Gesamtförderanteil des Bundes von rund 32,5 Mio. Euro kommen noch ca. 15 Mio. Euro aus der deutschen Industrie. Innerhalb der Fördermaßnahme werden 17 Verbundprojekte mit 84 Projektpartnern gefördert. Die Projektlaufzeit beträgt in der Regel 36 Monate.

Der vorliegende Projektband gibt einen Einblick in aktuelle Ergebnisse aus allen 17 Verbundprojekten - illustriert auf jeweils einem Steckbrief und einer ausführlichen Darstellung.

Innerhalb der Förderinitiative InnoEMat werden Forschungsprojekte zu folgenden Themenfeldern gefördert:

- Elektrochemische Oberflächentechnik
- Synthese
- Energiespeicher
- Sensorik

Weiterführende Informationen finden Sie unter www.innoemat.de



Projektsteckbriefe

Elektrochemische Oberflächentechnik

ElisA - Elektrochemische Abscheidung von reaktiven Materialsystemen für neue Raumtemperatur-Fügeverfahren

Förderkennzeichen: 13XP5047

s. auch Seite 24

Herausforderungen und Ziele

Um bei elektronischen Baugruppen eine hohe Lebensdauer zu erreichen, müssen diese vor hohen Temperaturen und Feuchtigkeit gut geschützt werden. Und das ist nicht nur bei der Nutzung gefordert, sondern auch beim Herstellprozess bzw. Einbau in Elektronikgeräte wie Handys, Tablets aber auch im Auto oder anderen Verkehrsmitteln. Bisher werden bewährte Lötverfahren eingesetzt, die aber gerade mit zunehmender Funktionalität der temperaturempfindlichen Bauelemente an ihre Grenzen stoßen. Deshalb sind Technologien mit einem geringeren Wärmeeintrag gefragt, die zum Verbinden von einer Vielzahl unterschiedlicher Werkstoffe genutzt werden können.

Mit einer neuen Anlagentechnik soll die Abscheidung von Multilagern der neuen Materialsysteme nur in einem einzigen System, einem sogenannten Galvanikbad, möglich werden. Damit wird die Prozesszeit gesenkt, weil der hohe Aufwand für viele Prozessschritte entfällt. Insgesamt tragen innovative Materialsysteme in Verbindung mit dem neuen Fügeverfahren dazu bei, in der Sensorik, Elektronik und Mikrosystemtechnik den Ausfall von Bauteilen und Geräten stark zu reduzieren.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Es sollen sogenannte nano-skalige reaktive Materialsysteme für das Fügen von Bauelementen erforscht werden. In diesen Materialsystemen findet eine chemi-

sche Reaktion statt, die ausreichend Wärme freisetzt, um bei Raumtemperatur den Fügeprozess zu ermöglichen. Diese nanometerdünne Schichten werden mit einem speziellen Beschichtungsverfahren elektrochemisch abgeschieden.

Besseres Fügeverfahren für temperaturempfindliche Elektronikbauteile durch innovative Schicht- und Abscheidungsprozesse.

Projektpartner

- **VIA electronic GmbH, Hermsdorf**
→ Erforschung neuartiger reaktiver Materialsysteme für die Höchstintegration auf Multilayerkeramik
- **NB Technologies GmbH, Bonn**
→ Anlagentechnik für galvanische Abscheidung von reaktiven Multilagern
- **Lust Hybrid-Technik GmbH, Hermsdorf**
→ Umsetzung des Raumtemperatur-Fügeverfahrens in Prozessen der Aufbau- und Verbindungstechnik
- **Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS, Chemnitz**
→ Erarbeitung des Abscheidungs- und Fügeprozesses von und mit diesen Schichtsystemen



ELOBEV - Erforschung von elektrolytischen Beschichtungssystemen für Verbindungselemente aus höchstfesten Werkstoffen

Förderkennzeichen: 13XP5025

s. auch Seite 29

Herausforderungen und Ziele

Die steigenden Ansprüche der Gesellschaft hinsichtlich Mobilität und Ökologie führen in der Automobilindustrie zu Mischbauweisen mit Leichtmetallen und höchstfesten Werkstoffen. Dabei stoßen etablierte Fügeverfahren zunehmend an ihre Grenzen.

Ziel des Vorhabens ist die Ausweitung der Einsatzgrenzen von hochbelasteten mechanischen Hilfsfügeelementen durch die Anwendung systematisch erforschter elektrolytischer Beschichtungssysteme und -prozesse. Durch die Vermeidung des Wasserstoffeintrags soll eine Spannungsrisskorrosion ausgeschlossen werden. Ziel sind elektrolytisch beschichtete, höchstfeste Hilfsfügeteile, die rissfreie, hochbelastete Verbindungen über die gesamte Fertigungsprozesskette (Fügen, „Kathoden-Tauchlackierung“) und Lebensdauer (Korrosion, Last) ermöglichen.

Inhalte und Arbeitsschwerpunkte

Unterschiedliche Beschichtungssysteme (z. B. Zink/Nickel oder Aluminium) sowie verschiedene Applikationsprozesse für höchstfeste Hilfsfügeelemente als Schüttgut sollen entlang der gesamten Prozesskette zum einen bezüglich des Wasserstoffeintrags analysiert und zum anderen hinsichtlich Verbindungseigenschaften mit dem Fokus auf Wasserstoffversprödung untersucht werden.

Als Referenzfügeverfahren steht zunächst das „Halbhohlstanznieten“ im Vordergrund, da die kaltgeschlagenen Nieten sehr hart vergütet werden. In einem fügeelementunabhängigen Ersatzversuch werden die wesentlichen Zusammenhänge zwischen Wasserstoffgehalt, mechanischer/thermischer/medialer Belastung und Versagensverhalten geklärt.

Vermeidung von Wasserstoffversprödung höchstfester Verbindungen durch optimierte Beschichtungssysteme und -prozesse.

Projektpartner

- **Audi AG, Neckarsulm**
→ Verhalten der modifizierten Fügeelemente und Analyse und Absicherung der Verbindungseigenschaften
- **Volkswagen Konzernforschung, Wolfsburg**
→ Ursachen des Versagens; Erforschung von Methoden zum zerstörungsfreien Nachweis von Rissen
- **Aalberts Surface Treatment GmbH, Kerpen**
→ mechanisch-chemische Vorbehandlung als Haftgrundlage
- **Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP), Dresden**
→ Korrosionsschutzbeschichtung mit geringer thermischer Substratbelastung
- **Universität Magdeburg, Magdeburg**
→ Erforschung der Rissmechanismen
- **Universität Paderborn, Paderborn**
→ Simulation des Setzprozesses und der Verbindungsbeanspruchung sowie Analyse der auftretenden Spannungszustände



GALACTIF - Neue galvanotechnische Beschichtungsprozesse aus ionischen Flüssigkeiten

Förderkennzeichen: 13XP5017

s. auch Seite 36

Herausforderungen und Ziele

Ein vielversprechender, neuer Ansatz in der Beschichtungstechnik (Galvanik) besteht in der Verwendung „ionischer Flüssigkeiten“. Hierbei handelt es sich um organische Salze, die bei niedrigen Temperaturen (unter 100 °C) flüssig sind. Ihre Vorteile liegen in ihrem niedrigen Dampfdruck, der oftmals niedrigen Toxizität und der Nichtbrennbarkeit.

Die erfolgreiche Umsetzung des Forschungsvorhabens wird mittel- und langfristig zu großen Innovationen in der mittelständisch geprägten galvanotechnischen Branche führen. Die neuen Verfahren werden die ressourcenschonende Erzeugung langlebiger Bauteile ermöglichen.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Im Rahmen des Vorhabens soll die elektrochemische Abscheidung von ausgewählten Metall- und Legierungsschichten aus ionischen Flüssigkeiten erforscht werden. Diese besitzen grundlegende Unterschiede gegenüber den heute üblichen wässrigen Systemen. Neue Prozesse und Konzepte sind daher notwendig, um so die Grundlagen für eine zeitgemäße, kostengünstige und umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen.

Projektpartner:

- **Technische Universität München, Garching**
→ Herstellung neuer Vorstufen und Einsatz von Ultraschall zur Metallabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten
- **fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Schwäbisch Gmünd**
→ Wasserstofffreie Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetall-Legierungsschichten aus ionischen Flüssigkeiten
- **Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, Braunschweig**
→ Neue Elektrolyte für die galvanische Aluminiumabscheidung
- **Technische Universität Chemnitz, Chemnitz**
→ Grundlagenuntersuchung der Gleichgewichte in ionischen Flüssigkeiten und Abscheidung von Legierungen
- **Technische Universität Clausthal, Clausthal**
→ Grenzflächenelektrochemie der Abscheidung von Titan, Vanadium und Niob
- **Technische Universität Ilmenau, Ilmenau**
→ Abscheidung von reinen und legierten Metallschichten aus ionischen Flüssigkeiten

Umweltfreundliche Beschichtungstechnologie dank ionischer Flüssigkeiten.



ReKoPP - REACH-konformer Korrosionsschutz durch Pulse-Plating

Förderkennzeichen: 13XP5031

s. auch Seite 44

Herausforderungen und Ziele

Im Rahmen des Vorhabens ReKoPP soll eine neue umweltfreundliche Beschichtung für den Korrosionsschutz erforscht und erprobt werden. Diese Beschichtung soll insbesondere für hochfeste Stahlbauteile, die für einen Massenprozess, z.B. im Automobilbereich benötigt werden, geeignet sein. Die Beschichtung muss neben einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz und weiteren Materialeigenschaften vor allem mit den in absehbarer Zeit in Kraft tretenden Bestimmungen aus REACH, also der Europäischen Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, kompatibel sein. Bisher werden Beschichtungen aus Zink mit einem Anteil von Nickel dafür verwendet. In absehbarer Zeit wird durch die Vorschriften von REACH der Einsatz von Nickel voraussichtlich genehmigungspflichtig werden.

Die Zielsetzung bei der Erforschung der neuen elektrochemischen Beschichtung konzentriert sich auf eine Legierung aus 3 metallischen Komponenten, eine sogenannte ternäre Legierung ohne Nickel. Dazu ist die Einbeziehung von Modellen notwendig, um die bisher überwiegend empirisch orientierten Untersuchungen (Trial and Error) durch eine richtige Modellbildung zu systematisieren. Für die Beschichtung wird ein gepulster Prozess, ein sogenanntes Puls-Plating, notwendig werden, dessen Einflussgrößen bisher nicht erforscht sind.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Insgesamt sollen der klein- und mittelständigen galvanotechnischen Industrie neue Verfahren und Beschichtungen für den Korrosions- und Verschleißschutz von

Bauteilen zur Verfügung gestellt werden. Diese Systeme sollen sowohl hinsichtlich der technischen Funktionalitäten einen deutlichen internationalen Vorsprung sicherstellen als auch die umfangreichen Forderungen an wirtschaftliche und ökologische Nachhaltigkeit erfüllen.

Entwicklung eines modernen und gepulsten Beschichtungsverfahrens zur Herstellung einer ternären Korrosionsschutzschicht ohne Nickel.

Projektpartner

- **COVENTYA GmbH, Gütersloh**
→ Einfluss chemischer Zusätze auf die Korrosionsbeständigkeit einer ternären Zinkbasislegierung
- **B+T Oberflächentechnik GmbH, Wetzlar**
→ Abscheidung einer ternären Zinkbasislegierung auf Trommelware im Technikumsmaßstab
- **plating electronic GmbH, Sexau**
→ Erforschung einer neuen Steuerungs- und Regeltechnik für gepulste Strom-Spannungsquellen
- **KleRo GmbH Roboterautomation, Berlin**
→ Erforschung einer robotergeführten Anlagentechnik zur galvanischen Metallabscheidung
- **Technische Universität Chemnitz, Chemnitz**
→ Methodik zum numerischen, automatisierten Design von Elektrolyten
- **GAZIMA, Galvanische Veredlung Zimmermann GmbH, Grünhain-Beierfeld**
→ Erforschung von Scale-Up-Funktionen für die Abscheidung auf Bauteilen in Einzelaufhängung



SwitchECM - Ressourceneffiziente Endbearbeitung durch elektrochemisches Abtragen mit prozesszustandabhängiger Kathodenbestromung

Förderkennzeichen: 13XP5030

s. auch Seite 48

Herausforderungen und Ziele

Die Fertigung von Bauteilen mit komplexen innenliegenden Formkonturen für z.B. den Automobilbau, die Luftfahrt- oder Medizintechnik stellt eine erhebliche technische Herausforderung dar. Derartige Bauteile werden derzeit in zeitlich und mitunter räumlich voneinander getrennten Fertigungsstufen hergestellt. Durch die einzelnen Fertigungsstufen erhöhen sich Form- und Lagefehler, die zu einem zusätzlichen Aufwand in der Qualitätssicherung führen.

Mit Hilfe der im Rahmen des Projekts SwitchECM angestrebten Technologie wird es möglich sein, die Fertigung komplexer Bauteile ohne Umbau durchzuführen und gleichzeitig die Präzision an die jeweilige Bearbeitungsaufgabe anzupassen.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

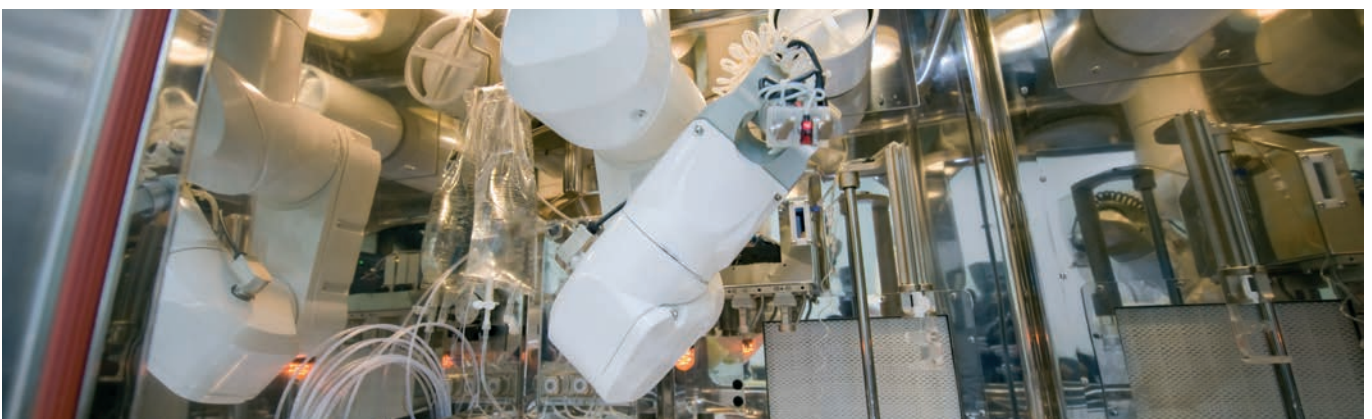
Basis der angestrebten Technologie ist die elektrochemische Metallbearbeitung, bei der durch Anlegen einer Spannung zwischen Werkzeug (Kathode) und Werkstück (Anode) über einen flüssigen Ionenleiter, den Elektrolyt, gezielt Material am metallischen Werkstück entfernt wird. Eine wesentliche Bedeutung hat hierbei die Kathode, welche an separaten Flächen mit unterschiedlichen elektrischen Spannungen beschaltet werden soll. Dieser neue Ansatz, der Bearbeitung mehrerer Bearbeitungszonen mit einem Mehrkathodensystem, geht weit über den gegenwärtigen Stand der Technik hinaus. Neben der Konzipierung von innovativen Kathoden erfordert diese Zielsetzung auch die Erforschung geeigneter Isolationsmaterialien und einer neuartigen Stromquelle. So kann intelligent und differenziert Spannung an die einzelnen Kathodenflächen angelegt werden. Dazu gehört ein Mess- und Steuerungskonzept,

mit dem die Betriebszustände an den Kathoden erfasst und die Stromstärke entsprechend kontrolliert werden kann.

Erforschung eines neuen Kathodenkonzepts zur Endbearbeitung von mehreren Werkstückkonturen in einem Arbeitsschritt durch elektrochemisches Abtragen

Projektpartner

- **SITEC Industrietechnologie GmbH, Chemnitz**
→ Kathoden- und Vorrichtungskonzept
- **Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH, Magdeburg**
→ Prozess-Energie-Quelle für die elektrochemische Bearbeitung mit prozesszustandsabhängiger Kathodenbestromung
- **IfU Diagnostic Systems GmbH, Lichtenau**
→ Intelligente Steuerung des zeitabhängigen Mehrkathodenstromes
- **Porzellanmanufaktur Reichenbach GmbH, Reichenbach**
→ Neuartige Isolation aus Keramik basierendem Verbundmaterial
- **BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG, Frankenberg**
→ Anforderungen, Realisierung der Demonstratoren und Anwendungsfelder
- **Technische Universität Chemnitz, Chemnitz**
→ Gestaltung und Multiphysiksimulation des elektrochemischen Abtragens



TailoredZA – Maßgeschneiderter Aufbau mehrlagiger Zinklegierungsschichten zur Verbesserung der Umform- und Korrosionsschutzeigenschaften

Förderkennzeichen: 13XP5026

s. auch Seite 53

Herausforderungen und Ziele

Stahlrohre werden großtechnisch üblicherweise in Durchlaufanlagen mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit galvanisch verzinkt und somit gegen Korrosion geschützt. Die Stahlrohre werden nach der Beschichtung für viele Anwendungen in der Fluidtechnik stark gebogen und auch an den Verbindungsstellen durch verschiedene Verfahren kalt umgeformt. Ein Beispiel hierfür sind Armaturen, Verteiler-, Kupplungs- und Steuerleitungssysteme für Anwendungen in der Mobilhydraulik. Aufgrund des begrenzten Bauraumes sind dabei sehr kleine Biegeradien der verwendeten Rohre erforderlich. Bei den hohen Umformgraden können die Passivierungsschichten und sogar die Zinkschichten selbst verletzt werden. Die Korrosion tritt daher verstärkt in den stark umgeformten Bereichen auf und vermindert die Lebensdauer der Bauteile deutlich.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Das Projektziel ist eine verbesserte Beschichtung, die gegenüber den herkömmlichen Beschichtungen eine verbesserte Stabilität und eine zusätzliche korrosionsschützende Barriere aufweisen soll. Dies soll durch mehrlagige Zinklegierungsschichten mit einem innovativen Schichtaufbau erreicht werden, welche eine verbesserte Duktilität und einen verbesserten Korrosionsschutz im umgeformten Bereich aufweisen und die mit der REACH-Verordnung der Europäischen Union konform sind. Auf diese Weise soll die Korrosionsbeständigkeit nach mechanischen Beanspruchungen wie beispielsweise Biegeumformungen deutlich verbessert werden.

Durch innovativen Schichtaufbau höhere Korrosionsbeständigkeit nach mechanischer Beanspruchung, z.B. Biegeprozessen.

Projektpartner

■ **BENTELER Steel/Tube GmbH, Paderborn**

→ Galvanische Abscheidung mehrlagiger Zinklegierungsschichten und Charakterisierung

■ **VOSS Fluid GmbH, Wipperfürth**

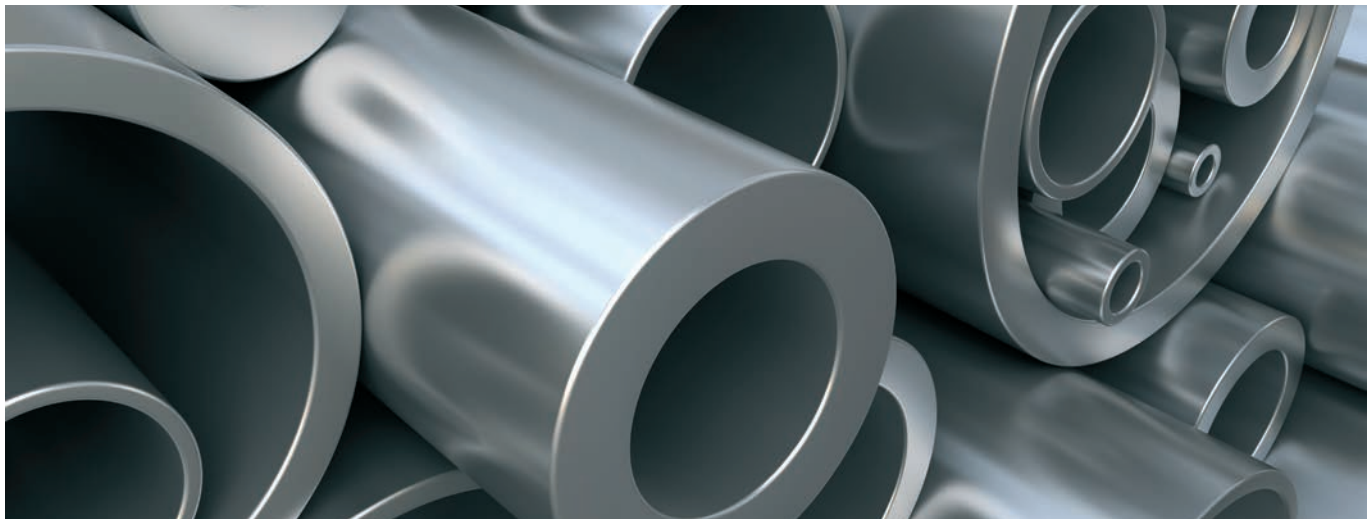
→ Technologische Eigenschaften am Beispiel von Rohrverschraubungssystemen

■ **STAUFF Deutschland - Walter Stauffenberg GmbH & Co. KG, Werdohl**

→ Technologische Eigenschaften am Beispiel von umgeformten Rohrleitungen

■ **VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH, Düsseldorf**

→ Elektrochemische Untersuchungen und Schichtcharakterisierung



VEProSi - Vereinfachter ECD-Prozess für die Systemintegration von Halbleiter- und MEMS Bauelementen

Förderkennzeichen: 13XP5020

s. auch Seite 57

Herausforderungen und Ziele

Eine stetige Miniaturisierung von Sensorsystemen sowie eine immer größere Breite an Funktionalitäten in einem Mikro-Elektromechanischen-System (MEMS) bestimmen den technischen Fortschritt. Dabei wird die für ein Bauteil benötigte Fläche nicht nur dadurch kleiner, dass die Bauelemente als solche in ihrer Größe abnehmen, sondern auch dadurch, dass sie übereinandergestapelt werden. Man spricht daher auch von der 3D-Integration.

Die verschiedenen Ebenen eines solchen Systems müssen untereinander kontaktiert werden, was aktuell oft durch das Verlöten kleiner Drähte geschieht. Besser wäre jedoch eine robustere Kontaktierung, die direkt in den Herstellungsprozess implementiert werden kann. Es wäre dann möglich, die einzelnen Ebenen durch metallisierte Löcher im Chipmaterial miteinander zu verbinden.

Dies kann durch eine modular einsetzbare Metallisierungstechnologie, welche mittels elektrochemischer Abscheidung einen Beitrag zur 3D-Integration von Bauelementen leistet, gelingen. Solch ein neuer Metallisierungsprozess soll sowohl einfach durchführbar und ressourcenschonend sein als auch eine hohe Flexibilität aufweisen, so dass verschiedene Anwendungsfelder adressiert werden können.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

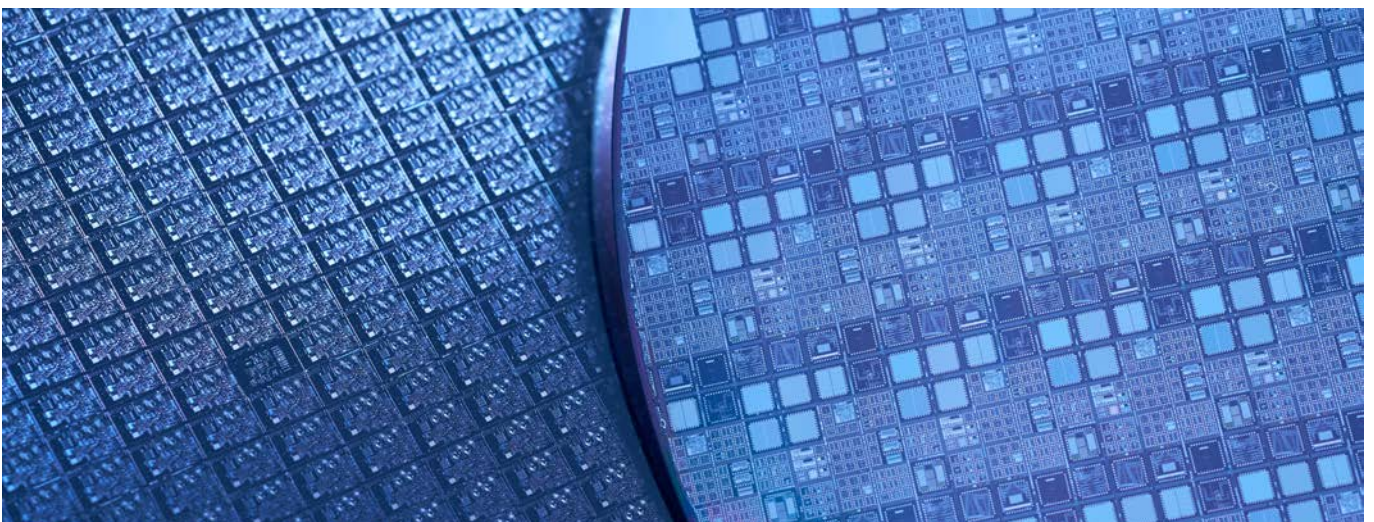
Das Projektziel ist, eine extrem kompakte Bauform eines Silizium-Photomultipliers (CMOS) als Demonstrator zu entwickeln. Die Gesamtfläche des Sensors ist

dabei kaum größer als die aktive Fläche des Sensors. Dadurch lässt sich eine Vielzahl von Einzelsensoren zu einer riesigen, optisch aktiven Fläche mit maximalem Füllfaktor zusammensetzen. Auf diese Weise lassen sich die teuren und unförmigen Fotomultiplier-Röhren durch kompakte, robuste und kostengünstige Halbleiterbauelemente ersetzen.

Durch innovative Prozesse robustere und kompaktere Kontaktierung in der Herstellung von Mikro-Elektronik-Systemen.

Projektpartner

- **X-FAB MEMS Foundry GmbH, Erfurt**
→ Gesamtintegrationstechnologie
- **NB Technologies GmbH, Bremen**
→ Anlagenkonzept und Elektrolytrezeptur
- **KETEK GmbH, München**
→ Test der Technologie am Demonstrator „Photomultiplier“
- **Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS, Chemnitz**
→ Pulsstrombeschichtungsverfahren, Barriere- und Saatschicht
- **Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS-CNT)**
→ Barriere- und Saatschicht



Synthese

ElektroWirbel - Schließung industrieller Stoffkreisläufe durch neue elektrochemische Wirbelbettreaktoren

Förderkennzeichen: 13XP5008

s. auch Seite 63

Herausforderungen und Ziele

Ziel des Projektes ist die Schließung von Prozesskreisläufen in der chemischen Industrie durch Aufbereitung salzhaltiger Prozessabwässer. Für die Bewältigung der Aufgaben sind elektrochemische Verfahren ideal geeignet. Sowohl die Aufkonzentrierung des Salzes als auch die Beseitigung organischer Verunreinigungen ist durch elektrochemische Verfahren energieeffizient und sicherheitstechnisch unbedenklich möglich.

Hierfür werden zwei neuartige elektrochemische Reaktoren entwickelt, die auf der Verwendung innovativer magnetischer und elektrisch leitender Partikel beruhen und die eine gezielte Abtrennung von organischen Verunreinigungen und eine Rückgewinnung von Salz ermöglichen. Dadurch sollen die Prozessabwässer so aufbereitet werden, dass eine gesonderte Entsorgung nicht mehr erforderlich ist.

Das Schließen der Stoffkreisläufe industrieller Prozesse ist für eine nachhaltige Produktion zwingend erforderlich. Im Hinblick auf die weltweit zunehmende Verknappung von Trinkwasser aufgrund der wachsenden Bevölkerung und des Klimawandels kommt dieser Aufgabe auch eine soziale und ökologische Bedeutung zu.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

In dem Projekt werden Verfahren zur elektrochemischen Aufkonzentrierung von Salzlösungen und der Entfernung organischer Bestandteile zur Abwasserbehandlung entwickelt.

Schließung der Prozesskreisläufe in der chemischen Industrie durch Reduzierung der Salzfracht von Abwässern und der Wiedergewinnung von Rohstoffen.

Projektpartner

- **Covestro Deutschland AG, Leverkusen**
→ Demonstration der Wiedergewinnung von Salz für die Chlor-Alkali-Elektrolyse
- **DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.**
→ Elektrochemie der magnetischen Wirbelbett-Elektrode
- **DWI - Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V., Aachen**
→ Fluss-Kapazitive-Deionisation (FCDI) zur elektrochemischen Rückgewinnung von Salzen aus Abwässern
- **Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Alzenau**
→ Magnetpartikel für einen Wirbelbett-Reaktor
- **Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe**
→ Magnetisch induzierte Wirbelbettreaktoren zur elektrochemischen Abwasserbehandlung
- **FuMA-Tech Gesellschaft für funktionelle Membranen und Anlagentechnologie mbH, Bietigheim-Bissingen**
→ Entsalzung von Wasserlösungen mithilfe Fluss-Kapazitiver-Deionisationsverfahren (FCDI) auf Basis von Ionen-Tauscher-Membranen
- **Evonik Technology & Infrastructure GmbH, Essen**
→ Aufkonzentrierung von Salzen und Entfernung organischer Verunreinigungen aus Abwässern



EPSYLON - Elektrochemische Biphenolsynthese durch direkte Kupplung an moderne Kohlenstoffanoden

Förderkennzeichen: 13XP5016

s. auch Seite 68

Herausforderungen und Ziele

Die Verwendung von Strom für die Synthese erlaubt es, viele konventionelle chemische Schritte abzukürzen, birgt ein hohes Effizienzpotenzial und verspricht einen großen Wirtschaftlichkeitsvorsprung. Die direkte industrielle Anwendbarkeit der Biphenole als Synthese-Baustein soll im Vorhaben am Beispiel der Verwendung in der großtechnisch bedeutsamen sogenannten Hydroformylierung (spezielle chemische Reaktion) nachgewiesen werden. Generell eröffnet die Substanzklasse vielfältige Anwendungen, z. B. als Vorstufe von speziellen Katalysatoren, wie sie in vielen technisch-relevanten Synthesen verwendet werden. Auch als Vorstufe für Anwendungen in der Spezialchemie, wie z. B. bei Flammschutzmitteln, Pharmazeutika und Agrochemikalien, ist sie von Bedeutung. Um dieses Ziel zu erreichen, sollen im Rahmen des Vorhabens moderne, kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien in Kombination mit innovativen Elektrolytsystemen etabliert werden.

Insgesamt erlaubt die Nutzung elektrochemischer Verfahren zur Herstellung von „Wertprodukten“ sowohl die Vermeidung von Abfällen, als auch die Verminderung des Verbrauchs von knappen Rohstoffen. Letztere, wie z. B. Edelmetalle, stehen lediglich begrenzt und häufig nur in politisch instabilen Regionen zur Verfügung. Der deutschen chemischen Industrie stehen im Erfolgsfall innovative energieeffiziente Herstellungsverfahren zur Verfügung.

Elektrochemisches Syntheseverfahren zur Herstellung von Biphenolen ohne den Einsatz edelmetallhaltiger Katalysatoren.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Ein neues, universell anwendbares elektrochemisches Verfahren zur praktikablen und nachhaltigen Herstellung von sogenannten Biphenolen wird im technischen Maßstab erforscht und erprobt. Biphenole sind ein universelles Zwischenprodukt zur Herstellung vieler Chemikalien und können derzeit nur über sehr viele Zwischenstufen und mit sehr hohem Energieeinsatz hergestellt werden.

Projektpartner

- **Evonik Performance Materials GmbH, Marl**
→ Elektroorganische Synthese zur Ligandenherstellung
- **Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH, Eilenburg**
→ Skalierbare Durchflusselektrolysezellen mit bordotierten Diamantanoden für die elektroorganische Synthese
- **CONDIAS GmbH, Itzehoe**
→ Grundlagenarbeiten zur Herstellung von diamantbeschichteten Kohlenstoffanoden
- **Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz**
→ Grundlagen für die anodische Phenolkupplung



S3kapel - Skalenübergreifende Simulation von Separationsverfahren mit kapazitiven Elektroden

Förderkennzeichen: 13XP5038

s. auch Seite 72

Herausforderungen und Ziele

Sogenannte „kapazitive“ Trennverfahren beruhen auf elektrochemischen Prozessen zur Trennung von Ionen bzw. geladenen Molekülen und benötigen keine chemischen Zusatzstoffe zur Ablösung der angereicherten Moleküle. Trotz zunehmender technischer Nutzung dieses Verfahrens sind zahlreiche Details noch unverstanden, insbesondere das komplexe Zusammenspiel zwischen elektrischem Feld, Diffusion und Strömungsverhalten. Es werden zudem unterschiedliche Elektrodenformen und -materialien betrachtet und später die Simulationsergebnisse mit realen Messungen überprüft.

Durch kapazitive elektrochemische Separationsverfahren für Biomoleküle können neue und verbesserte biotechnologische Verfahren deutliche Wettbewerbsvorteile erzeugen.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Mittels computergestützter Multiskalen-Simulation wird ein elektrochemisches Trennverfahren für die Biotechnologie etabliert. Dabei bestimmt das verwendete Elektrodenmaterial auch die bauliche Realisierung in der Praxis und somit auch die damit zusammenhängenden nano-, mikro- und makroskopischen Effekte. Das Zusammenwirken dieser drei Skalen soll erstmals durch eine Computersimulation umgesetzt und zur Bestimmung des bestmöglichen Trennverfahrens genutzt werden.

Skalenübergreifende Computersimulation zur Bestimmung des bestmöglichen Trennverfahrens

Projektpartner

■ **Technische Universität München TUM (Professur für Selektive Trenntechnik), Garching**

→ Mikro- und makroskopische Simulationen zur potential-kontrollierten chromatographischen Trennung von Biomolekülen in einer Schüttgut-Elektrode

■ **Karlsruher Institut für Technologie KIT (Institut für Funktionelle Grenzflächen), Karlsruhe**

→ Multiskalige Modellierung elektrochemischer Prozesse und Apparate auf Basis kapazitiver Flachelektroden

■ **Karlsruher Institut für Technologie KIT (Institut für Nanotechnologie), Karlsruhe**

→ Molekulardynamische Simulation und Workflow Architektur für die multiskalige Modellierung kapazitiver elektrochemischer Prozesse



Sonektro - Integrierte hochstabile Materialverbundsysteme für die sono-elektrochemische Behandlung REACH-relevanter anthropogener Spurenstoffe sowie für elektrochemische Synthesen

Förderkennzeichen: 13XP5012

s. auch Seite 77

Herausforderungen und Ziele

In immer größeren Mengen gelangen Arzneimittel, Haushaltschemikalien, Pestizide oder deren Rückstände in das Grund- und Oberflächenwasser, aus dem auch unser Trinkwasser gewonnen wird. Dies ist aufgrund der z. T. noch unbekanntenen Wirkungen dieser sog. „anthropogenen“ Spurenstoffe in der Umwelt problematisch. So finden sich vor allem in urbanen Ballungsräumen und in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft immer zahlreicher verschiedene Rückstände als Spurenstoffe im Trinkwasser, einem unserer wichtigsten Lebensmittel. Obwohl diese Stoffe nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen entfalten sie dennoch ungewollte biologische Wirkungen. So schädigen sie die Gewässerökologie, tragen z. B. im Falle von Antibiotika zum Entstehen multiresistenter Keime bei oder sie sind wie bei den Rückständen von Östrogenen für die Zunahme von Fertilitätsstörungen verantwortlich und belasten hierdurch unser Gesundheitssystem in immer stärkerem Maße.

Leider gelingt es bisher kaum, diese Spurenstoffe in der kommunalen Abwasserbehandlung als einem Haupteintragspfad wirksam zurückzuhalten. Man weiß aber seit einiger Zeit, dass sie elektrochemisch sehr wirkungsvoll und vor allem rückstandsfrei zerstört werden können. Noch besser gelingt dies, wenn man die dabei ablaufenden Reaktionen mittels Ultraschall verstärkt. Das Prinzip ist unter dem Schlagwort „Sonoelektrochemie“ bekannt. Die heute dafür zur Verfügung stehenden Re-

aktoren sind allerdings für die Behandlung großer Wassermengen aus Kläranlagen nicht wirtschaftlich.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Das Projektziel ist die Entwicklung und Erprobung eines neuen Elektrodentyps für elektrochemische Anwendungen, der sono- und elektrochemischen Aktivierung von Elektrodenreaktionen. Avisiertes Einsatzgebiet ist die Beseitigung von Medikamentenrückständen in Wässern.

Durch innovative Materialien Beseitigung von Medikamentenrückständen in Wässern insbesondere für die Trinkwasseraufbereitung.

Projektpartner

- **Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden**
→ Materialforschung für Sono-Elektroden-Demonstratordesign und -erprobung
- **Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena**
→ Integration des Ultraschalls in einen sono-elektrochemischen Reaktor
- **Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften, Suderburg**
→ Reduktion von Xenobiotika durch sonochemisch unterstützte elektrolytische Redoxreaktionen



ZellCoDia - Neue Zellkombination aus Diamant-Elektrode und Sauerstoffverzehr-Kathode

Förderkennzeichen: 13XP5022

s. auch Seite 83

Herausforderungen und Ziele

Die etablierten Syntheseverfahren (organische und anorganische Synthesen) galten bislang im Vergleich zur elektrochemischen Synthese als besser beherrschbar. Dies liegt zum einen an der meist geringen Erfahrung der Chemiker und Ingenieure mit elektrochemischen Prozessen und zum andern am sehr geringen Angebot kommerzieller elektrochemischer Reaktoren. An diesem Punkt setzt das Verbundprojekt an, indem es einen Basisreaktor für elektrochemische Synthesen entwickelt, der mit geringem Aufwand an die jeweils gewünschte Synthese angepasst werden kann. Die Besonderheit dieses Reaktors liegt in der bisher noch nicht realisierten Kombination einer Gasdiffusions-Elektrode (Kathode) mit einer Bor-dotierten Diamant-Elektrode (Anode).

Die Vorteile der beiden Elektroden sind: An der neuartigen Diamant-Elektrode laufen elektrochemische Reaktionen ab, die an konventionellen Elektroden nicht durchführbar sind. An negativ gepolten Elektroden (Kathode) kommt es bei vielen Prozessen zur Zersetzung des Wassers unter Bildung von Wasserstoff, der mit Sauerstoff aus der Luft explosive Gemische bilden kann. An der Gasdiffusions-Elektrode wird in der Regel aus Sauerstoff Wasser (Sauerstoffverzehrkatode) anstelle von Wasserstoff gebildet. Somit entfallen entsprechende Sicherheitsvorkehrungen. Je nach Anwendung werden sowohl die an der Anode als auch an der Kathode gebildeten Produkte verwertet (potentielle 200%-Reaktion).

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Das innovative Konzept zur elektrochemischen Synthese wird an Beispielen der Synthese organischer Moleküle demonstriert. Damit wird die Basis geschaffen, elektrochemische Verfahren – z. B. für elektrochemische Synthesen – zu erforschen, zu entwickeln und zu kommerzialisieren.

Kombination der Vorteile einer Diamantelektrode mit den Vorteilen der Gasdiffusions-Elektrode in einer optimierten Elektrolysezelle für Synthesen organischer Moleküle.

Projektpartner

- **Covestro Deutschland AG, Leverkusen**
→ Sauerstoffverzehrkatode und organische Synthese
- **Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH, Eilenburg**
→ Anlagenkonzept und Zellenbau
- **Condias GmbH, Itzehoe**
→ Bor-dotierten Diamantelektrode
- **DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt a. M.**
→ Peressigsäuresynthese
- **Johannes Gutenberg Universität, Mainz**
→ Elektroorganische Synthese



Energiespeicher

AddESun - Innovative Materialien für stationäre Blei-Säure-Batterien

Förderkennzeichen: 13XP5043

s. auch Seite 87

Herausforderungen und Ziele

Gleichgültig ob als Notstromversorgung in Krankenhäusern, für entlegene Mobilfunkstationen oder als Speicher für erneuerbare Energiequellen: Die jährlich über 200.000 Tonnen in Deutschland in Verkehr gebrachten Blei-Säure-Batterien – das entspricht etwa 5 Gigawattstunden – stellen ein wesentliches volkswirtschaftliches und gesellschaftlich wichtiges Produkt dar: Die Blei-Säure Batterie ist aktuell die wichtigste elektrochemische Speichertechnologie. Aufgrund der hohen Wiederverwertungsquote von annähernd 100 % ist die Technologie nachhaltig und ressourcenschonend. Eine hohe Ressourcensicherheit ist somit durch den geschlossenen Kreislauf gegeben.

Damit Blei-Säure-Batterien ihre wichtige Stellung zukünftig ausbauen können, hat das Vorhaben AddESun zum Ziel, innovative Materialien und deren Wirkmechanismen in stationären Blei-Säure-Batterien zu erforschen. Mit Hilfe neuartiger Additive für Anode, Kathode und Elektrolyt soll eine deutliche Leistungssteigerung erzielt werden. Ausgehend von physikalischen, chemischen und elektrochemischen Untersuchungen der Reinstoffe und einer Parametrisierung im Modell soll eine Korrelation zum Verhalten in einem 30 Kilowattstunden Batteriedemonstrator hergestellt werden.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Das Projektziel sieht vor, anhand eines Demonstrators eine energieeffizientere Herstellung, ein verbessertes Ladeverhalten, eine höhere Lebensdauer sowie Energiedichte nachzuweisen.

Durch innovative Materialien verbessertes Ladeverhalten, eine höhere Lebensdauer sowie Energiedichte für stationäre Batteriespeicher.

Projektpartner

- **EXIDE Technologies Operations GmbH & Co. KG, Büdingen**
→ Spezifikation, Bau, Test und Analyse der Demonstratoren
- **Evonik Resource Efficiency GmbH, Hanau**
→ Porenbildene Additive für Kathode, Anode und Elektrolyt.
- **PENOX GmbH, Ohrdruf**
→ Keimbildner und Additive für eine verbesserte positive und negative Elektrode.
- **SGL Carbon GmbH, Meitingen**
→ Maßgeschneiderte Graphite und Graphitfasern für eine verbesserte Leitfähigkeit des Aktivmaterials.
- **RWTH Aachen, Aachen Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe ISEA**
→ Aufklärung von Wirkmechanismen durch physikalisch-chemische Modellierung und Analyse
- **Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg**
→ Materialanalyse und Erforschung der Wirkweisen neuer Additive



GEP - Grundlagen elektrochemischer Phasengrenzen

Förderkennzeichen: 13XP5023

s. auch Seite 92

Herausforderungen und Ziele

Erneuerbare Energien tragen einen großen Teil zur Energiewende bei. Da diese Energien nicht immer dann anfallen, wenn wir sie am dringendsten brauchen, ist die Energiezwischen-speicherung von zentraler Bedeutung. Elektrische Energie lässt sich am besten in Form von chemischen Brennstoffen, wie z. B. Wasserstoff, speichern. Der Vorgang dieser „power to gas“ genannten Energieumwandlung ist physikalisch-chemisch die Elektrolyse von z. B. Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Bei Bedarf können die synthetisierten Brennstoffe später wieder dazu genutzt werden, elektrische Energie zu erzeugen. Die erforderlichen elektro-chemischen Prozesse, die bei der Brennstoffherzeugung ablaufen, sind aber sehr komplex und noch nicht hinreichend aufgeklärt, um preiswerte und marktfähige Systeme entwickeln zu können. Genau hier setzt nun der Forschungsverbund „Grundlagen elektrochemischer Phasengrenzflächen“ an.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Die Partner wollen gemeinsam neueste technische Entwicklungen der Oberflächenphysik nutzbar machen und im Zusammenspiel mit neuen theoretischen Modellen die Grundlagen von elektrochemischen Reaktionen aufklären. Das Verständnis dieser Reaktionen erlaubt die Verbesserung von Materialsystemen, so dass diese effizient und dauerhaft elektrische Energie in speicherbare chemische Energie umwandeln können. In der Kombination von Theorie und Experiment sollen elektrochemische Synthese-Reaktionen an Elektroden aus Metallen, Halbleitern und Oxiden, die für jeweils unterschiedliche Anwendungen eingesetzt werden können, auf atomarer Ebene erforscht werden.

Das Ersetzen teurer Edelmetall-Katalysatoren oder umweltschädlicher Schwermetalle und die Verbesserung der Prozessführung benötigen sehr genaue material-spezifische Kenntnisse der elektrochemischen Reaktionen an der jeweils eingesetzten Elektrode unter Prozessbedingungen. Die enge Verschränkung von Theorie und Experiment soll Forschung mit empirischen, anwendungsgetriebenen F&E-Aktivitäten verbinden und das notwendige Grundlagenwissen für die Entwicklung effizienter Speichermedien befördern.

Aufklärung der Grundlagen elektrochemischer Reaktionen zur Umwandlung von elektrischer in speicherbare, chemische Energie.

Projektpartner

- **TU Darmstadt, Darmstadt**
→ Grundlagen der elektrochemischen Phasengrenzen von Halbleiter/Elektrolyt-Grenzflächen
- **Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin**
→ Grundlagen der elektrochemischen Phasengrenzen von Metall(oxid)/Elektrolyt-Grenzflächen
- **Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin**
→ Experimentelle Untersuchung der Phasengrenzen
- **Universität Ulm, Ulm**
→ Theoretische Untersuchungen an elektrochemischen Grenzflächen
- **Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion CEC, Mülheim a. d. Ruhr**
→ Simulation von Oxide/Metalloxidzentren



PrintEnergy - Erforschung von neuartigen Materialien und Rezepturen für gedruckte, wieder aufladbare Zink/Luft-Zellen

Förderkennzeichen: 13XP5015

s. auch Seite 98

Herausforderungen und Ziele

Der steigende Anteil regenerativer Energiequellen erfordert zunehmend dezentrale Speichertechnologien, um Schwankungen bei der Energieerzeugung auszugleichen und die Zuverlässigkeit der Energieversorgung zu sichern. Dafür sind Speichersysteme mit Kapazitäten im Bereich zwischen 5 und 1000 kWh erforderlich. Diese können in Haushalten und Wohnblocks eingesetzt werden, im Niederspannungsnetz oder an Solar- bzw. Windkraftwerken. Bisher werden in diesen Bereichen hauptsächlich Bleibatterien eingesetzt, die allerdings teuer, nicht skalierbar und unflexibel in der Handhabung sind. Im Rahmen des Projektes PrintEnergy sollen die wichtigsten Aspekte einer preisgünstigen und wieder aufladbaren Zink/Luft-Batterie angegangen werden. Es sollen neue Materialien für Zink- und Sauerstoffelektroden erforscht und eine geeignete Formulierung der neuen Materialien für die Prozessierung mittels Drucktechnologie gefunden werden.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Bisher werden Zink/Luft-Batterien als Einwegprodukt in Hörgeräten eingesetzt. Es gibt allerdings seit Jahrzehnten Bemühungen, dieses System wieder aufladbar zu gestalten. Für eine kostengünstige Produktion steht jedoch bisher noch keine geeignete Technologie zur Verfügung.

Im Rahmen des Projekts werden deshalb neue Zinkpulver mit optimierter chemischer Zusammensetzung und Kornform erforscht. Ebenfalls wird eine neue Präparationsmethode des herkömmlichen Zinkpulvers kreiert

und ein neues Zelldesign (gedruckte Luftkathode und Separator) erforscht. Das neue Design wird auf das Rolle-zu-Rolle-Druckverfahren übertragen.

Preisgünstige Herstellung wieder aufladbarer Zink/Luft-Batterien mittels Drucktechnologie.

Projektpartner

- **VARTA Microbattery GmbH, Ellwangen**
→ Anoden- und Kathodenpasten sowie deren Druckbarkeit
- **Grillo Werke AG, Goslar**
→ Basis-Zinkpulver zur Kompositherstellung
- **Etifix GmbH, Grafenberg**
→ Optimierung von Rolle-zu-Rolle-Drucktechnologien
- **Elmeric GmbH, Rangendingen**
→ Zellkonzepte und Prozesstechnik
- **Hochschule der Medien, Stuttgart**
→ Erforschung der Drucktechnik
- **Universität Bayreuth, Bayreuth**
→ Anoden- und Kathodenmaterialien



Sensorik

eDx - Automatisiertes elektrochemisches Verfahren zur Detektion von miRNA und SNPs

Förderkennzeichen: 13XP5007

s. auch Seite 102

Herausforderungen und Ziele

Untersuchungen der Bausteine unseres Lebens, der DNA, ermöglichen sehr empfindliche Analysemethoden in der medizinischen Diagnostik. Die Diagnose vielfältiger Krankheitsbilder, von der einfachen bakteriellen Infektion bis hin zur Erfassung seltener Erbkrankheiten, ist so möglich. Allerdings erfordern diese eine hochmoderne Laborinfrastruktur sowie geeignetes und geschultes Personal. Weiterhin sind sie zeitaufwändig und begrenzt hinsichtlich der erfassbaren DNA-Muster. Das wirkt sich insbesondere bei der Bestimmung von sogenannten „Resistenzen“ nachteilig aus. Nur eine schnelle und sichere Resistenzbestimmung ermöglicht bei einer Infektion die richtige Auswahl des geeigneten Antibiotikums.

Im Verbundprojekt „eDx“ soll eine DNA-Untersuchungsmethode als vollautomatische Analyse-Technologie etabliert werden, die „im Feld“, also ohne Laborinfrastruktur und ohne geschultes Personal durchgeführt werden kann. Gleichzeitig soll sie die Möglichkeit bieten, die Anzahl und Güte der erfassten DNA-Muster so zu verbessern, dass in der ca. 30-minütigen vollautomatischen Analyse nicht nur die (beispielsweise bakterielle) Krankheitsursache, sondern auch alle relevanten Resistenzen erfasst werden, um sofort eine zielgerichtete und effiziente medizinische Therapie einzuleiten.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Um dieses Ziel zu erreichen, muss die von den Verbundpartnern etablierte CYCLE® Technologie hinsicht-

lich Materialeigenschaften und automatisiertem Analyseablauf so verbessert werden, dass auch kleinste Abweichungen in den zu messenden Mustern, im übertragenen Sinn „Tippfehler“ in einem mehrseitigem Text, sicher erkannt werden. Grundlage hierfür ist ein neues Testsystem auf Basis von Mikroelektroden.

Damit sollen die Voraussetzungen geschaffen werden, um beispielsweise die Krankenhaushygiene zu verbessern und die damit assoziierten Gesundheitskosten zu reduzieren. Mindestens genauso wichtig ist jedoch der Aspekt, dass damit eine hochmoderne Analysemethode kostengünstig, einfach und ohne weitere Voraussetzungen auch in der Dritten Welt, beispielsweise für die Tuberkulose-Analytik, einsetzbar ist.

Schnelle und dezentrale Bestimmung multi-resistenter Keime mithilfe eines neuen Testsystems auf Basis von Mikroelektroden.

Projektpartner

- **FRIZ Biochem Gesellschaft für Bioanalytik mbH, Neuried**
→ Mikroelektroden- und Assayoptimierung
- **Schumacher Elektromechanik GmbH, München**
→ Nukleinsäureanalytik-Prozessor
- **Ruhr-Universität Bochum, Bochum**
→ DNA-Immobilisierung und Oberflächencharakterisierung



FluorousSens – Biostabile ionenselektive elektrochemische Sensoren aus fluorierten Polymeren, Ionophoren und Leitsalzen für Anwendungen in Bioprozesstechnik und Medizin

Förderkennzeichen: 13XP5009

s. auch Seite 103

Herausforderungen und Ziele

Biologika sind eine Klasse moderner Pharmawirkstoffe, die in sogenannten Bioreaktoren von lebenden Zellen hergestellt werden. In Nährmedien, die aus einer komplexen Zusammensetzung verschiedener Stoffe bestehen, produzieren diese Zellen beispielsweise Antikörper oder Insulin. Damit das zuverlässig gelingt, müssen die Eigenschaften der sogenannte Nährmedien wie z. B. der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt oder die Konzentration bestimmter Ionen, kontinuierlich mit Hilfe von Sensoren überwacht werden. Häufig ist das Sensorsignal aber in solchen Flüssigkeiten nicht stabil und erfordert eine regelmäßige Nachjustierung, was aufwändig und kostenintensiv ist. Es besteht daher ein hoher Bedarf an Sensoren, die trocken lagerbar, sterilisierbar, biokompatibel, langzeitstabil und gleichzeitig kostengünstig herstellbar sind. Diese Sensoren müssen aus Materialien bestehen, die verhindern, dass die Bestandteile aus den Zellkulturmedien das Sensorsignal beeinflussen können.

Hier setzt das FluorousSense Vorhaben an: Eine völlig neuartige Klasse von Materialien für elektrochemische Sensoren soll erforscht, hergestellt, zu Sensoren verarbeitet und schließlich in verschiedenen Anwendungen getestet werden. Mit den Partnern Iolitec GmbH für die Entwicklung und Synthese der Materialien, dem NMI der Universität Tübingen für die Herstellung der Mikrosensoren und der TRACE Analytics GmbH für die Untersuchung von Anwendungsszenarien und die Integration der Sensoren in Beispielanwendungen kann diese Kette abgedeckt werden.

Inhalt und Arbeitsschwerpunkte

Fluorierte, stark hydrophobe ionische Flüssigkeiten werden als Sensormaterial entwickelt und für die Anwendung charakterisiert. Dies ermöglicht trocken lagerbare, sterilisierbare, biokompatible, langzeitstabile und kostengünstige Sensoren.

Die neuartigen Sensoren machen bisher nicht adressierbare Messgrößen für die Reaktionskontrolle bei der Herstellung von Biologika zugänglich.

Projektpartner

- **TRACE Analytics GmbH, Braunschweig**
→ Evaluierung unterschiedlicher Sensoranwendungen
- **Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut (NMI) an der Universität Tübingen, Reutlingen**
→ Herstellung von Mikrosensoren
- **Iolitec Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn**
→ Entwicklung fluorierte Polymere und Sensormoleküle



Projektlangfassungen

Elektrochemische Oberflächentechnik

Elisa - Elektrochemische Abscheidung von reaktiven Materialsystemen für neue Raumtemperatur-Fügeverfahren

Autoren:

Silvia Hertel¹, Mathias Weiser², Wiebke Schulte³, Sam Schmitz³, Klaus Froehner³, Mike Becker³, Dietmar Lütke Notarp³, Martin Beyer⁴, Thomas Herbst⁵

¹ Fraunhofer-Institut für elektronische Nanosysteme ENAS, Chemnitz

² Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme IKTS, Hermsdorf

³ NB Technologies GmbH, Bonn

⁴ LUST Hybrid-Technik GmbH, Hermsdorf

⁵ VIA electronic GmbH, Hermsdorf

Zusammenfassung

Das Projekt beschäftigt sich mit der galvanischen Abscheidung von nano-skaligen reaktiven Materialsystemen, welche für die Aufbau- und Verbindungstechnik von Leistungs- und Hochfrequenzelektronik eingesetzt werden sollen. Für die Multilagenausscheidung werden kommerziell verfügbare Palladium (Pd)- und Zinn (Sn)-Elektrolyte genutzt, in dem die Beschichtungsbäder immer wieder gewechselt werden. Zur Effizienzsteigerung wird weiterhin ein Pd/Sn-Mischelektrolyt entwickelt, welcher die Abscheidung des Pd/Sn-Schichtstapels ohne Badwechsel ermöglichen soll. Die hergestellten Multilagen sollen letztlich die Verkapselung von temperaturempfindlichen Bauelementen mit einer LTCC-Kappe demonstrieren.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Pd/Sn-Multilagen können zündfähig aus kommerziellen Elektrolyten abgeschieden werden.
- Entwicklung eines neuen Elektrolytsystems für Sn- und Pd-Schichten aus alkalischem Regime.
- Anlagentechnik für eine halterlose Prozessierung und automatischen Badwechsel ist verfügbar.

1. Einleitung

Für elektronische Baugruppen und Mikrosysteme werden die Anforderungen an die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) immer anspruchsvoller. Dabei werden neue Fügemethoden notwendig sein, welche bei niedrigen Temperaturen (<200° C) agieren, um den Ansprüchen an hohe Zuverlässigkeit und der Verwendung unterschiedlichster Materialien mit gleichzeitig geringen thermo-mechanischen Spannungen gerecht zu werden.

Neue Materialien und innovative Fügeprozesse sind für diese Aufgabenstellung unumgänglich.

Dieses Forschungsvorhaben setzt sich zum Ziel, reaktive Materialsysteme mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung für den Einsatz in der AVT zu erforschen. Der im Ergebnis des Vorhabens zu erarbeitende Schlüsselprozess basiert auf sich selbst ausbreitenden chemisch exothermen Reaktionen zwischen nano-skalig separierten Reaktionspartnern. Die in reaktiven Mehrschichtsystemen (RMS) nur sehr kurzzeitig (wenige Millisekunden) erzeugte Reaktionswärme soll genutzt werden, um Verbindungsschichten lokal begrenzt aufzuschmelzen und so stoffschlüssige Verbindungen zu erzeugen. Dafür müssen die eingesetzten Reaktionspartner, die nano-skaligen Abscheide- und mikrotechnologischen Strukturierungsprozesse sowie der eigentliche Fügeprozess sorgfältig auf die Gegebenheiten des Bauteils abgestimmt werden.

2. Ausgangssituation

In der Leiterplattentechnik werden bewährte Lötverfahren wie z.B. Reflowlöten und Wellenlöten eingesetzt. Mit zunehmender Funktionalität der Leiterplatten durch eingebettete und temperaturempfindliche Bauelemente sind Technologien mit einem geringeren Wärmeeintrag notwendig. Das Leitkleben bietet dabei eine gängige Alternative. Dabei wird ein mit Metallpartikeln versetzter Klebstoff eingesetzt, welcher nicht nur die elektrische Leitfähigkeit, sondern auch das Wärmemanagement sicherstellt. Leitkleber müssen nach der Bestückung mit Bauelementen aushärten. Je nach applizierter Temperatur (25° C bis 180° C) ist die Aushärtezeit von einigen Stunden bis zu einige Minuten variabel einstellbar. Für ein schnelles Aushärten wirken

allerdings hohe Temperaturen auf die Substrate und Bauteile ein, so dass dieses Verfahren keine wirtschaftliche Lösung für schnelle Fügevorgänge mit geringem Energieeintrag darstellt. Als weitere Nachteile können die Zuverlässigkeit solcher adhäsiven Systeme, das Aufquellen bei Feuchte und hohe thermische Widerstände gegenüber reinen Metallen gesehen werden. Ein alternativer, vollständig neuer Zugang eröffnet sich durch den Einsatz von RMS. Solche Multilagensysteme bestehen typischerweise aus einer Vielzahl von alternierend aufgedampften nano-skalierten Schichten, deren Materialkombination eine große negative Bildungsenthalpie besitzen. Durch lokalen Energieeintrag wird eine Reaktion zwischen den einzelnen Schichten ausgelöst, die sich ohne weitere Energiezufuhr durch das gesamte Material ausbreitet. Somit müssen die zu fügenden Bauteile nicht mehr komplett erwärmt werden. Das Verbinden unterschiedlicher Systembestandteile (Sensorik, Aktuatorik, Elektronik) führt zu einer Erhöhung der Integrationsdichte, einer Reduzierung der Systemkosten und einer Erhöhung der Funktionalität. Solche Schichten werden kommerziell als Nickel (Ni)/Aluminium (Al)-Folien angeboten. Diese haben allerdings entscheidende Nachteile für mikrosystemtechnische Anwendungen wie z. B. schlechte Handhabung für filigrane Strukturen oder das Schrumpfverhalten der entstehenden NiAl-Legierung. Dadurch entstehen Fehlstellen, welche wiederum zu Versagen der Verbindung führen kann. Das Fraunhofer ENAS hat integrierte RMS (iRMS) für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik entwickelt. Diese iRMS werden direkt auf das zu fügende Substrat gesputtert, so dass eine Strukturierung mittels Lift-Off-Prozess möglich ist [1]. Ein vielversprechendes hochenergetisches iRMS ist das Pd/Al-System. Mit diesem RMS wurden am Fraunhofer ENAS unterschiedliche Materialien (Silizium (Si)/Si, Si/Glas, Si/Keramik) bereits miteinander gefügt und Festigkeitsanalysen und Langzeitstabilitätsuntersuchungen (Hermetizität, Temperaturwechseltests, Hochtemperaturbelastung) unter wechselnden Umgebungsbedingungen der gefügten Bauteile durchgeführt [2]. Diese Schichtsysteme wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt. Die Anwendungsbereiche sind damit limitiert.

Die galvanische Abscheidung solcher Systeme kann hingegen die Anwendungsbereiche erweitern. In einem abgeschlossenen BMBF-geförderten Projekt „NanoPack“ (FKZ: 13N11234, Laufzeit: 01.11.2010–30.04.2013) konnte das Fraunhofer ENAS bereits zwei RMS erarbeiten, welche elektrochemisch aus wässrigen Elektrolyten herstellbar sind: Pd/Zink (Zn) und Pd/Sn. Bei dem Pd/Zn-System wurde gezeigt, dass die Abscheidung von Pd auf Zn nicht möglich war, da es zu lokalen 3-dimensionalen Aufwachsungen/ Inhomogenitäten kam.

Mit dem Pd/Sn-System konnten ENAS und NBT hingegen aus der Zweibadtechnik ein Mehrschichtsystem generieren, mit welchem der prinzipielle Nachweis der Zündfähigkeit von ECD-RMS auf kleinen Substratabmessungen gelungen ist. Allerdings haben sich die RMS aufgrund innerer Spannungen von den Substraten gelöst, so dass ein Zünden auf Substratlevel nicht möglich war. Auch in der Einbadtechnik konnten erste Ergebnisse zur prinzipiellen Machbarkeit erarbeitet werden. Allerdings war hierbei der Palladiumdichlorid (PdCl₂)/ Zinntetrachlorid (SnCl₄)-basierte Elektrolyt ohne den Einsatz von Additiven nicht für die Herstellung eines Pd/Sn-RMS geeignet. Es konnten im Projekt NanoPack keine Nachweise zur Zündfähigkeit bzw. homogenen Abscheidung von Multilagungen aus der Einbadtechnik erbracht werden [3].

NBT hat in diesem Projekt ein Anlagenkonzept für die Zweibadtechnik mit automatisiertem Handling für den Badwechsel des Substrates erarbeitet, welches allerdings während der Projektlaufzeit nicht konstruiert und zur Herstellung der Pd/Sn-RMS eingesetzt werden konnte.

3. Motivation und Ziele

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

In dem vorliegenden Verbundprojekt sollen zwei Technologieansätze zur ECD von RMS verfolgt werden. Der erste Ansatz baut auf den Erkenntnissen des vom BMBF geförderten Projektes „NanoPack“ (FKZ: 13N11234) auf. Die Neuheit des Vorschlages liegt nicht ausschließlich in der Abscheidemethode der RMS, sondern auch im Anwendungsfeld dieser RMS. Als großes Ziel steht der Einsatz von RMS für die AVT von Leistungsbauerelementen und temperaturempfindlichen Bauelementen, bei denen klassische Lötverfahren nicht einsatzfähig sind oder starke Lunker aufweisen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind die Materialforschung im Sinne der Elektrolytsynthese sowie die Erarbeitung einer Prozesstechnologie notwendig. Die verschiedenen Zwischenschritte werden von einzelnen oder mehreren Projektpartnern gemeinsam bearbeitet werden. Diese Zwischenschritte sind nachfolgend aufgelistet:

- Anpassung Pd/Sn-RMS für projektspezifische und industrierelevante Substrate.
- Synthese eines Mischelektrolyten Pd/Sn.
- Auswahl von Kaufelektrolyten für die Zweibadtechnik.
- Erarbeitung einer Prozessführung für die ECD von Sn- und Pd-Schichten, sowie Pd/Sn-Multischichten im nanoskalierten Bereich.
- Konstruktion und Aufbau von Anlagentechnik für automatisierte Abscheidungen.
- Evaluierung eines praxistauglichen Bondprozesses.
- Charakterisierung und Vergleich der Fügeverbindungen mit dem Stand der Technik.

- Exemplarische Realisierung der Fertigungsprozesskette an Demonstratoren.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Das **Fraunhofer IKTS** beschäftigt sich in dem Teilvorhaben mit der Synthese eines Mischelektrolyten für die Abscheidung von hochzinnhaltigen Sn- und reinen Pd-Schichten. Das Ziel ist ein stabiler Mischelektrolyt, der für die Abscheidung von RMS geeignet ist.

Das **Fraunhofer ENAS** erarbeitet einen Abscheide- und Fügeprozess von und mit den RMS. Die Abscheidung soll dabei auf industrierelevanten Substraten mit sehr geringen Abscheidetoleranzen erarbeitet werden.

NB Technologies konstruiert eine für den Prozess der Multilagenabscheidung passende Anlagentechnik, die sowohl automatisch die Bäder wechselt, als eine auch homogene Schichtabscheidung sichert.

Lust Hybrid-Technik arbeitet an der industrienahen Umsetzung des Raumtemperatur-Fügeverfahrens in Prozessen der Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT). Die Ziele sind dabei: Lunkerfreies Fügen für die Leistungselektronik, hermetisch dichtes Fügen für unterschiedliche Anwendungen in der AVT, Verkürzung der Prozesszeiten und die Erhöhung der Materialkompatibilität zu angrenzenden Drahtbondpads im Vergleich zu Klebern.

Bei **VIA electronic** wird sich mit den Fügeprozessen mit RMS für Keramiktechnologien beschäftigt. Es sollen höchst zuverlässige und hoch integrierte LTCC Packages hergestellt werden, welche gleichzeitig möglichst wenige thermo-mechanische Spannungen induzieren. Das Projekt ist dabei so aufgebaut, dass die Hauptkompetenzen der beteiligten Partner zum Gesamtziel beitragen. Diese Kompetenzen sind in Abb. 1 zugeordnet.



Abb. 1: Zuordnung der Hauptkompetenzen der Projektpartner

4. Ergebnisse

4.1 Abscheidung von RMS

Für die Herstellung der RMS werden zwei Ansätze verfolgt: Die Zweibadtechnik unter Verwendung kommer-

zieller Elektrolyte und die Einbadtechnik, in dem vor allem die Synthese eines stabilen Pd-Sn-Mischelektrolyten im Vordergrund steht.

4.1.1 Zweibadtechnik

In der Zweibadtechnik liegen beide Metallelektrolyte nebeneinander vor. Die Auswahl der Elektrolyte erfolgte anhand der technischen Datenblätter nach Kriterien wie z.B. geringer Schichtstress, gute Homogenität, ausreichend hohe Abscheideraten und Langzeitstabilität des Elektrolyten. Die ausgewählten Elektrolyte wurden mithilfe von Hull-Zelltests charakterisiert und anschließend die Abscheideparameter für die Schichten bestimmt. Nachfolgend wurden Stapeltests mit den ausgewählten Elektrolyten durchgeführt. Dabei haben sich bereits einige Pd-Elektrolyte als ungeeignet herausgestellt. Die übrigen drei Pd-Elektrolyte konnten erfolgreich gestapelte Pd/Sn-Multischichten erzeugen (Abb. 2). Als Sn-Elektrolyte wurden zwei schwefelsaure Elektrolyte unterschiedlicher Hersteller genutzt. Diese neigen allerdings zu einer porigen Schicht, welche vermutlich die Zündfähigkeit der Schichtstapel beeinflusst.

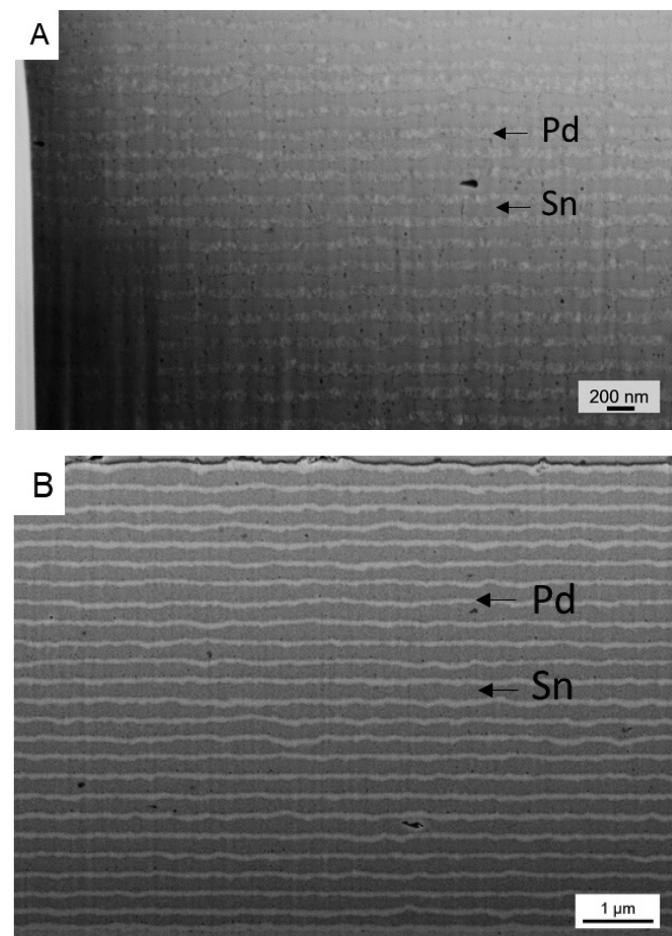


Abb. 2: REM-Aufnahmen der Schichtstapel repräsentativ für zwei Pd-Elektrolyte (Copyright: a) NB Technologies GmbH, b) Fraunhofer ENAS)

4.1.2. Einbadtechnik

Für die Entwicklung eines Mischelektrolyten dient als Ausgangspunkt die chemische Zusammensetzung etablierter technisch eingesetzter Sn- und Pd-Elektrolyte. Sn wird vorwiegend aus sauren Sn^{2+} -Elektrolyten und Pd aus leicht alkalischen Pd^{2+} -Elektrolyten abgeschieden. Die Synthese eines chemisch stabilen Sn^{2+} - Pd^{2+} -Mischelektrolyten ist problematisch, da eine Reduktion des Pd^{2+} zu metallischen Pd und die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} zu vermuten ist. Die bisherigen Elektrolytansätze in der Mischform konnten bisher nicht ausreichend stabilisiert werden. Positive Resultate konnten mit alkalischen Sn^{4+} - Pd^{2+} -Mischelektrolyten erzielt werden. Diese zeigen eine ausreichend chemische Stabilität und erlauben die Abscheidung beider Metalle aus einem Mischelektrolyten. Gegenwärtige Arbeiten konzentrieren sich auf die Optimierung der Schichtzusammensetzung und -morphologie.

Die chemische Zusammensetzung des Mischelektrolyten ist als jeweiliger Einzelelektrolyt für die Zweibadtechnik denkbar. Die Abscheidung beider Metalle in Reinform ist möglich. Diese Elektrolyte für die Zweibadtechnik unterscheiden sich nur im jeweiligen Sn- und Pd-Salz. Die Grundzusammensetzung ist identisch. Die Verschleppungsgefahr zwischen beiden Elektrolyten beschränkt sich auf das Metallsalz. Eine Steigerung der Prozessrobustheit ist zu erwarten. Erste Untersuchungen zum Multilagenaufbau (Abb. 3) demonstrieren die Tauglichkeit des alkalischen Elektrolytsystems.

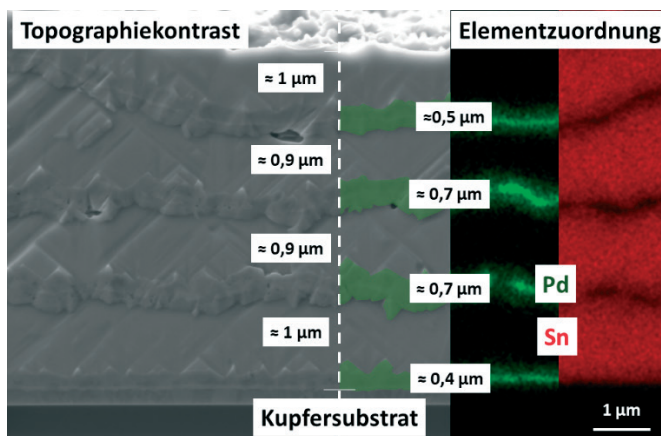


Abb. 3: Präparation einer Pd-Sn-Multilagenschicht aus einem eigenentwickelten alkalischen Grundelektrolyten für die 2-Badtechnik unter Verwendung eines reinen Pd- und Sn-Elektrolyten (Copyright: Mathias Weiser, Fraunhofer IKTS)

4.2 Anlagentechnik

Zur Abscheidung von reaktiven Multilagensystemen wurde ein Anlagenkonzept von NBT entwickelt und umgesetzt. Die zu beschichtende Probe wird mit Hilfe eines Bernoulli-Greifers und einer Verfahrenseinheit zwi-

schen den einzelnen Becken bewegt (Abb. 4 a-c). Die Becken sind mit suncup® Prozesskammern von NBT ausgestattet. Dort wird das Substrat auf vier Titanstiften abgelegt, die eine elektrische Kontaktierung von der Frontseite ermöglichen (Abb. 4 d). Die Krone des suncup® ist austauschbar und kann somit an die Größe des Substrates angepasst werden. Der Elektrolyt strömt die Probe während der Abscheidung von unten an, so dass eine gleichmäßige Abscheidung realisiert werden kann. Zwischen den einzelnen Beschichtungen erfolgt ein Spülprozess.

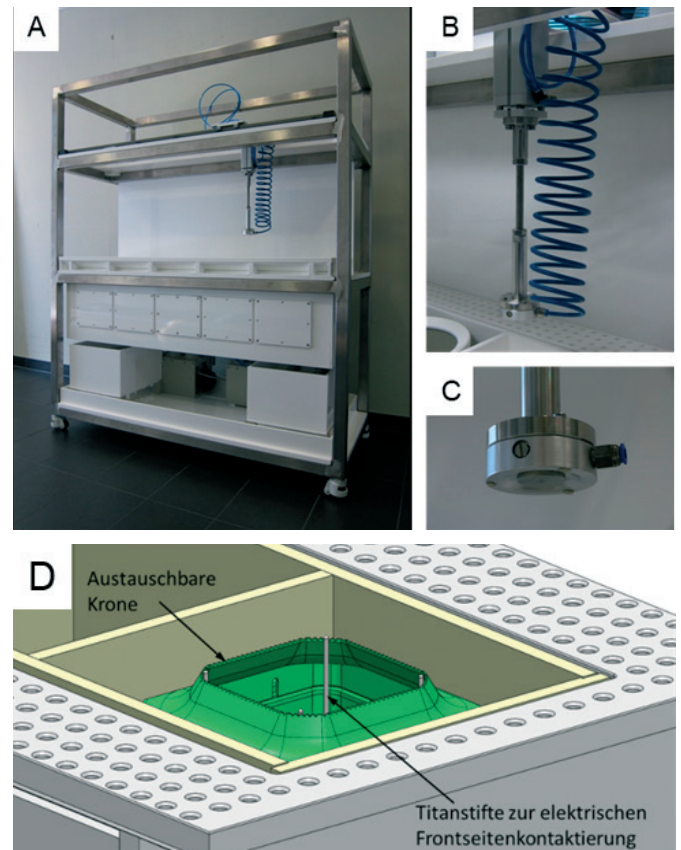


Abb. 4: a) Anlage zur Abscheidung von reaktiven Multilagen mittels Zweibadtechnik. b) Druckluftzylinder mit Gewindestange und c) Bernoulli-Greifer zur Aufnahme der Probe d) suncup® mit austauschbarer Krone und Titanstiften zur elektrischen Frontseitenkontaktierung. Der Aufbau für die einzelnen Bäder ist identisch. (Copyright: NB Technologies GmbH)

4.3 Demonstratoren

Die RMS sollen vor allem in der AVT von Leistungselektronik Anwendung finden, die dem Lötprozess nicht ausgesetzt werden sollen. Als Demonstrator wurde daher eine Keramik-Kappe definiert, welche dem hermetischen Verschluss von Halbleitern für den Einsatz in der Hochfrequenz- und Leistungselektronik dient (Abb. 5 a). Diese Kappe kann als halbstandardisiertes Bauelement für unterschiedliche Anwendungen mit einer zündfähigen reaktiven Schicht versehen werden und

beim Systemintegrator kostengünstig im Nutzen bestückt und gelötet werden.

Die Verlotung erfolgt durch Zündung der galvanisch aufgetragenen RMS. Die Reaktionswärme reicht dabei aus, um die Kappe fest mit dem Substrat zu verbinden. Die Wärmeentwicklung ist begrenzt auf die Geometrie der reaktiven Schicht und belastet nicht den Halbleiter. Der Aufbau erfolgt für Leistungshalbleiter auf gut wärmeleitenden Aluminiumoxid (Al₂O₃)-Substraten, in der HF-Technik auf LTCC Mehrlagenkeramiken.

Die entwickelte keramische Kappe ist für einen drahtgebondeten Halbleiter vorgesehen. Das Außenmaß der Kappe beträgt 7 x 5 mm², die Wanddicke liegt bei 0,5 mm. Damit wird ein Innenraum von ca. 50 mm³ erreicht. Zur Realisierung ist ein Mehrlagenaufbau von mindestens mit 12 Lagen Keramik mit je 200 µm Dicke vorgesehen. Der Kantenradius beträgt 1,5 mm, die Maßtoleranz liegt bei +/- 0,05 mm. Für die RMS-Abscheidung wird eine gedruckte Metallisierung als Startschicht aufgebracht. Die Kappen werden im Nutzen beschichtet und anschließend für den Montageprozess vereinzelt (Abb. 5 b).

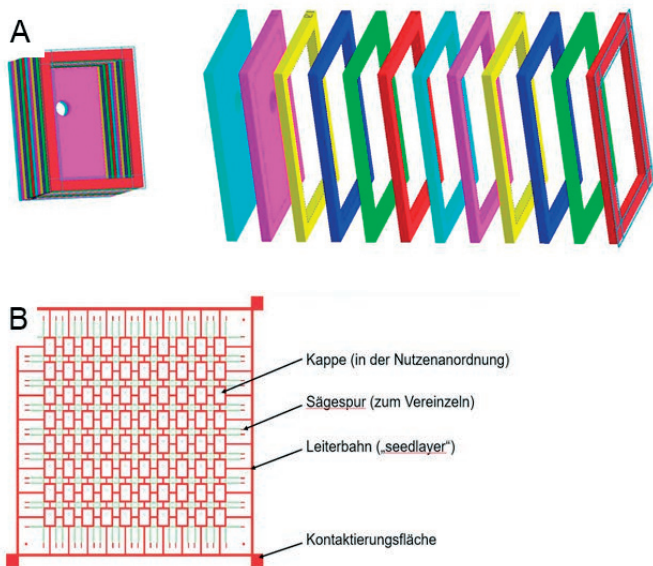


Abb. 5: a) schematischer Aufbau der Kappenherstellung in LTCC-Technik, b) Layout des Kappen-Nutzen für die Beschichtung mit RMS (Copyright: Lust Hybrid-Technik GmbH, VIA electronic GmbH)

5. Ausblick

Mit fortschreitender Projektbearbeitung sollen die RMS mit Hilfe der Anlagentechnik auf großflächigen Substraten beschichtet werden, um so auch die Reproduzierbarkeit des Prozesses darzulegen. Weiterhin wird der Ansatz der Einbadtechnik weiterverfolgt, mit dem Ziel, Pd/Sn-Multilagen abscheiden zu können. Die RMS der Zweibadtechnik sind für den Einsatz der Kappenmontage geplant.

Quellenverzeichnis

- [1] B. Boettge, J. Braeuer, M. Wiemer, M. Petzold, J. Bagdahn, and T. Gessner, "Fabrication and characterization of reactive nanoscale multilayer systems for low-temperature bonding in microsystem technology," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, no. 6, 2010.
- [2] Braeuer and T. Gessner, "A hermetic and room-temperature wafer bonding technique based on integrated reactive multilayer systems," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 24, no. 11, 2014.
- [3] Braeuer, J. Besser, S. Hertel, R. Masser, W. Scheider, M. Wiemer, and T. Gessner, "Reactive bonding with integrated reactive and nano scale energetic material systems (iRMS): State-of-the-art and future development trends," in *ECS Transactions*, 2014, vol. 64, no. 5.

ELOBEV - Erforschung von elektrolytischen Beschichtungssystemen für Verbindungselemente aus höchstfesten Werkstoffen

Autoren:

Martin Bangel¹, Michael Neubauer², Matthias Kuhlmann², Moritz Rossel³, Heidrun Klostermann⁴, Ralf Rablbauer⁵, Marius Weber⁶

¹AUDI AG, Neckarsulm

²Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Otto von Guericke Universität Magdeburg, Magdeburg

³Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik der Universität Paderborn, Paderborn

⁴Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP, Dresden

⁵Volkswagen AG Konzernforschung, Wolfsburg

⁶Aalberts Surface Treatment GmbH, Kerpen

Zusammenfassung

Hochfeste mechanische Verbindungselemente sind ein grundlegender Faktor für die Herstellung moderner Mischbaukarosseriestrukturen. Die hohe Festigkeit von bis zu 1900 MPa führt zu einer gesteigerten Anfälligkeit gegenüber Schädigungsmechanismen wie flüssigmetall- und wasserstoffinduzierter Rissbildung. Das Projekt dient der anwendungsbezogenen Erforschung dieser Mechanismen. Dabei wird der Herstellprozess von verschiedenen Halbhohlstanznieten besonders im Hinblick auf den Auftrag verschiedener Beschichtungssysteme und deren Korrosionseigenschaften detailliert analysiert. Neben den Untersuchungen und Entwicklungen von Prüfmethoden am Realbauteil erfolgt auch die Ableitung und Analyse einer Ersatzprobengeometrie. Die Ermittlung der mechanischen Belastungen im Realbauteil erfolgt dabei durch FEM-Simulation. Neben der Analyse bestehender Beschichtungen steht die Entwicklung neuer wasserstofffreier Schüttgutbeschichtungen wie einer Aluminium-Chrom-Multilagenbeschichtung im Vordergrund.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entwicklung einer Methode zur Bewertung der wasserstoffunterstützten und flüssigmetallinduzierten Versprödung von Fügeelementen aus höchstfesten Vergütungsstählen unter Einbeziehung des Wasserstoffkonzentrationsprofils an Ersatzproben.
- Nachweis der Wasserstoffaufnahme und quantitative Bestimmung des diffusiblen und gesamten Wasserstoffs in den wesentlichen Prozessschritten unterschiedlicher Beschichtungsprozesse sowie in der automobilen Prozesskette.
- Erarbeitung der Zusammenhänge zwischen Wasserstoffmenge, Spannungszustand sowie mechanischen, thermischen und medialen Belastungen hinsichtlich des Versagensverhaltens höchstfest vergüteter Fügeelemente.

- Validierung eines Simulationsmodells für den Setzprozess durch Abgleich von Fügekraft-Fügeweg-Verläufen sowie den charakteristischen Verbindungsmerkmalen.
- Systematische Bestimmung des Niettransports in einer Drehtrommel und Ableitung einer geeigneten Trommelvariante zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Beschichtungsergebnisses auf Nietchargen von bis zu 8 kg.

1. Einleitung

Zur Reduzierung von Schadstoffemissionen bei Verbrennern sowie Kompensation des hohen Batteriegewichts bei Elektrofahrzeugen steht im Automobilbau der Karosserieleichtbau im Fokus. Zunehmend werden Leichtmetall- und moderne hoch- bis höchstfeste Stahlwerkstoffe (bis ca. 1600 MPa) sowie deren Kombination verwendet. Die Konsequenz daraus sind neue Anforderungen an die Fügetechnik.

Prinzipiell eignen sich insbesondere mechanische Fügeverfahren für hybride Karosseriebauweisen, allen voran das Halbhohlstanznieten aufgrund seiner Flexibilität und Großserientauglichkeit. Beim Halbhohlstanznieten durchstanzt das Nietelement die oberen Fügebauteile, spreizt im unteren Fügebauteil mit Hilfe einer Matrize zur Erzeugung eines Hinterschnitts auf und schafft so eine form- und kraftschlüssige Verbindung. Zum Verbinden hochfester Werkstoffe werden – zur Gewährleistung der Formstabilität beim Durchstanzen und zur Einschränkung des Stauchens – die kaltgeschlagenen Niete derzeit auf bis 1900 MPa vergütet und müssen noch eine ausreichende Duktilität für den Spreizprozess aufweisen. Die Stahlelemente sind zum Schutz vor Korrosion metallisch beschichtet.

2. Ausgangssituation

Bis vor wenigen Jahren wurden Halbhohlstanzniete im Automobilbau ausschließlich mit einer mechanisch

aufgetragenen Beschichtung aus Aluminium, Zink und Zinn (Almac®) versehen. Im Trockenofen der kathodischen Tauchlackierung (KTL) können bei einer Soll-Bauteiltemperatur von 185°C lokal Spitzentemperaturen von bis zu 230°C gemessen werden. Dadurch wirken auf das Stanznietelement – zusätzlich zu den hohen Eigenspannungen durch den Setzprozess, siehe Abb. 1 – bei Mischbaukonzepten weitere Kräfte durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Fügeteile.

Einfluss auf die Verbindungseigenschaften nehmen kann. Der Kenntnisstand dazu war vor Projektbeginn unzureichend.

3. Motivation und Ziele

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Zunehmende Crashanforderungen führen ebenso wie neue Antriebskonzepte zu Gewichtserhöhungen, denen durch Karosserieleichtbau mit höchstfesten Stählen in Kombination mit Leichtmetallen entgegengewirkt wird.

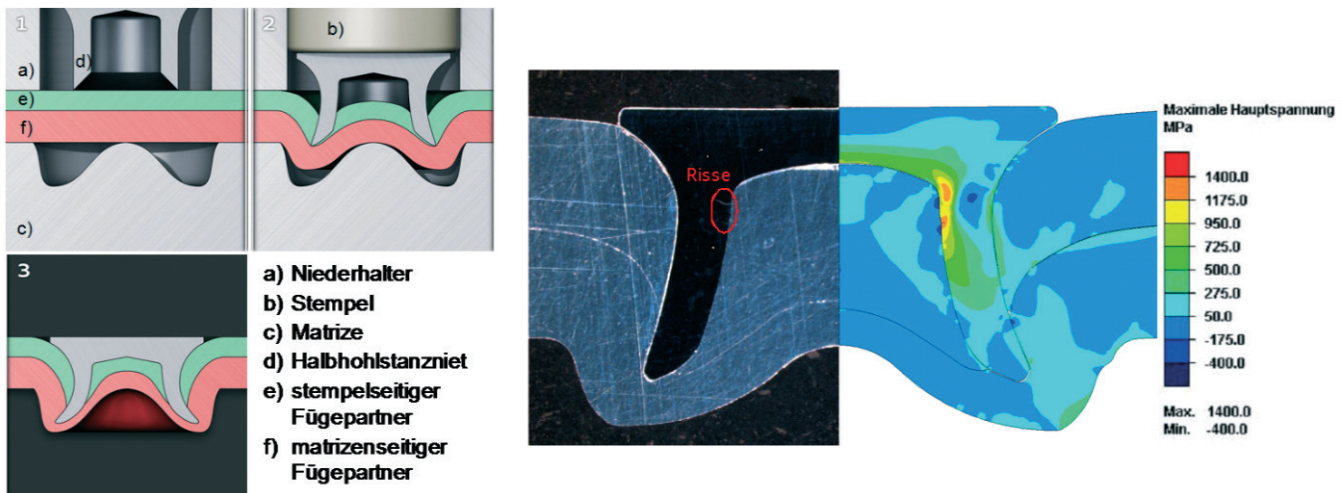


Abb. 1: Verfahrensablauf beim Halbhohlstanznieten und Eigenspannungen am Rissort [©Audi], M. Bangel

Nach Durchlaufen dieser Temperatur konnten bei Werkstoffkombinationen, die den Niet an seine technologischen Grenzen führen, vermehrt Anrisse bis hin zu kompletten Nietbrüchen festgestellt werden. Eine mögliche Ursache ist der Wasserstoff, der durch die Beschichtungsprozesskette in den Nietwerkstoff eingetragen wird und evtl. durch das anschließende Tempern nicht vollständig entfernt werden kann. In diesem Fall fördern die zusätzlichen Zugspannungen ($\Delta\alpha$) und die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit im Trockenofen eine Wasserstoffversprödung. Des Weiteren wird die eutektische Schmelztemperatur der Zink-Zinn-Beschichtungsphase (198,5°C) überschritten, wodurch eine flüssigmetallinduzierte Spannungsrissskorrosion (Lottrissigkeit) verursacht werden kann. Darauf deutete in einigen Fällen die Zink-Zinn-Belegung der Bruchflächen. Daher wurde begonnen, andere Beschichtungssysteme auf ihre Eignung hin zu untersuchen, um den Effekt der flüssigmetallinduzierten Spannungsrissskorrosion ausschließen zu können. Weiterhin besteht jedoch die Gefahr einer Wasserstoffversprödung, da diese sowohl in den Beschichtungsprozessen als auch in der anschließenden automobilen Prozesskette sowie im Fahrbetrieb in atomarer Form in den Fügeelementen entstehen und

Dies bedingt immer festere Fügeelemente, die immer stärker belastet werden.

Das Projektziel ist die Ausweitung der Anwendungsgrenzen mechanischer Fügeverfahren für höchstfeste Fügeteile durch die systematische Erforschung von Fügeelementbeschichtung und Beschichtungsprozess. Dies ist so zu gestalten, dass der Wasserstoffeintrag in das Substrat über die gesamte Beschichtungsprozesskette minimiert wird und eine mögliche Spannungsrissskorrosion bzw. Lottrissigkeit im Anwendungsfall ausgeschlossen werden kann. Dazu sollen zum einen unterschiedliche Beschichtungsarten erforscht werden, wie z. B. Aluminium oder Zink/Nickel. Zum anderen werden verschiedene Applikationsprozesse betrachtet, wie die Schichtabscheidung aus wässrigen Elektrolyten und die Abscheidung aus der Gasphase. Zur fügeelement- und anwendungsunabhängigen Bewertung der Beschichtungsoptimierungen soll ein Ersatzversuch entwickelt werden, der zur Analyse rissauslösender Einflüsse dient und Belastungen wie Temperaturprofile, Spannungen und Verformungen berücksichtigt.

Letztendlich sollen sämtliche Arbeitspunkte – zuerst am Beispiel von Halbhohlstanznietelementen – zu Beschichtungssystemen auf höchstfesten Fügeelementen

ten führen, die rissfreie, hochbelastete Verbindungen über die gesamte Fertigungsprozesskette (Nietsetzprozess, KTL...) und Lebensdauer (Korrosion, äußere Last) ermöglichen. Eine Erkenntnisübertragung auf andere höchstfeste Fügeelemente ist vorgesehen. Das Gesamtergebnis soll an realen Verbindungen und Demonstratorbauteilen verifiziert werden.

3.2 Ziele/ Beiträge der Teilprojekte

Ziel der **AUDI AG** ist die Ausweitung der Einsatzgrenzen mechanischer Fügeverfahren, um den zukünftigen Anforderungen gerecht zu werden. In dem Teilprojekt sollen für das Halbhohlstanznieten und weitere Fügeverfahren mit den heute üblichen Beschichtungen zuerst die Grenzen des Verfahrens hinsichtlich Rissbildung ermittelt und gefährdete Materialdickenkombinationen klassifiziert werden. Die neu erforschten Beschichtungssysteme werden auf ihre Eigenschaften beim Fügen und ihre Leistungsfähigkeit innerhalb der automobilen Prozesskette und des Lebenszyklus untersucht und hinsichtlich dieser Anforderungen gezielt beeinflusst. Die einzelnen Optimierungsschritte in der Beschichtungsprozesskette sind durch begleitende Fügeversuche zu bewerten, um die spätere Umsetzbarkeit sicherzustellen. Der Erfolg der Forschungsergebnisse soll an Mehrpunktproben und realbauteilähnlichen Strukturen belegt werden. Somit bildet das Teilprojekt den Rahmen des Gesamtprojektes von der Problemidentifizierung bis zur Darstellung der Lösung und gibt gleichzeitig innerhalb der Untersuchungen durch eine kontinuierliche Übertragung der Projektfortschritte auf die Anwendungen die Ausrichtung vor.

Das wesentliche wissenschaftliche Ziel ist die Klärung der Wirkzusammenhänge zwischen Rissursache und -ausprägung. Bei verformten und unter extremer Zugspannung stehenden Fügeelementen aus höchstfesten Stahlwerkstoffen können die Phänomene der wasserstoffinduzierten Rissbildung auftreten. Um das Problem der Rissentstehung nachhaltig und prozesssicher vermeiden zu können, müssen die rissauslösenden Mechanismen und Randbedingungen hinreichend bekannt sein. Daher soll mit Hilfe der begleitenden Fügeprozesssimulation am **Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik** der Spannungs- und Dehnungszustand in den Stanznieten ermittelt werden. Die Variation der Eingangsgrößen (Niethärte, Matrizengeometrie, Füge-teilfestigkeiten und -dicken...) ermöglicht die Einstellung unterschiedlicher Belastungszustände.

Am **Institut für Werkstoff- und Fügetechnik** wird eine maßgeschneiderte Prüfmethode mit geeigneter Probenform zur Analyse einzelner Einflussgrößen auf die bisher kaum reproduzierbar nachzubildenden Risserscheinungen sowie die Erforschung möglicher Wech-

selwirkungen zwischen wasserstoffinduzierter Rissbildung und Flüssigmetallversprödung entwickelt. Ziel ist, für unterschiedliche Beschichtungssysteme bzw. Wasserstoffbelastungen den Zusammenhang zwischen Nietbelastung und Rissentstehung herzustellen.

Bei **VW** werden grundlegende Untersuchungen zum Einfluss der Rissursachen höchstfester Hilfsfügeelemente durchgeführt. Dies geschieht im Rahmen einer Analyse der Nietwerkstoffe hinsichtlich ihrer Rissanfälligkeit. Auch innovative Ansätze zu alternativen Substratlösungen für zukünftige Anwendungen werden betrachtet. Des Weiteren werden Messmethoden zum zerstörungsfreien Nachweis von Rissen und bestimmte Eigenschaften der Beschichtungssysteme untersucht. Der Prozess und die Art der Korrosionsschutzbeschichtung spielen eine entscheidende Rolle. Daher beschäftigt sich das **FEP** mit dem Design eines wirksamen Korrosionsschutzsystems und der Erforschung automatisierter Prozessabläufe zu dessen reproduzierbarer Abscheidung auf Schüttgutchargen aus der Dampfphase mit minimiertem Wasserstoffeintrag. Dies beinhaltet die Konzeption und Erprobung einer Substrattrommel mit verbesserter Wärmeabfuhr aus dem Schüttgut bei gleichzeitiger Gewährleistung guter Durchmischung von Substraten unterschiedlicher Geometrie.

Innerhalb der Beschichtungsprozesskette entsteht bereits in den Reinigungs- und Vorbehandlungsschritten Wasserstoff, der in das Fügeelementsubstrat diffundiert. Daher beschäftigt sich **Aalberts** mit der Untersuchung und Charakterisierung grundlegender Parameter für die Vorbehandlung von höchstfesten Fügeelementen zur Erforschung eines mechanisch-chemischen Vorbehandlungsprozesses in Schüttgutform unter Vermeidung von Wasserstoffdiffusion in das Grundmaterial.

4. Ergebnisse

Zunächst wurden die bestehenden Beschichtungsprozesse hinsichtlich ihres Wasserstoffeintrags entlang der Herstellungskette von Halbhohlstanznieten durch Audi analysiert. Ein Auszug der Ergebnisse zeigt Abb. 2 am Beispiel des Zink-Nickel-Prozesses für Halbhohlstanzniete.

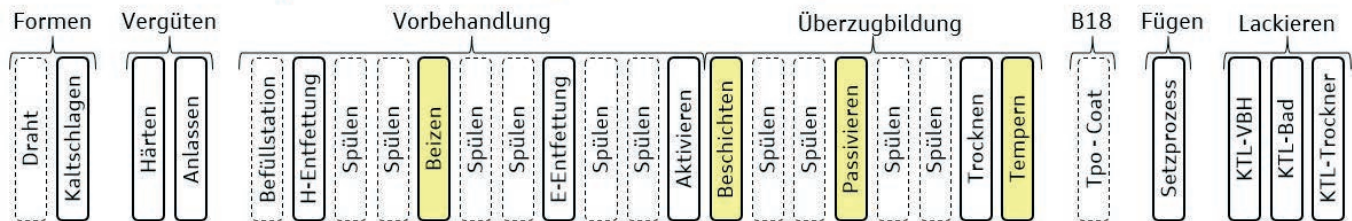
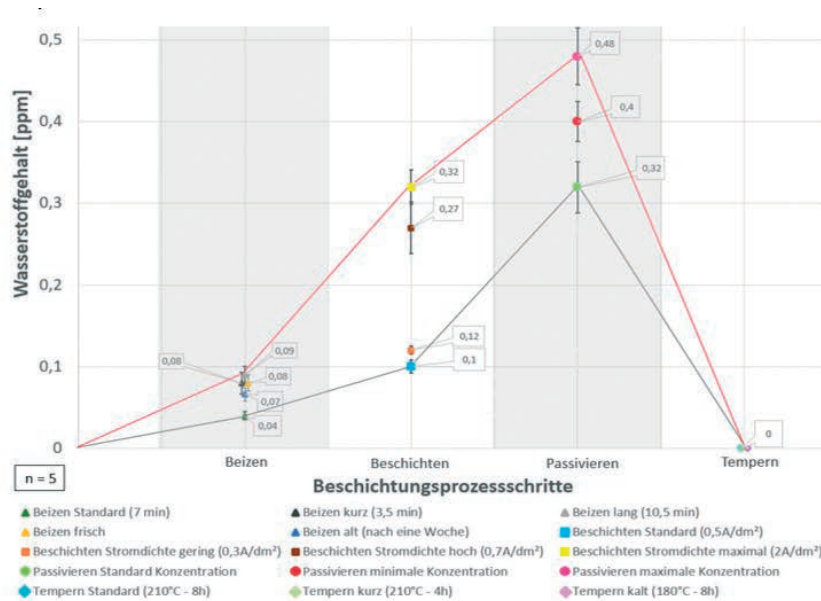


Abb. 2: Diffusibler Wasserstoffgehalt bei versch. Prozessschritten des Zink-Nickel-Prozesses [©Audi], M. Neubauer

Die in diesen Untersuchungen ermittelten Werte für den eingetragenen diffusiblen Wasserstoff dienen als Richtgröße für die Beladungsversuche am Institut für Werkstoff- und Fügetechnik der Universität Magdeburg. Dort wurde zunächst eine Methode zur Bewertung der wasserstoffunterstützten und flüssigmetallinduzierten Versprödung von Fügeelementen aus höchstfesten Vergütungsstählen unter Einbeziehung des Wasserstoffkonzentrationsprofils an Ersatzproben erarbeitet. Die Herstellung der Ersatzproben erfolgte in enger Anlehnung an den Herstellungsprozess höchstfester Halbhohlstanzierte aus Vergütungsstählen. Das Wasserstofftransportverhalten wurde für den Werkstoff 22MnB5 und 37MnB4 sowie verschiedenen Überzugskonzepten durch Permeationsmessungen und thermischen Desorptionsanalysen bestimmt. Im Fokus der Untersuchungen standen die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten, die Bewertung der Barriere-Wirkung der Beschichtungen sowie die Charakterisierung experimenteller Randbedingungen (Probendicke, Oberfläche, pH-Wert, etc.). Die ermittelten Werte erlaubten unter Anwendung von Diffusionsgesetzen eine kalkulatorische Abschätzung des Absorptions-, Diffusions- und Desorptionsverhalten des Wasserstoffs im Werkstoff. Gestützt wurden die Berechnungen durch empirische Versuche. Die Untersuchung der wasserstoffunter-

stützten Kaltrissbildung (HACC) wurde an gekerbten 37MnB4-Rundstählen im Konstant-Last-Versuch für 24 Stunden durchgeführt. Die Wasserstoffanreicherung erfolgte kathodisch in verdünnter Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen (Molarität, Inhibitorgehalt, Zeit, Temperatur, Stromdichte). Nachfolgend wurden die Proben galvanisch verzinkt, um einer frühzeitigen Wasserstoffdesorption im Konstant-Last-Versuch entgegenzuwirken. Es konnte bereits bei geringsten Mengen Wasserstoff ein Versagen der Ersatzproben beobachtet werden. Die Flüssigmetallversprödung (LME) wurde an vergüteten 22MnB5-Finblechen und 37MnB4-Rundstählen untersucht. Im Anschluss an die Wärmebehandlung wurde unter Laborbedingungen eine galvanische Reinzinkschicht aufgetragen. Es folgte eine Parameterstudie (Zuggeschwindigkeit, Aufheizrate, Temperatur, Vorbelastung, Haltezeit, Probengeometrie, usw.) zur Auswirkung auf die LME-Entstehung an einer thermo-mechanischen Prüfmaschine (Gleeble 3500). Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf die Prüfung alternativer Überzugskonzepte übertragen und deren LME-Anfälligkeit bewertet.

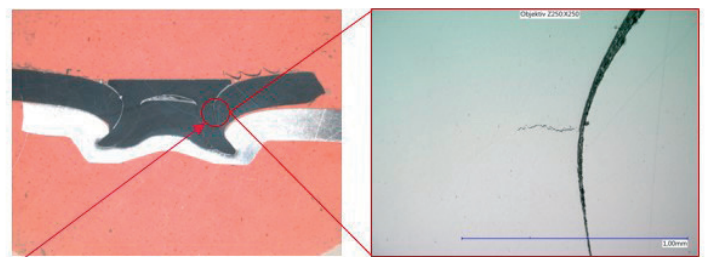
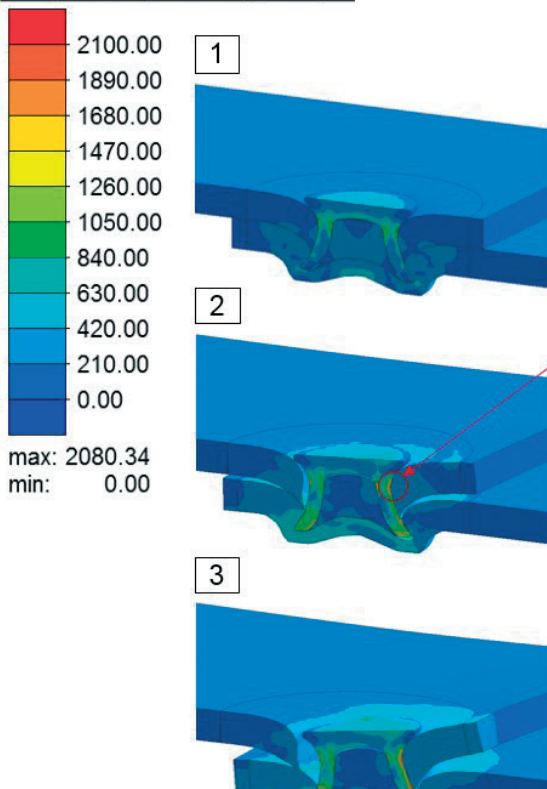
Die Ableitung der Ersatzprobengeometrie wurde durch Simulationen an Realbauteilen unterstützt, dies erfolgte in enger Abstimmung mit dem Laboratorium für Werkstoff- und Fügetechnik und Audi. Dabei wur-

de insbesondere vor dem Hintergrund des simulativen Versuchsprogramms das plastische Fließverhalten der Werkstoffe durch die Erstellung von Fließkurven identifiziert. Im Anschluss wurden Nietverbindungen experimentell gefügt und ihr Eigenschaftsspektrum charakterisiert. Dies ermöglichte die Validierung der numerischen Untersuchungen, welche beispielsweise mit den experimentell ermittelten Verbindungskenngrößen abgeglichen wurden. Zusätzlich erfolgten Untersuchungen hinsichtlich der Materialhärte, welche die lokale Werkstoffmodellierung in der Simulation bestätigten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im Bereich der fertigungsbedingten Kaltschlagkerbe am Niet hohe Zugspannungen auftreten. Im Zuge dessen wurde simulativ untersucht, inwiefern die Temperatureinwirkung von 200°C, wie sie beispielsweise beim KTL-Prozess auftreten, ein Versagen der Verbindung

fördert. Die Simulation von Einpunktproben zeigte hier auf, dass durch die Möglichkeit der freien Materialausdehnung die Beanspruchung nicht nennenswert erhöht wird. Realitätsnahe Mehrpunktproben, in denen die Materialbewegung behindert wird, weisen hingegen einen eindeutigen Anstieg der Beanspruchung auf. Dabei unterliegen insbesondere die am äußeren Rand der Probe gesetzten Stanzniete einer höheren Beanspruchung. Des Weiteren konnte der globale Einfluss der Probenerwärmung identifiziert werden. Insbesondere größere Fügepunktabstände zeigen ein deutliches Verkippen der äußeren Niete und die damit einhergehende Deformation der Probe.

Diese Verkippen, bei der die höchsten Spannungen am Rand innerhalb des Biegeradius auftreten, lassen sich gut simulativ durch einen Scherzugversuch nachstellen (siehe Abb. 3).

Vergleichsspannung [MPa]



Kraftwegverlauf- Experimentel
(TL091 2.0- DX56D 2.0; 5B05;
Ø5,3x6,5 ZnNi+B18; 50/6kN)

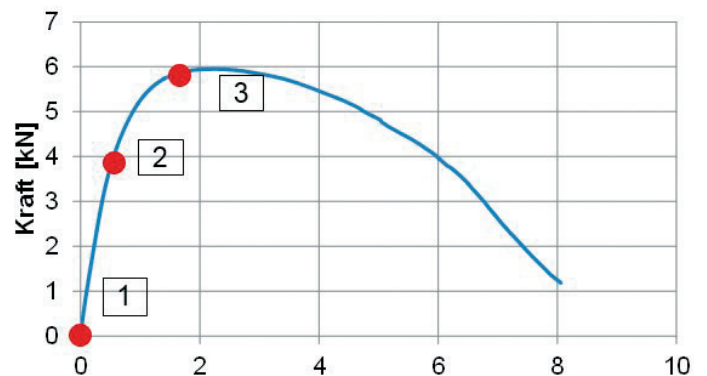


Abb. 3: Detektion der Rissinitiierung [©Audi], M. Neubauer

Auch hier stimmt der in der Simulation ermittelte Ort der höchsten Spannung mit der Stelle der Rissentstehung im Realversuch überein. Dieser Effekt wurde ausgenutzt, um Realverbindungen im 24 h andauernden Konstant-Last-Versuch (Pos. 2 in Abb. 3) mit verschiedenen Überzugskonzepten in verschiedenen Fertigungsstadien hinsichtlich Ihres Wasserstoffversprödungspotenzials zu überprüfen. Bisher im Serieneinsatz angewendete Beschichtungssysteme zeigen hier, ohne den in die Produktion fest integrierten Temperprozess, deutlich erhöhte Ausfallraten von bis zu 80 %.

Bei der vom Fraunhofer FEP entwickelten Aluminium-Chrom-Multilagenbeschichtung und der von der Firma Aalberts Surface Treatment vorgelagerten Vorbehandlung hingegen kommt es auch ohne Temperprozess nicht zu einem Versagen der Nietverbindung. Dies ist nach jetzigem Kenntnisstand vor allen der Tatsache geschuldet, dass nachweislich weder während der durch Gleitschleifen realisierten Vorbehandlung noch im eigentlichen Beschichtungsprozess Wasserstoff in den Niet diffundiert. Um dieses wesentliche Projektziel zu erreichen, war eine Reduzierung der thermischen Belastung der höchstfesten Niete im Beschichtungsprozess nötig, welche durch erfolgreiche Chargenbeschichtungen sowohl von H4- als auch H6-gehärteten Nieten ohne Erweichung des Grundmaterials demonstriert werden konnte. Dieses Ergebnis wurde durch detaillierte Erfassung des thermischen Energieeintrags in den sukzessiven Prozessschritten der Nietbeschichtung mittels Kombinationsverfahren und Ableitung geeigneter Verfahrensabläufe erzielt. Darüber hinaus konnte die Wärmeabfuhr aus der Charge durch eine modifizierte Drehtrommel verbessert und gleichzeitig die stochastische Durchmischung der Substrate optimiert werden. Damit wurde ein gleichmäßiges Beschichtungsergebnis ohne Nietschädigung auf Chargen der Größe 4 kg und 8 kg erzielt, welches wiederholt durch Korrosionstestung (siehe Abb. 4) von Stichproben von 50 Nieten aus den Chargen belegt werden konnte.

Neben der Wasserstoffanalyse und Versuchen zur mechanischen Festigkeit der Nietverbindung sind die Oberflächeneigenschaften und die Haftfestigkeit der Überzugskonzepte von entscheidender Bedeutung in der automobilen Anwendung. VW hat deshalb an fünf unterschiedlichen Beschichtungssystemen Oberflächenanalysen zur Schichtcharakterisierung durchgeführt. Dafür wurden Kontaktwinkelmessung, Scratch-Test und Stirnabreißversuch auf die Anwendung an den kleinen Nietköpfen modifiziert und spezifiziert. In der Kontaktwinkelmessung zeichnete sich die Beschichtung ZnNi B18 als besonders wasserabweisend (hydrophob) aus. Deutlich geringere Kontaktwinkel für Wasser wiesen ALMAC, und 2BT48 P35J auf. Für ölige Substanzen (Diodmethan) weist ALMAC eine deutlich höhere Benetzbarkeit als die Alternativen auf. Besonders ölabweisend ist 2BT48 P35J. Im Scratch-Test zur Beurteilung der Schichthaftfestigkeit gegen Ritzen bis auf das Substrat (LC2) zeichnet sich ebenfalls die ZnNiB18-Schicht durch die höchste Stabilität aus, während ALMAC die niedrigsten Werte aufweist. Bei höheren Lasten (LC3), die zur vollständigen Delamination führen, relativiert sich der Unterschied. Weiterhin wurde ein alternatives Prüfkonzept erarbeitet, welches schnell und kostengünstig angewendet werden kann. Bei dieser Methode wird ein Metallstift mittels hochfestem Klebstoff an die Schicht am Nietkopf befestigt und im Stirnabreißversuch abgerissen.

Die Analyse der Rissentstehung erfolgte neben den bereits dargestellten metallografischen Schliffproben bei VW auch zerstörungsfrei, um daraus für Serienanwendungen Prüfkonzepte abzuleiten. Bei den Untersuchungen konnten mittels Computertomographie Risse im Niet detektiert werden, allerdings nur für kleine Probensegmente und nicht für die gesamte Bauteilgruppe. Damit ist diese Methode zur in-situ-Prüfung während der Produktion nicht geeignet. Mittels der Ultraschalltechnik konnten bei einer Parameterstudie keine Risse identifiziert werden. Diese Methode hatte keinen Erfolg.



Abb. 4: Ergebnis Salzsprühnebeltest 36 AlCr-Multilagen Beschichtung [©Audi], M. Neubauer

5. Ausblick

Die in letzter Zeit rasant steigende Bedeutung mechanischer Fügeverfahren durch Zunahme von Mischbaukonzepten und den Einsatz von Leichtbauwerkstoffen bedingt die Erforschung hochbelastbarer Fügeelemente und legt die unmittelbare Umsetzung der Ergebnisse nahe. Die OEM sind hierbei aufgrund der stark wachsenden Anwendungen die treibende Kraft. Bei Audi werden derzeit jährlich ca. 1 Mrd. Halbhohlstanzierte (2012: 180 Mio.) verbaut, mit steigender Tendenz. Bei positiven Projektergebnissen ist von einer schnellen Anwendung der erforschten Beschichtungssysteme auszugehen, damit die Produktqualität gesteigert und Produktionskosten gesenkt werden können. Aufgrund des zu erwartenden Volumens sind die Beschichter ihrerseits an einer zeitnahen Umsetzung interessiert.

Durch die erlangten grundlegenden Ergebnisse im Bereich der höchstfesten und hochbelasteten Verbindungselemente einerseits und der Erforschungen zur Spannungsrisskorrosion andererseits lassen sich die Erkenntnisse auf eine Vielzahl anderer Elemente und Anwendungen außerhalb der Automobilindustrie übertragen.



GALACTIF - Neue galvanotechnische Beschichtungsprozesse aus ionischen Flüssigkeiten

Autoren:

Lukas Seidl^{1,2}, Timo Carstens³, Anna Endrikat⁴, Thomas Engemann⁴, Christiane Egger⁵, Mila Manolova⁶, Essam Moustafa⁷, Ingolf Scharf⁸, Göktug Yesilbas^{1,2}, Esther Eke², Sladjana Martens¹, Ludwig Asen^{1,9}, Pauline Fischer⁵, Adriana Ispas⁴, Ralf Peipmann⁴, Svetlozar Ivanov⁴, Qiong Wu³, Niklas Behrens³, Dominik Höhlich⁸, Natalia Borisenko³, Andreas Dietz⁷, Reinhard Böck⁶, Andreas Bund⁴, Fritz Kühn⁵, Thomas Lampke⁸, Frank Endres³, Oliver Schneider¹

¹ Technische Universität München, Institut für Informatik VI, Garching bei München

² Technische Universität München, Physikdepartment, Garching bei München

³ Technische Universität Clausthal, Institut für Elektrochemie, Clausthal-Zellerfeld

⁴ Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Ilmenau

⁵ Technische Universität München, Professur für Molekulare Katalyse, Garching

⁶ fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Schwäbisch Gmünd

⁷ Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnologie IST, Braunschweig

⁸ Technische Universität Chemnitz, Professur Werkstoff- und Oberflächentechnik, Chemnitz

⁹ Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Garching bei München

Zusammenfassung

In dem Forscherverbund GALACTIF werden grundlegend neue Konzepte zur elektrochemischen Abscheidung hochinteressanter Metall- und Legierungsschichten aus ionischen Flüssigkeiten erforscht, um die Basis für eine kostengünstige und umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen. Der Verbund hat dabei zu einem deutlichen Wissenszuwachs geführt: Aluminium lässt sich nunmehr in exzellenter Qualität aus einem vergleichsweise günstigen Elektrolyten außerhalb einer Handschuhbox abscheiden, und ein Konzept für eine galvanotechnische Prozesskette besteht. Zahlreiche Pd- und auch Pt-Legierungen konnten abgeschieden werden. Die Grenzflächenprozesse bei der Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten, die Komplexbildung und die Wirkungsweise von Additiven wurden im Detail erforscht. Bei der Reduktion von Ionen der Refraktärmetalle Titan, Vanadium, Niob, Tantal sind die Elementarschritte besser verstanden. Konzepte für die Lösung der mit der Abscheidung einer reinen metallischen Schicht verbundenen Hürden wurden erarbeitet.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Neue Erkenntnisse zu den Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt und strukturellen Eigenschaften der Metallionen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten und tief eutektischen Lösungen wurden gewonnen, die grundlegend für die Metall- und Legierungsabscheidung sind.
- Technisch verwertbare Aluminiumschichten wurden aus einem sehr kostengünstigen, regenerierbaren Elektrolyten außerhalb einer Handschuhbox ab-

geschieden. Aktuell wird ein Hochskalieren in den Technikumsmaßstab labortechnisch geprüft.

- Die Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetalllegierungen gelang sowohl aus günstigen ionischen Flüssigkeiten als auch aus tief eutektischen Lösungen.
- Umfangreiche Forschungsarbeiten wurden zur Abscheidung verschiedener Refraktärmetalle durchgeführt. Dabei wurden auch die Einkopplung von gepulstem Ultraschall in den Abscheidungsprozess erprobt und neue Präkursoren synthetisiert. Das wissenschaftlich-technische Verständnis für die Abscheidungsprozesse wurde deutlich verbessert.
- Eine wirtschaftliche Hochskalierung der Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten und die Integration in eine komplette galvanotechnische Prozesskette sind bei der Aluminiumabscheidung kurzfristig, und bei der Abscheidung von Edelmetalllegierungen mittelfristig denkbar. Bei der Abscheidung der Refraktärmetalle sind noch weitere grundlegende Forschungsarbeiten zu leisten.

1. Einleitung

Zahlreiche Bauteile lassen sich aus preiswerten und gut verfügbaren Rohstoffen herstellen, wenn sie durch eine geeignete metallische Beschichtung funktionalisiert werden. Diese kann Schutz vor Korrosion oder chemischer Degradation gewährleisten, der Oberfläche Abriebfestigkeit, Kratzfestigkeit, und Härte verleihen oder die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Für viele Anwendungen wären Beschichtungen ideal, die sich mittels heutiger Technologie nicht oder zumindest nicht unter vertretbaren Kosten und mit guter ökologischer

Verträglichkeit herstellen lassen. Ionische Flüssigkeiten (IF) sind Salze mit großen organischen Kationen und verschiedenartigen Anionen, die bei Temperaturen unter 100° C und oft schon bei Raumtemperatur geschmolzen vorliegen. Sie zeichnen sich durch einen großen Spannungsbereich aus, in dem sie stabil sind. Dies ermöglicht auch die elektrochemische Abscheidung sehr unedler Metalle prinzipiell. Elektrochemische Vorgänge in den IF unterscheiden sich jedoch stark von den aus wässrigen Lösungen bekannten Prozessen. Daher sind noch zahlreiche Fragestellungen zu klären, um das große Potential in galvanotechnischen Prozessen nutzbar zu machen.

2. Ausgangssituation

Die Grundlagen der galvanischen Abscheidung aus IF wurden detailliert von H. Ohno (1) sowie F. Endres et al. (2) beschrieben. Vorteile der IF sind ihr niedriger Dampfdruck, die oftmals geringe Toxizität und die schwere Entflammbarkeit. Allerdings unterscheiden sich IF von wässrigen Elektrolyten hinsichtlich physikalisch-chemischer Eigenschaften, den Wechselwirkungen der gelösten Metallkomplexionen (Metallpräkursoren) mit der IF, den Abscheidemechanismen und der Struktur der Grenzfläche an den Elektroden. Im Vergleich zu Wasser liegt die Viskosität der IF häufig um den Faktor 20–100 höher, nimmt aber bei Temperaturerhöhung stark ab. Metallionen mit höheren Wertigkeiten werden häufig über mehrere Einzelschritte (Einelektronenübergänge) reduziert, wobei sich auch stabile Zwischenprodukte bilden können. Die Struktur an der Grenzfläche zwischen Elektrode/IF-Elektrolyt und die Details der elektrochemischen Abscheidung sind im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten wenig erforscht. Hier vermittelten insbesondere Rastersondenverfahren erste Einblicke (3–6). Die Aluminiumabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten ist bereits lange bekannt (7–10): Hierzu wird meist eine Mischung aus AlCl_3 und EMImCl (1-Methyl-3-Ethylimidazoliumchlorid) verwendet, wobei das Aluminiumsalz im Überschuss vorliegen muss. Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Elektrolyte wird üblicherweise unter Schutzgasatmosphäre in einer Handschuhbox gearbeitet. Die Elektrochemie von Palladiumchlorid in IF vom Typ AlCl_3 -EMImCl (mit AlCl_3 -Unterschuss) wurde 1989 erstmals untersucht (11). Palladium liegt hier als $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ vor und wird über einen Zwei-Elektronenschritt zum Metall reduziert. Einen ersten Fortschritt stellte die Abscheidung aus verschiedenen hydrophilen feuchtigkeits- und luftstabilen IF dar (12–14). Bei Zugabe von PdCl_2 zur IF können sich unterschiedlich koordinierte und stabile Pd(II)-Chlorokomplexe bilden (13, 14). Die unterschiedliche elektrochemische Stabilität der verschiedenen Palladium-Komplexe führt zu schlecht haftenden, rauen oder knospigen metalli-

schen Palladium-Überzügen. In hydrophoben IF lösen sich die relativ kostengünstigen Edelmetallhalogenide teils nur sehr schwer (15, 16). Auch erste Arbeiten zur Abscheidung von Palladium-Legierungen sind bekannt (12, 17, 18). Bei der Refraktärmetallabscheidung aus IF sind vor allem Experimente zur Tantalabscheidung bekannt (19–21). Die Abscheidung metallischen Tantals aus TaF_5 in BMP TFSI (1-butyl-1-methyl pyrrolidinium bistrifluoromethylsulfonylimid) gelingt zwar partiell, aber insbesondere bei höheren Strömen und dickeren Schichten werden auch Subhalogenide mit abgeschieden und oftmals IF eingeschlossen. Solche Schichten sind technisch kaum verwertbar. Die Abscheidung von Niob ist nur spärlich untersucht und leidet unter ähnlichen Problemen wie die Tantalabscheidung (22–24). Bei der Abscheidung von Titan scheiterten sämtliche Versuche zur Abscheidung von metallischen Schichten im Mikrometerbereich (25). Die Abscheidung von Vanadium, Molybdän und Wolfram aus IF ist kaum untersucht.

Selbst für bereits im Labor gut funktionierende Abscheidungsprozesse wie für Aluminium bestehen noch verfahrenstechnische Hürden für eine erfolgreiche Hochskalierung in den technischen Maßstab. Während für wässrige Elektrolyte Verfahren zur Abtrennung der Metallsalze und Abwasserentsorgung bestehen, müssen zur Entfernung der Metallsalze und von Zersetzungsprodukten aus IF neue Verfahren entwickelt werden, um eine Wiederverwendung der recht teuren Flüssigkeit zu ermöglichen. Weiterhin kann Wasser selbst in Spuren die elektrochemischen Prozesse stören, weshalb meist aufwendiges Arbeiten unter hochreiner Schutzgasatmosphäre erforderlich ist. Für wässrige Elektrolytssysteme bestehen bereits jahrzehntelange Erfahrungswerte, wie ein Prozess angepasst werden muss, um auch spezifische Bauteilgeometrien homogen und dicht zu beschichten. Für IF sind diese Aspekte noch nicht geklärt.

3. Motivation und Ziele

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Im GALACTIF-Verbund werden grundlegend neue Konzepte verfolgt, um die Abscheidung technisch hochwertiger Metall- (Al, Ta, Ti, Nb, W, Pd, Pt) und Legierungsschichten (MoX, WX, PdX, PtX) zu ermöglichen, die physikalisch-chemischen Elektrodenprozesse zu verstehen und die Grundlagen für eine kostengünstige, umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen. Die Schichten sollen hierbei metallisch, kristallin, porenfrei, gut haftend und aus materialtechnischer Sicht ausreichend dick sein. Dazu müssen die grundlegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in den Elektrolyten verstanden und die Vorgänge an den Elektroden genau untersucht werden. Dies soll dazu beitragen, kostengünstigere, technisch gut zu handhabende

Elektrolyte zu erzielen, den Herstellungspreis durch Massenproduktion zu senken und bestehende technologische Hürden abzubauen.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

In den Teilprojekten werden einerseits grundlegende Aspekte der elektrochemischen Abscheidung aus IF untersucht. Dabei werden von den Partnern komplementäre Methoden eingesetzt, deren Ergebnisse bei den Projekttreffen gemeinsam diskutiert werden. Dies betrifft die Komplexbildung in den IF, die vor allem mit Raman-Spektroskopie (**TU Clausthal**) und komplexometrischer Titration (**TU Chemnitz**) untersucht wird, die Grenzflächenstruktur (**TU Clausthal**), den Einfluss von Abscheidebedingungen auf Schichtmorphologie und Streufähigkeit der Elektrolyte (alle), sowie das Einbringen von Ultraschall zur Unterstützung der Abscheidung (**TU München**). Andererseits stehen konkrete Schichtsysteme im Blickpunkt der Teilprojekte: Edelmetalle und Edelmetalllegierungen für Kontaktschichten, die ohne für das Substrat schädliche Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden sollten (**fem**), Aluminium, das aufgrund seiner hohen Korrosionsbeständigkeit ein hochinteressantes Schichtmaterial darstellt (**Fraunhofer IST**), Wolfram- und Molybdänlegierungen für neuartige Kontakte in der Leistungselektronik (**TU Chemnitz**) sowie Refraktärmetalle und deren Legierungen untereinander, die mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung in mehreren Teilprojekten (**TU Clausthal**, **TU Ilmenau**, **TU München**) erforscht werden. Dafür werden auch neuartige Präkursoren synthetisiert (**TU München**) und hinsichtlich ihres Abscheideverhaltens (**TU München**, **TU Clausthal**) erforscht. Die Schichten werden im Hinblick auf die vorgesehenen Anwendungsfelder charakterisiert (z.B. hinsichtlich Härte, elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsverhalten).

4. Ergebnisse

4.1 Grundlegende Arbeiten zur elektrochemischen Abscheidung in IF

Elektrochemische Prozesse in IF können sich fundamental von den Vorgängen unterscheiden, die man aus wässrigen Systemen kennt. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Struktur der elektrochemischen Grenzfläche, die man in der Regel nicht durch ein einfaches Doppelschichtmodell beschreiben kann. Vielmehr bilden sich an der Grenzfläche alternierende Kation-Anion-Schichten, die oftmals sehr stark gebunden sind (5, 26). Sowohl die Anionen der IF als auch die des gelösten Metallsalzes beeinflussen die Grenzflächenschichten (27). Dieses Verhalten wurde in für die Refraktärmetallabscheidung relevanten Elektrolyten mittels AFM-basierter Kraft-Abstandskurven genauer untersucht (28). Dabei wurde befunden, dass die Metallsalzkonzentration

die Grenzflächenstruktur stark beeinflusst. Diese Befunde sind sehr wichtig, da die Grenzflächenstrukturen die Abscheidung behindern können, und ein weitgehendes Verständnis der eigentlichen Abscheidvorgänge nur bei Kenntnis der strukturellen Gegebenheiten in den Elektrolyten möglich ist.

Ein weiterer Aspekt ist die chemische Umgebung des zu reduzierenden Metallions, insbesondere die Wechselwirkung mit den Gegenionen und dem Anion der IF, somit die thermodynamische und kinetische Beständigkeit der gebildeten Komplexe. Diese legen die für die Abscheidung erforderlichen Spannungen fest. Sind die Komplexe zu stabil oder inert, ist keine Abscheidung möglich. Sowohl Raman und IR-Spektroskopie (28) als auch ein Verfahren der potentiometrischen Titration wurden eingesetzt, um die Komplexbildung verschiedener Elektrolytsysteme zu untersuchen. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede bei den Anionen; das TFSI-Anion wechselwirkt deutlich schwächer mit den Kationen als das Triflat (OTf)-Anion. Eine Methode, die Koordinationsumgebung des Metallions zu kontrollieren, ist die gezielte Synthese neuartiger Metall-Präkursoren. Hier wurden verschiedene Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Titan- und Vanadium-Verbindungen synthetisiert, strukturell charakterisiert und in verschiedenen IF gelöst. Abscheideversuche daraus bei Raumtemperatur waren bislang nicht zielführend. Abscheideversuche bei höheren Temperaturen laufen derzeit.

Um den Stofftransport in den hochzähen Elektrolyten zu verbessern, eignen sich der Einsatz höherer Temperaturen und von Konvektion. So wurden die weiter unten gezeigten Edelmetallschichten auf rotierenden Elektroden abgeschieden. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Ultraschall, da die direkte Einkopplung von Ultraschall in eine Flüssigkeit zu starker Konvektion führt. Dies kann die Verarmung von Metallpräkursoren bei der Abscheidung vermindern und den Abtransport der bei der Abscheidung freigesetzten Gegenionen erleichtern. Ultraschall in einer Flüssigkeit ist mit der Bildung kurzlebiger, im Schallfeld oszillierenden Bläschen verbunden (Kavitation). Diese kollabieren meist schlagartig, was lokal zu kurzfristig sehr hohen Temperaturen (5000° C oder mehr), hohen Drücken und starken Scherkräften führen kann (29). An der Substratoberfläche könnten solche Vorgänge helfen, die stark gebundenen Grenzflächenschichten zu durchbrechen, aber auch zum Abtrag bereits abgeschiedener Schichten beitragen. Allerdings kann die Kavitation auch zur Zersetzung der IF beitragen (30). In der Literatur wurde Ultraschall schon in IF eingesetzt, und die Verbesserung des Stofftransports belegt (31, 32). Im Rahmen dieses Projektes wurde der Ultraschall so eingekoppelt, dass die von einem in die IF eingetauchten Ultraschallhorn ausgehende Ultraschallwelle direkt auf die Arbeitselektrode gerichtet ist. Län-

gere Einwirkung von Ultraschall führte zur Zersetzung der IF. Um den Energieeintrag zu reduzieren, wurden vor allem kurze Ultraschallpulse erprobt (33). Bei der Oxidation einer metallorganischen Verbindung bei festem Potential war mit jedem Puls eine deutliche Zunahme der Stromstärke verbunden, und die sonst übliche Stromabnahme mit der Zeit konnte, ganz ähnlich wie bei Pulsstromabscheidungen, verhindert werden (vgl. Abb. 1a and b). Dabei nahmen die Effekte mit der Ultraschallintensität und mit der Temperatur zu. Auch bei der Aluminiumabscheidung ließ sich die Stromabnahme durch den gepulsten Ultraschall verhindern, und somit die Abscheiderate (aus der elektrochemischen Quarzmikrowaage - EQCM) stark erhöhen, wobei hier die weitere Erhöhung der Ultraschallintensität keine starke Verbesserung bewirkte (Abb. 1c). Bei der Tantalabscheidung aus 0.5 M TaF₅ in BMP TFSI wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Hier setzte der positive Effekt erst nach Abschalten des Ultraschallpulses ein, während des Pulses wurde ein Teil der bereits abgeschiedenen Schicht wieder abgelöst (33).

4.2 Aluminiumabscheidung

Von den im Vorhaben betrachteten Systemen zeigt die Aluminiumabscheidung vielversprechendes Potenzial für konkrete technische Anwendungen. Hierfür wurde am FH IST eine vergleichsweise kostengünstige Elektrolytvariante gefunden, die nicht auf EMImCl beruht. Stattdessen wird eine spezielle IF durch Schmelzen einer Mischung aus AlCl₃ und Dimethylsulfon (DMSO₂) erzeugt, die beim richtigen Mischungsverhältnis auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig bleibt. Aus diesen Elektrolyten gelingt die Abscheidung von Aluminium in einem Bereich von Raumtemperatur bis 120° C, in dichten Schichten mit hoher Qualität. Dabei wurde mit steigender Temperatur eine Erhöhung der Kristallgröße beobachtet (Abb. 2).

Die Abscheidung solcher Schichten gelang auch außerhalb einer Handschuhbox unter trockenem Schutzgas und konnte kürzlich auf die Beschichtung größerer Proben hochskaliert werden. Eine Galvanikanlage im Technikumsmaßstab wurde konzipiert und befindet sich derzeit im Bau.

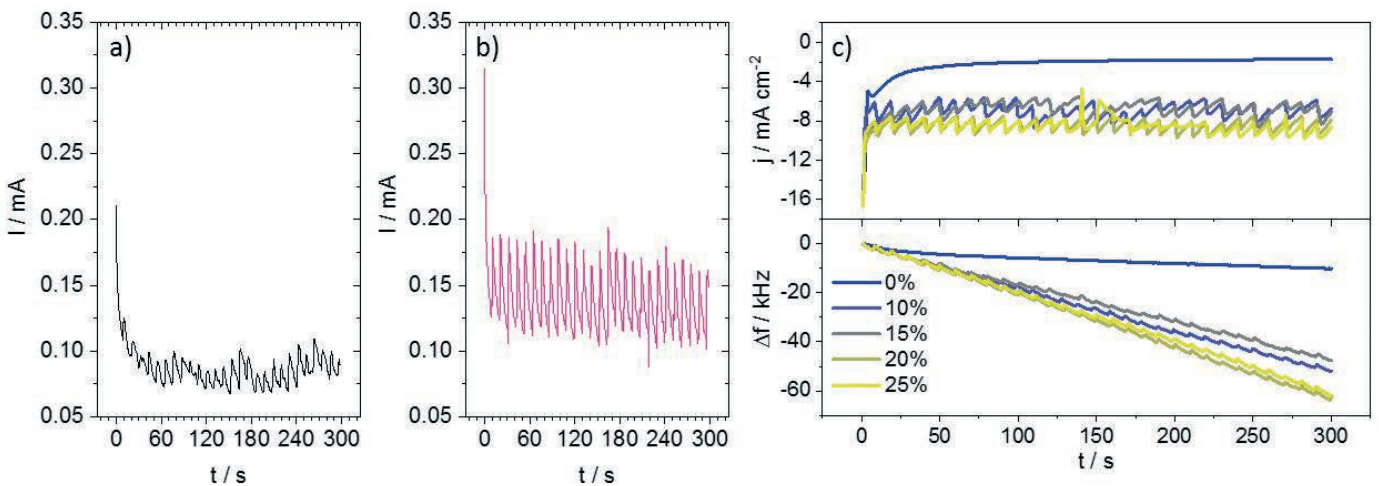


Abb. 1. Anwendung von gepulstem Ultraschall während potentiostatischer Einschaltmessungen in IF. Oxidation von Ferrocen in BMP TFSI bei 0,5 V vs. Pt bei 60°C, Ultraschall-Amplitude 10 % (a) und 25 % (b), und EQCM-Messung bei der Abscheidung von Aluminium (c) aus AlCl₃-BMImCl (BMIm = 1-Methyl-3-Butyl-Imidazolium) (1,3:1) bei -0,4 V vs. Al und 64°C. (Abb.: Technische Universität München, O. Schneider, L. Seidl).

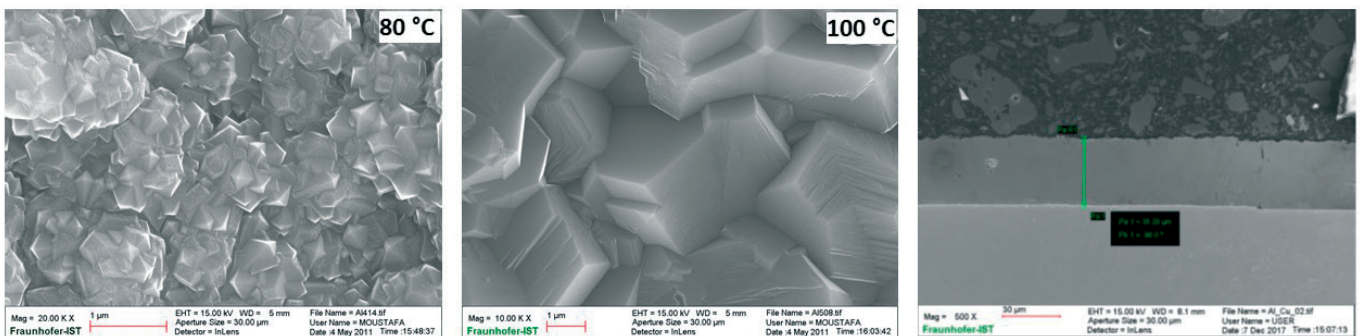


Abb. 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aus AlCl₃ • x DMSO₂ bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen Aluminiumschichten (links und Mitte), sowie Querschnittsaufnahme einer 35 μm dicken Schicht, die mit 0.15 μm min⁻¹ bei 120°C abgeschieden wurde. (Abb.: Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, A. Dietz, E. Moustafa).

4.3 Abscheidung von Edelmetalllegierungen

Zwei komplett unterschiedliche aprotische Elektrolytsysteme wurden am fem für die wasserstofffreie Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetalllegierungen erfolgreich eingesetzt. Einerseits kam eine Lösung aus Metallhalogeniden in einer Mischung aus BMImCl + BMImBF₄ (Mischungsverhältnis von 10:90) zum Einsatz. Andererseits wurden Edelmetallhalogenide in einer (tief eutektischen) Schmelze aus Cholinchlorid + Harnstoff gelöst und als Elektrolyte verwendet. Diese Elektrolyte sind deutlich kostengünstiger als solche auf der Basis reiner IF. Die Abscheidung von metallischen Pd und Pd-Legierungsschichten gelang aus beiden Elektrolytsystemen, ebenso von Pt- und Pt-Legierungsschichten, wenngleich hier deutlich geringere Schichtdicken erzielt wurden. Hergestellte Legierungsschichten umfassen Palladium-Silber (vgl. Abb. 3a), Palladium-Platin, Palladium-Platin-Silber (vgl. Abb. 3b), Palladium-Nickel, Platin-Nickel, Palladium-Zinn und Platin-Zinn. Der Einfluss der Abscheidebedingungen und verschiedener organischer Elektrolytzusätze auf die Schichtmorphologie und Schichtzusammensetzung wurden untersucht. Insgesamt wurden deutliche Fortschritte bei der Abscheidung solcher Edelmetalllegierungsschichten erzielt. Die gezielte Einstellung von Schichteigenschaften, insbesondere die Herstellung homogener, porenfreier

und kompakter Schichten mit den gewünschten elektrischen und mechanischen Eigenschaften über den gesamten Bereich der hergestellten Schichten bedarf noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

4.4 Refraktärmetallabscheidung

Titan und Vanadium. Es ist gelungen, deutliche Fortschritte zur Titan- und Vanadiumabscheidung zu erzielen. Dabei wurden detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der elektrochemischen Grenzfläche erhalten. Die abgedruckten Schichten enthalten aber noch zu wenig metallisches Titan oder Vanadium. Es wurden interessanterweise stattdessen Hinweise auf Vanadium-Carbidbildung (Abb. 4a) gefunden. Das Zusetzen eines Additivs (GaCl₃) führte zwar nicht zu der gewünschten Abscheidung von Titan, aber offenbar wurde eine Titan-Gallium-Legierung (Abb. 4b) gebildet.

Tantal. Für die Tantalabscheidung wurden verschiedene Tantalhalogenide in BMP TFSI und BMP OTf untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen mit Zugabe von Lithiumfluorid durchgeführt. Eine Temperatur von 100°C und eine Präkursorkonzentration von 0,25 M führten zu den besten Abscheideergebnissen hinsichtlich Schichtdicke, Abscheiderate und Haftfestigkeit. Mit den Präkursoren TaF₅ und TaBr₅ konnten aus BMP TFSI kompakte und mit TaBr₅ weitgehend rissfreie Schichten

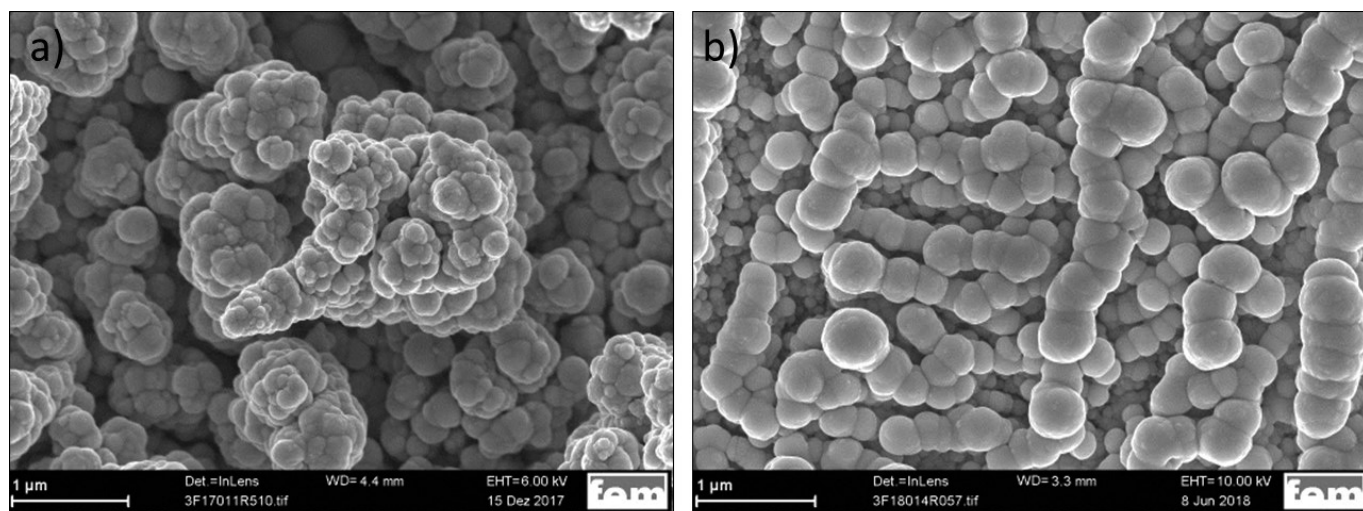


Abb. 3. Mittels Pulsstromabscheidung aus PdCl₂/Cholinchlorid/Harnstoff-Elektrolyten abgeschiedene Legierungsschichten aus a) Pd-Ag und b) Pd-Pt-Ag. Pulsstromdichte: 0,2 mA cm⁻²; Abscheidedauer: 30 min; Substrat-Rotationsrate: 800 rpm; Elektrolyttemperatur: 70°C (Abb.: Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, R. Böck, M. Manolova).

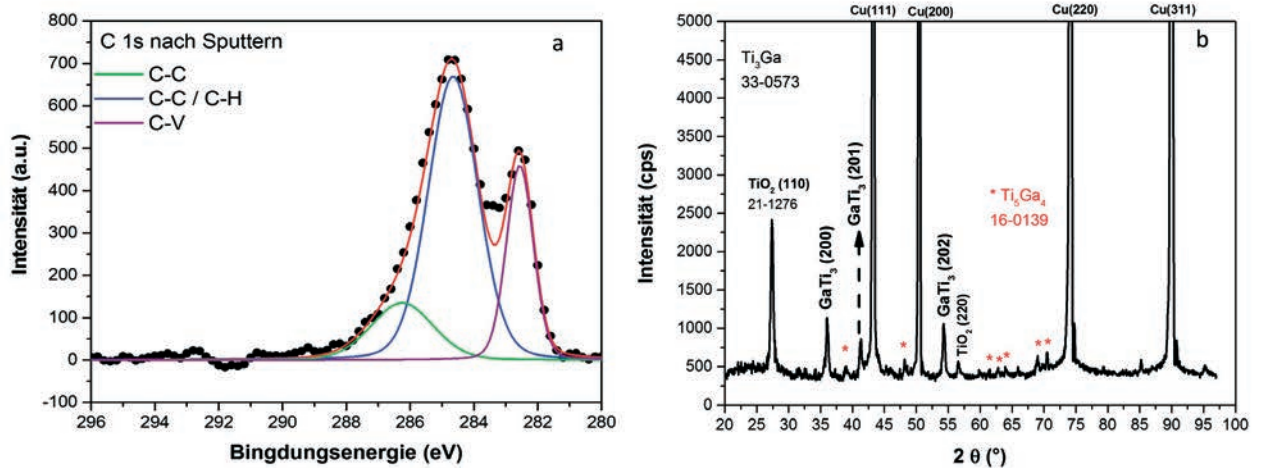


Abb. 4. a) XPS-Detailspektren des C1s-Orbitals eines elektrochemisch abgeschiedenen Vanadiumschicht. b) XRD-Diffraktogramm einer elektrochemisch abgeschiedenen Titan-Galliumschicht. (Abb.: Technische Universität Clausthal, Q. Wu)

abgeschieden werden. Durch die Zugabe von Lithiumfluorid wurde die Ebenheit der Schichtstruktur noch weiter verbessert (Abb. 5).

Trotz der verbesserten Schichtmorphologie und Haftfestigkeit durch Lithiumfluorid-Zugabe enthalten die Schichten noch einen hohen Fremdelementgehalt, der sich negativ auf ihre Korrosions- und Abriebfestigkeit auswirkt. Diese werden bei der Abscheidung aufgrund der Zersetzung des TFSI-Anions mit eingebaut. Durch eine gezielte Synthese von IF-Kationen mit Polyethylenketten, die im Elektrolyten das IF-Anion vom Präkursor verdrängen, soll die Schichtreinheit weiter verbessert werden.

Niob. Die Niobabscheidung wird aus unterschiedlichen Elektrolyten, bei verschiedenen Temperaturen und in Gegenwart verschiedener Additive untersucht. An der TU München wurde für die Reduktion von NbCl₅ in IF mit TFSI Anion bei Raumtemperatur mittels EQCM ge-

zeigt, dass sich mit der schrittweisen Reduktion des Nb(V)-Präkursors offenbar die Elektrolytviskosität dramatisch erhöht, was auf die Bildung vielkerniger, quasi-polymerer Metall-Ligandkomplexe hindeutet. Eine Abscheidung wurde nicht beobachtet. An der TU Ilmenau zeigte bei Untersuchungen mit verschiedenen Niob-Präkursoren ein NbCl₅ Präkursor in einer triflatbasierten IF bei einer Konzentration von 0,25 M und einer Temperatur von 100°C das beste Abscheideergebnis [34]. Zur Verbesserung der Schichtqualität wurde die Abscheidung unter Zugabe verschiedener Additive untersucht. Diese sollen einerseits gezielt die Grenzfläche Elektrode/ Elektrolyt beeinflussen und andererseits die Bindungen der Niob-Spezies zu anderen Elementen schwächen. OH-Gruppen sollen die stark elektronegativen Elemente (Fluor, Sauerstoff, Stickstoff & Chlor), welche möglicherweise auch Bindungspartner der Niob-Spezies sind, durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen einfangen. Insbesondere das Additiv

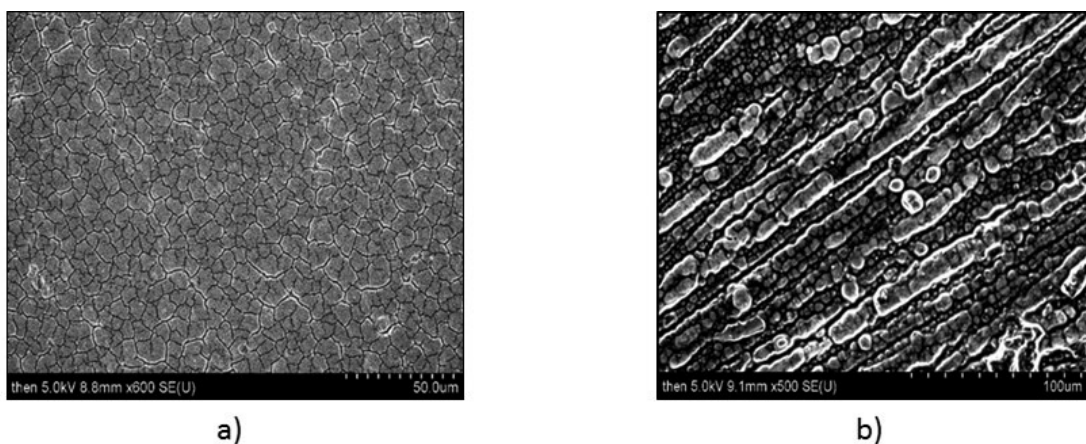


Abb. 5. REM-Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses von Lithiumfluorid auf die Morphologie der Tantalenschichten, abgeschieden aus, a) TaF₅ + 0,25 M LiF in BMP TFSI @ -2,5 V vs. Fc/Fc⁺, b) TaBr₅ + 0,25 M LiF in BMP TFSI @ -2,1 V vs. Fc/Fc⁺ bei 100°C für 30 min an Kupfer (Abb.: Technische Universität Ilmenau, A. Endrikat, T. Engemann, A. Ispas, R. Peipmann, S. Ivanov, A. Bund)

BMP Cl zeigte einen positiven Effekt auf die Stromdichte. An der TU Clausthal wurde Niob elektrochemisch aus BMP OTf und NbF_5 unter Zugabe von Lithiumtriflat (LiOTf) als Additiv auf Kupfer abgeschieden. Dabei stellt die Konzentration an LiOTf den zentralen Einflussfaktor dar, der sich auf die Entstehung und Qualität der hergestellten Schichten auswirkt. Zusätzlich kann über eine Temperaturerhöhung (bis etwa 150°C) Einfluss auf die Morphologie und chemische Zusammensetzung genommen werden. Schichten, die aus $0,25\text{ M NbF}_5$ und 1 M LiOTf in BMP OTf bei 100°C auf Kupfer abgeschieden wurden, weisen dabei die in Abb. 6a gezeigte Struktur auf. Die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigt die Anwesenheit von metallischem, kristallinem Niob, welches zusammen mit Lithiumfluorid in den Schichten vorliegt (Abb. 6b, Abb. 6c). Zusätzlich kann die Entstehung von Niobcarbid, möglicherweise aus Zersetzungsprodukten der IF, gezeigt werden.

Molybdän- und Wolfram-Legierungen. Die Abscheidungen von Wolfram und Molybdänlegierungen für den späteren Einsatz als Kontaktmaterialien, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit ebenso hoher Abbrandfestigkeit kombinieren und sich somit für einen Einsatz in elektromobilen Anwendungen qualifizieren, wurden an der TU Chemnitz erfolgreich durchgeführt. Es wurden Silber-Legierungen durch die Untersuchung der Mischungsverhältnisse des Grundelektrolyten (EMImCl-AlCl_3) und der Abstimmung der Stromführung auf ausgewählte Pulsstromregime dargestellt. Es ist dabei gelungen, Ag-W-Legierungen mit W-Massenanteilen von 20–30% und $0,5\ \mu\text{m}$ Schichtdicke sowie Basislegierungen mit 70% W und $0,2\ \mu\text{m}$ abzuscheiden. Eine gestufte (gepulste) Stromführung erlaubt, für Kontaktmaterialien relevante Schichten zu erzeugen, welche eine konstante Wachstumsrate zeigen. Ag-Mo-Legierungen konnten mit Mo-Massenanteilen von 30% und $1\ \mu\text{m}$ sowie 50% Mo und $0,1\ \mu\text{m}$ dargestellt werden. Auch hier zeigt sich der Trend

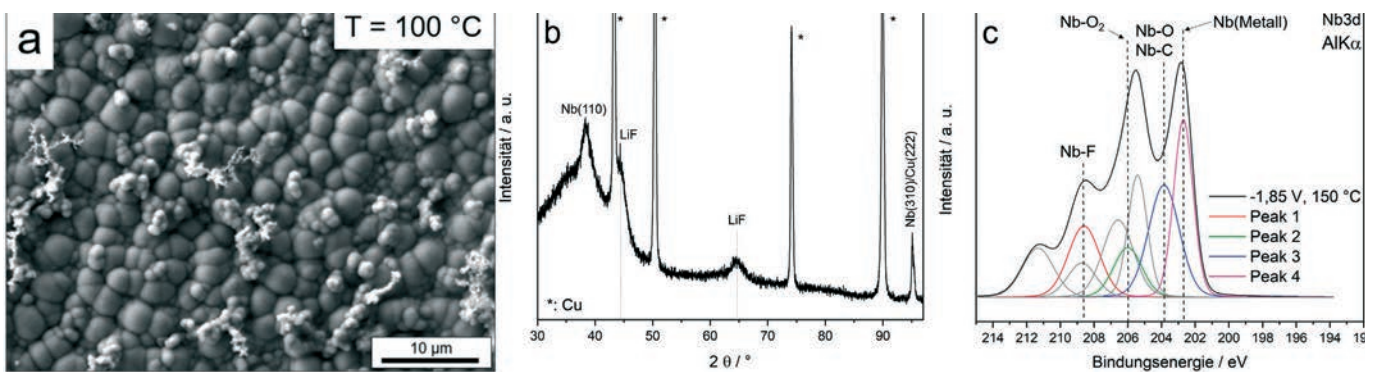


Abb. 6. Elektrochemische Abscheidung von Niob aus $0,25\text{ M NbF}_5$ und 1 M LiOTf in BMP OTf bei 100°C ; a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, b) Röntgendiffraktogramm, c) Niob 3d Spektrum der röntgenphotoelektronenspektroskopischen Messung. (Abb.: Technische Universität Clausthal, N. Behrens)

Tantal-Legierungsschichten. Für die Abscheidung von Tantal-Legierungen an der TU-Ilmenau wurden die Systeme Tantal-Niob und Tantal-Titan ausgewählt. Hierzu wurde zunächst ein Screening verschiedener Kombinationen von Halogenidpräkursoren in den IF BMP TFSI und BMP OTf durchgeführt. Dabei wurden auch Kombinationen getestet, bei denen die Abscheidung der reinen Metalle nicht oder nur teilweise funktionierte (induzierte Co-Abscheidung). Die Resultate zeigten, dass aus beiden IF mit der Präkursorenkombination $\text{TaBr}_5 + \text{TiBr}_4$ Tantal-Titan-Schichten abgeschieden werden können. Tantal-Niob-Legierungsschichten konnten aus den bisher untersuchten Systemen nicht abgeschieden werden. Als wichtigste Kriterien für die erfolgreiche Legierungsabscheidung konnten die Abscheidbarkeit der Einzelmetalle in der IF und die Gleichartigkeit des Anions der beiden Präkursoren identifiziert werden.

zur Basislegierung, da durch die gestufte Stromführung eine konstante Schichtwachstumsrate mit gleichzeitig hohem Anteil an Refraktärmetall möglich wird. Die Abscheidungen erfolgten im Labormaßstab außerhalb der Handschuhbox im Inertgas-Gegenstrom. Dies stellt einen ersten wesentlichen Schritt in Richtung einer industriellen Anwendbarkeit ionischer Flüssigkeiten dar.

5. Ausblick

Es verbleiben noch einige Aspekte auf dem Weg zur technologischen Anwendung der elektrochemischen Abscheidung aus IF zu klären: Bei den Refraktärmetallen sind weitere grundlegende Arbeiten erforderlich, um zu reinen Metallschichten mit technisch relevanten Schichtdicken zu gelangen, bevor die Überführung in einen kompletten galvanotechnischen Prozess erfolgen kann. Edelmetalle und Edelmetalllegierungen lassen sich bereits gut abscheiden, aber die Homogenität und

das Gefüge der Schichten müssen weiter verbessert werden. Bei der Aluminiumabscheidung besteht der nächste Schritt in dem Aufbau der kompletten galvanotechnischen Prozesskette und Etablierung eines wirtschaftlichen Prozesses. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können dann die entsprechende Hochskalierung der Edelmetallabscheidung und der Refraktärmetallabscheidung erleichtern.

Quellenverzeichnis:

- H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2011).
- F. Endres, D. MacFarlane, and A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- A. Elbourne, S. McDonald, K. Voichovsky, F. Endres, G. G. Warr, and R. Atkin, *ACS Nano*, **9**, 7608 (2015).
- N. Borisenko, R. Atkin, A. Lahiri, S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 284111 (2014).
- R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, and B. Roling, *J. Mol. Liq.*, **192**, 44 (2014).
- F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes, and R. Atkin, *Faraday Discuss.*, **154**, 221 (2012).
- C. L. Hussey, T. B. Scheffler, J. S. Wilkes, and A. A. Fannin, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1389 (1986).
- J. Tang, and K. Azumi, *Electrochim. Acta*, **56**, 1130 (2011).
- D. Pradhan, and R. G. Reddy, *Metall. Mater. Trans. B*, **43**, 519 (2012).
- G. R. Stafford, T. Tsuda, and C. L. Hussey, *ECS Trans.*, **64** (4), 535 (2014).
- I. W. Sun, and C. L. Hussey, *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 325 (1989).
- F.-Y. Su, J.-F. Huang, and I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C811 (2004).
- G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, and T. Lampke, *Transactions of the IMF*, **91** (3), 133 (2013).
- S. Shrestha, E. Gjoka, and E. J. Biddinger, *ECS Trans.*, **64** (4), 267 (2014).
- Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- S. Shrestha, and E. J. Biddinger, *Electrochim. Acta*, **174**, 254 (2015).
- C.-C. Tai, F.-Y. Su, and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 5504 (2005).
- L.-H. Jou, J.-K. Chang, T.-J. Whang, and I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D443 (2010).
- S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2333 (2005).
- S. Zein El Abedin, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **7**, 941 (2005).
- T. Carstens, A. Ispas, N. Borisenko, R. Atkin, A. Bund, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **197**, 374 (2015).
- S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, and F. Endres, *ECS Trans.*, **50** (11), 229 (2013).
- P. Giridhar, S. Zein El Abedin, A. Bund, A. Ispas, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **129**, 312 (2014).
- A. Vacca, M. Mascia, L. Mais, S. Rizzardini, F. Delogu, and S. Palmas, *Electrocatalysis*, **5**, 16 (2014).
- F. Endres, S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, E. M. Moustafa, N. Borissenko, W. E. Price, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, P. J. Newman, and A. Bund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2189 (2008).
- F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1724 (2010).
- N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, and F. Endres, *Faraday Discuss.*, **206**, 459 (2018).
- Q. Wu, G. Pulletikurthi, T. Carstens, and F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D223 (2018).
- E. B. Flint, and K. S. Suslick, *Science*, **253**, 1397 (1991).
- J. D. Oxley, T. Prozorov, and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11138 (2003).
- C. Costa, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, I. Bisel, P. Moisy, and J.-M. Lévêque, *Ultrasonics*, **50**, 323 (2010).
- E. Berretti, A. Giaccherini, S. Martinuzzi, M. Innocenti, T. Schubert, F. Stiemke, and S. Caporali, *Materials*, **9**, 719 (2016).
- L. Seidl, L. Asen, G. Yesilbas, P. Fischer, F. Kühn, and O. Schneider, *ECS Trans.*, **86** (14), 3 (2018).
- A. Endrikat, N. Borisenko, A. Ispas, R. Peipmann, F. Endres, A. Bund, *Electrochim. Acta* **321**, 134600 (2019).

ReKoPP - REACH-konformer Korrosionsschutz durch Pulse-Plating

Autor:

Wolfgang Paatsch¹

¹ Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., Hilden

Zusammenfassung

Auf Basis thermodynamischer und kinetischer Betrachtungen wurden ternäre Zink/Eisen/X Elektrolyte unter anderem mit X = Cr, Mo erforscht und in einer im Vorhaben konzipierten robotergestützten Versuchsanordnung (LaboRob) prozesstechnisch optimiert. Dabei erfolgte die Abscheidung im Pulse-Plating-Verfahren. Die Korrelation zwischen den Abscheidebedingungen und den Schichteigenschaften wurde phänomenologisch unter Verwendung von Kennfeldern ermittelt, insbesondere im Hinblick auf das Korrosionsverhalten. Die Erprobung der Abscheidung für Gestell- und Trommelware in Galvanikbetrieben verlief erfolgreich.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Numerisch automatisiertes Design von Elektrolyten.
- Modellbasierte, statistische Versuchsplanung und Auswertung.
- Vollautomatische, robotergestützte Versuchsführung.
- Korrelation zwischen Prozessführung und Schichteigenschaften unter Nutzung von neuronalen Netzen und Kennfeldern.

1. Einleitung

Zunehmend beeinflusst die Gesetzgebung wie etwa durch die Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) die Entwicklung der Galvanotechnik. So werden beispielsweise die Elemente Nickel und Kobalt als Kontaktallergene und damit auch die bewährten Zink-Nickel-Legierungen zukünftig für den Korrosionsschutz möglicherweise nicht mehr zur Verfügung stehen. Eine attraktive Alternative besteht in der Entwicklung bisher wenig erforschter ternärer Zink-Basislegierungen.

2. Ausgangssituation

Für den Korrosionsschutz hochfester Stähle eignen sich besonders Zinkbeschichtungen, die mit einem galvanischen Verfahren aufgebracht werden. Üblich und als Stand der Technik anzusehen ist eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch das gleichzeitige Abscheiden einer zweiten Legierungskomponente, in den meisten Fällen Nickel. Nach der elektrochemischen Beschichtung erfolgt üblicherweise noch eine Passivierung mit einer Deckschicht, um die erforderliche Korrosionsbeständigkeit zu erreichen. Der Nickelanteil in der

Beschichtung stellt aber für den Menschen und die Umwelt eine Gefährdung dar. In absehbarer Zeit könnten aufgrund der REACH-Verordnung der Einsatz von Nickel beziehungsweise für die Galvanotechnik relevanten Nickel-Verbindungen genehmigungspflichtig werden [1]. Mittelfristig besteht daher die Notwendigkeit, einen adäquaten Ersatz zu entwickeln.

3. Motivation und Ziele

Die Zielsetzung des Vorhabens besteht in der Erforschung eines nickelfreien Elektrolyten zur galvanischen Beschichtung insbesondere hochfester Stahlbauteile mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz-Eigenschaften sowie definierten mechanischen Schichteigenschaften. Dabei soll durch Reduzierung der im Elektrolyten verwendeten Additive eine Steigerung der Prozessstabilität bzw. Reduzierung der Aufwendungen zur Badpflege erreicht werden. Daneben wird eine Reduzierung der Aufwendungen zur Aufbereitung des Abwassers durch die reduzierte Konzentration der Additive und Verkürzung des Beschichtungsprozesses durch Wegfall der Passivierung angestrebt. Letzteres kann im Fall einer geeigneten ternären Legierung durch eine nachgeschaltete Oxidation und damit Stabilisierung der Passivschicht erfolgen.

Eine weitere Zielsetzung im Vorhaben besteht darin, die bisher überwiegend empirisch orientierten Untersuchungen (Versuch und Irrtum) zur Elektrolytentwicklung durch eine phänomenologische Modellbildung zu systematisieren. In diese Modellbildung werden chemische und physikalische Modelle eingebunden. Eine Simulation auf der Basis derartiger Modelle erlaubt eine effektive, ressourcenschonende Erforschung von Elektrolytsystemen. Zur Erreichung des Forschungszieles wird ein Verfahren zur Prozessführung mit einem Strom-/Zeitregime (Pulse-Plating) eingesetzt und dessen Einfluss auf die Schichtcharakteristik beschrieben. Für die Untersuchung und Ermittlung des Optimums im Zusammenwirken von Elektrolytzusammensetzung und Schichtverhalten unter Belastungen werden Kennfeldmethoden eingesetzt. Für die Systematisierung und Automatisierung der Arbeitsabläufe ist eine innovative Labortechnik (LaboRob) als Demonstrationsanlage aufzubauen, bei der ein Robotersystem die erforderlichen Experimente reproduzierbar und effizient durchführt.

Dazu soll eine bestehende Labor-Galvanikanlage entsprechend ausgebaut werden

3.1. Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

- Entwicklung eines umweltverträglichen Elektrolyt-systems zur Abscheidung einer ternären Zink-Basis-legierung zum Korrosionsschutz
- Robotergestützte Versuchsführung und Versuchsauswertung unter Anwendung neuronaler Netze und Kennfelder
- Maßstabsvergrößerung des Herstellungsverfahrens (Scale-Up) unter Berücksichtigung der Parameterempfindlichkeit

3.2. Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Im Teilprojekt der **Technischen Universität Chemnitz** wird die methodische Vorgehensweise zur Erforschung von neuen Elektrolytformulierungen entwickelt. Zudem wird die vollautomatische Demonstratoranlage (LaboRob) ausgebaut. Damit wird die Erforschung der Zink-Eisen-X Legierung im Labormaßstab umgesetzt. Prozessbegleitend werden Elektrolytanalysen und orientierende Schichtuntersuchungen durchgeführt. Der Zusammenhang von Prozessgrößen wie Stromdichte, Elektrolyttemperatur sowie Zusammensetzung des Elektrolyten auf die sich bildenden Schichteigenschaften wird unter Nutzung von phänomenologischen Modellen und Kennfeldern ganzheitlich erfasst.

Die Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Firma **COVENTYA**, als Hersteller von chemischen Zubereitungen für galvanische Beschichtungen, erforscht die Laborlösung des Zink-Eisen-X Elektrolyten zu einem gebrauchsfertigen Ansatz zum Einsatz in der Industrie. Dort werden die notwendigen Forschungs- und Entwicklungsabläufe bezüglich der unverzichtbaren Additive sowie der Badanalytik durchgeführt. Eine Bereitstellung der benötigten Chemikalienmengen für das Technikum erfolgt ebenfalls durch die Firma **COVENTYA**.

Die Firma **KleRo** als Spezialist der Roboterautomation wird eine an der **Technischen Universität Chemnitz** vorhandene Kleingalvanikanlage erweitern, mit der zu erforschenden Ausbaustufe für dieses Vorhaben. Durch eine vollautomatische Ausführung der gesamten Handhabungs-, Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesse sowie der erforderlichen Mess- und Steuerungsroutinen werden subjektive Einflussgrößen durch den Menschen ausgeschaltet und es kommt zu objektiven Erkenntnissen am Ende der Prozesskette. Auch der nach definierten Rezepturen und Chemikalien zu erstellende Elektrolyt soll in der Anlage automatisch überwacht und gepflegt werden. Von besonderer Bedeutung für die reproduzierbare Gestaltung des Prozesses ist die Online-Erfassung der messbaren Parameter. Die so gewonnenen Daten werden gemeinsam mit den

direkt im Anschluss bestimmten Schichtcharakteristika zur Bildung der phänomenologischen Modelle korreliert. Für eine rationelle Arbeitsweise ist die gleichzeitige Bearbeitung mehrerer Beschichtungsexperimente erforderlich. Ein dafür geeignetes Planungsverfahren ist in die Anlage zu integrieren.

Um eine an den Prozess und die geometrischen Randbedingungen angepasste Pulsstromversorgung zu gewährleisten, werden bei der Firma **plating electronic** Forschungsaufgaben zur Skalierung und Gestaltung von Stromquellen durchgeführt. Die entstehenden Pulsstromquellen werden überstellt und in die Beschichtungsanlage integriert.

Die Lohnbeschichter-Firma **Gazima** sowie die Firma **B+T Oberflächentechnik** erproben die Anwendbarkeit der Legierungsschichten in der Praxis. Die Firma **Gazima** ist spezialisiert auf die Verzinkung von Gestellware und wird die Erforschung des neuen Elektrolyten in dieser Richtung begleiten. Die Firma **B+T Oberflächentechnik** ist spezialisiert auf die Verzinkung von Massenteilen im Trommelverfahren und wird eine Umsetzung in diesem Segment begleiten.

4. Ergebnisse

Im Rahmen des numerischen, automatisierten Designs von Elektrolyten wurden zunächst die Komplexbildungskonstanten für ausgewählte Komplexe und die Spezies der vorgesehenen ternären Legierungen ermittelt und durch polarographische Versuche verifiziert. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung wurde die Zahl der freien Ladungsträger berechnet und somit in Abhängigkeit vom pH-Wert ein Arbeitsfenster für die Abscheidung und die insbesondere für Pulse Plating entscheidenden Grenzströme definiert. Abb. 1 zeigt beispielhaft die Verhältnisse für das System Ni/ Pyrophosphat.

Für die zur Abscheidung notwendigen kinetischen Daten wurden für die einzelnen Spezies die Diffusionskoeffizienten und die zeitlichen Rückbildungsraten der

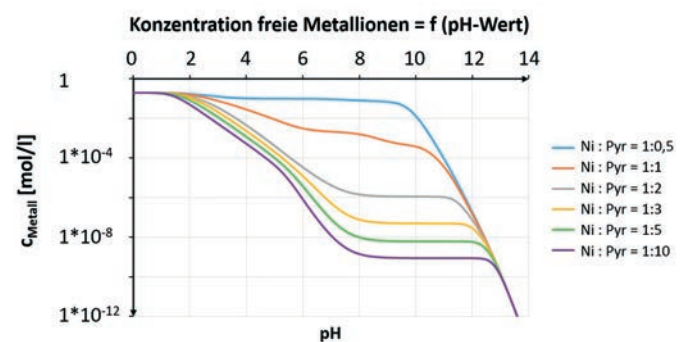


Abb. 1. Freie Ladungsträger als Funktion des pH-Wertes für das System Nickel/ Pyrophosphat (Diagramm M. Müller, TU Chemnitz)

Komplexe ermittelt. Hieraus lassen sich realistische Werte für die Pulse Plating Parameter (Strompuls, Pause und Lastwechsel) abschätzen.

Additive beeinflussen die Abscheidungskinetik und wirken sich durch Änderung der Mikrostruktur bzw. Schichtmorphologie auf den Glanzgrad und die Korrosionseigenschaften der Schichten aus. Marktübliche Additive wurden durch Impedanzmessungen bezüglich der Doppelschichtkapazität (Adsorptionsverhalten), des Polarisationswiderstandes und der Auswirkung auf den Glanzgrad sowie Korrosionsverhalten der abgeschiedenen Schichten untersucht. Als Resultat ergab sich eine für weitere Untersuchungen wichtige Klassifizierung der einzelnen Additive und Substanzklassen. Pulse Plating Parameter wurden für definierte mittlere Stromdichten in weiten Grenzen variiert und der Einfluss auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen analytisch untersucht. Eine Optimierung der Versuchsparameter wird in der fertig gestellten robotergestützten Versuchsanlage (Abb. 2) zeitnah erfolgen.

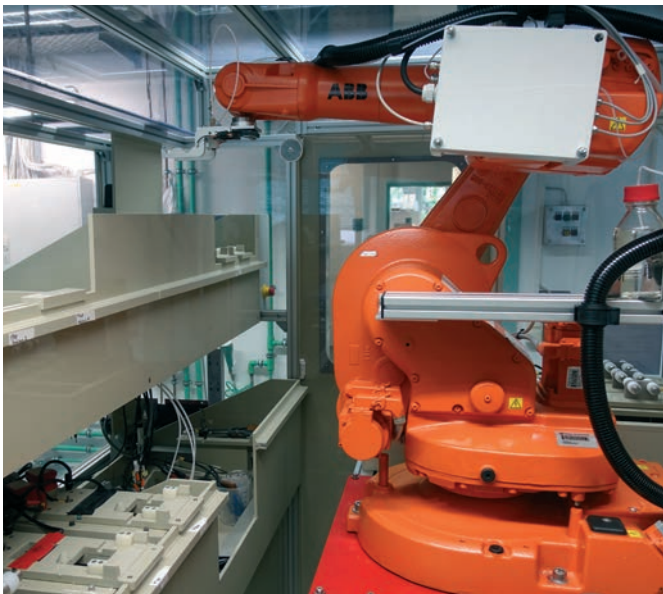


Abb. 2. Robotergestützte Versuchsanlage (Foto: W. Paatsch)

Das Korrosionsverhalten der Legierungsschichten wurde durch Prüfung in einer Klimakammer mit Feuchtlagerung und Trockenzeiten zur Charakterisierung der sich bildenden Passivschichten untersucht. Abb. 3 zeigt für einige Legierungen das Verhalten des Deckschichtwiderstandes – ein Maß für die Stabilität der Deckschicht – in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Die Legierungen zeigen ein deutlich besseres Verhalten gegenüber Zink-Schichten mit relativ geringen Unterschieden untereinander.

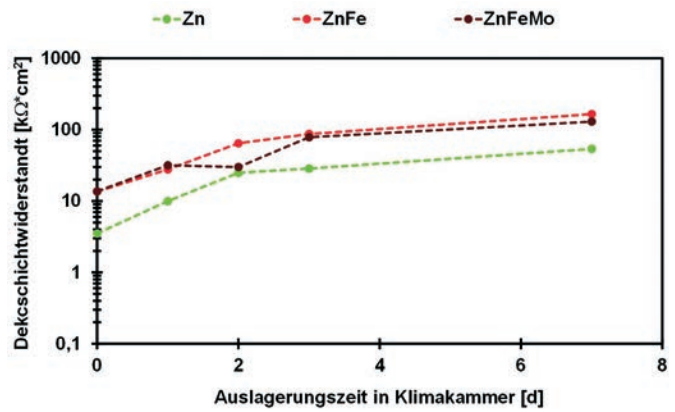


Abb. 3. Stabilität der Passivschicht (ohne Passivierung und nachfolgende Oxidation) für verschiedene Legierungen bei kombinierter Feucht- und Trockenauslagerung (Diagramm M. Babutzka, BAM)

Im Rahmen des Upscalings wurden verschiedene ternäre Elektrolytansätze im Technikum der Firma Gazima (Gestellware) sowie der Firma B+T (Trommelware) mit unterschiedlichen Pulssequenzen auf verschiedenen geformten Beschlagteilen aus Stahl sowie auf M6 Flansch-Schrauben abgeschieden. Als Ergebnis wurden fest haftende Schichten mit technischem Glanz und guter Metallverteilung sowie einem Gehalt der dritten Legierungskomponente von unter einem Prozent erzielt. Dies entspricht nach Literatur [2] einem Wert, der für die Stabilisierung von entsprechenden Passivschichten erforderlich und ausreichend ist.

Entsprechend der schematischen Darstellung in Abb. 4 wurden nach einer statistischen Versuchsplanung (Design of Experiment-DoE) die Versuche mit der im Vorhaben weiter entwickelten robotergestützten Versuchsanlage (LaboRob) durchgeführt. Die Relation zwischen Elektrolytzusammensetzung/Prozesssteuerung und Schichteigenschaften wurde über neuronale Netze in Form von Kennfeldern dargestellt [3].

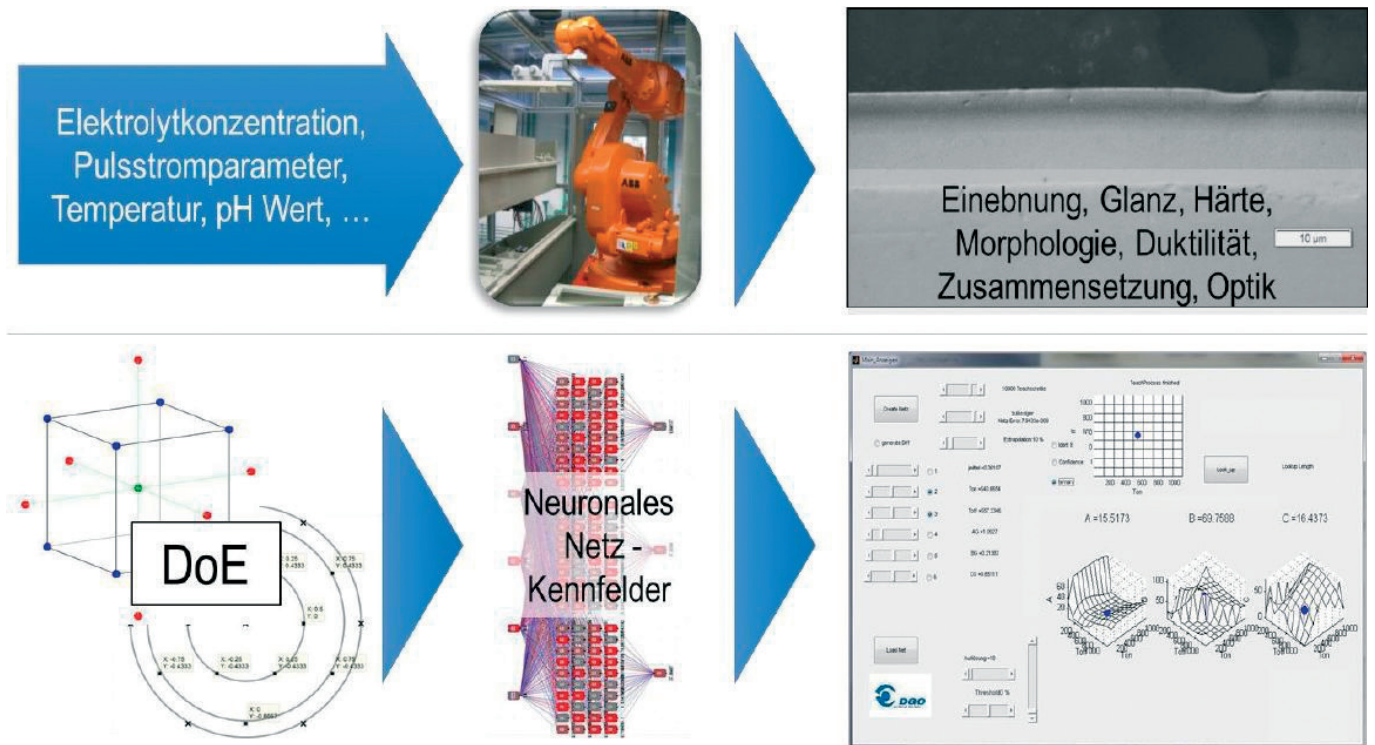


Abb. 4. Ablaufplan der Erforschung von Elektrolytformulierungen zur vollautomatischen Durchführung der Experimente sowie Charakterisierung der Schichteigenschaften (Schema G. Mollath)

5. Ausblick

Es ist zu erwarten, dass die entwickelte Methode zur zielgerichteten Elektrolytentwicklung und der roboterassistierten Versuchsführung sowie IT-gestützten Auswertung einen deutlichen Einfluss auf die galvanotechnische Industrie ausüben wird.

Quellenverzeichnis

- [1] 1907/2006/EG Anhang XIV
- [2] Paatsch, W.; Kautek, W.; Jüttner, K.; Lorenz, W.-J.: Metalloberfläche 43 (1989) S.355
- [3] Paatsch, W.; Mollath, G.: Galvanotechnik 111 (2010) S.1250

SwitchECM - Ressourceneffiziente Endbearbeitung durch elektrochemisches Abtragen mit prozesszustandsabhängiger Kathodenbestromung

Autoren:

Robin Schulze¹, Jens Lämmel¹, Oliver Kröning², Hans-Peter Schulze², Mathias Herzig², Wolfram Scharff³, Jürgen Schiller³, Swen Marke³, Rigo Geithe⁴, Robert Gröttschel⁵, Stephan Ehrlich⁵, Stanley Reißig⁵, Matthias Hackert-Oschätzchen⁶, André Martin⁶, Tom Petzold⁶, Andreas Schubert⁶

¹ SITEC Industrietechnologie GmbH, Chemnitz

² Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH, Magdeburg

³ IfU Diagnostic Systems GmbH, Lichtenau

⁴ Porzellanmanufaktur Reichenbach GmbH, Reichenbach

⁵ BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG, Frankenberg

⁶ Technische Universität Chemnitz, Chemnitz

Zusammenfassung

Die Fertigung von Bauteilen mit komplexen innenliegenden Formkonturen für z.B. Automobilbau, Luftfahrt- oder Medizintechnik stellt eine erhebliche technische Herausforderung dar. Derartige Bauteile werden derzeit in zeitlich und mitunter räumlich voneinander getrennten Fertigungsstufen hergestellt. Durch die einzelnen Fertigungsstufen erhöhen sich Form- und Lagefehler, die zu einem zusätzlichen Aufwand in der Qualitätssicherung führen. Mit Hilfe der im Rahmen des Projekts SwitchECM angestrebten Technologie wird es möglich sein, die Fertigung komplexer Bauteile in einer Aufspannung durchzuführen und gleichzeitig die Präzision an die jeweilige Bearbeitungsaufgabe anzupassen.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entwicklung und Einsatz prozesszustandsabhängig bestromter Kathoden zur elektrochemischen Metallbearbeitung von mindestens zwei getrennten Werkstückkonturen in einem Arbeitsschritt.
- Kathodenkonzipierung und -auslegung als Metall-Keramik-Verbund mit elektrisch getrennten Funktionsflächen.
- Entwicklung und Realisierung einer flexiblen Prozessenergiequelle.
- Umsetzung eines Mess- und Sensorsystems zur Prozessregelung und -steuerung.
- Prototypische Umsetzung eines SwitchECM-Vorrichtungskonzeptes.

1. Einleitung

Die Fertigung komplexer Bauteile durch elektrochemisches Abtragen stellt eine erhebliche Herausforderung dar, da solche Bauteile zumeist sowohl in zeitlich als auch räumlich voneinander getrennten Fertigungsstufen hergestellt werden. Die daraus resultierenden Form- und Lagefehler führen zu zusätzlichem Aufwand in der

Qualitätssicherung. Mit Hilfe der SwitchECM-Technologie soll die Fertigung voneinander abweichender Abtragergebnisse in einer einzigen Aufspannung ermöglicht werden, um solche Einschränkungen zu reduzieren und gleichzeitig die Präzision an die jeweilige Bearbeitungsaufgabe anzupassen.

2. Ausgangssituation

Beim elektrochemischen Abtragen (Electrochemical Machining – ECM) werden elektrisch leitfähige, metallische Werkstoffe unter Einwirkung eines elektrischen Stromes und einer Elektrolytlösung anodisch aufgelöst. In der Regel werden pH-neutrale wässrige Salzlösungen aus NaNO_3 als Elektrolyt verwendet. Der Abtrag an der Anode wird quantitativ durch die Umkehrung des Faradayschen Gesetzes der Elektrolyse beschrieben. In Analogie zum Wirkungsgrad bei energetischen Phänomenen wird beim ECM die Stromausbeute als Quotient aus effektivem und spezifischem Masseabtrag definiert.

Die wesentlichen Vorteile des elektrochemischen Abtragens liegen in der Bearbeitung von metallischen Werkstoffen unabhängig von deren mechanischen Eigenschaften wie Härte, Festigkeit und Zähigkeit. Zudem resultieren aus dem elektrochemischen Abtrag weder mechanische noch thermische Beeinflussungen der Werkstückoberfläche. Die Bearbeitung verursacht keinen prozessbedingten Verschleiß der Werkzeugkathode und die bearbeiteten Werkstücke sind frei von Mikrorissen und Graten. Ein weiterer Vorteil besteht in der Parallelisierbarkeit des Verfahrens. [1- 4]

Das elektrochemische Abtragen wird in verschiedenen Bereichen z. B. des Fahrzeugbaus, der Luft- und Raumfahrt, der Schifffahrtstechnik sowie der Medizintechnik angewendet. Derzeitig wird die Endbearbeitung innenliegender Formkonturen durch mehrstufige Fertigungsverfahren realisiert. Die Basis eines alternativen Fertigungsverfahrens, das im Rahmen des Projektes

qualifiziert werden soll, stellt das elektrochemische Abtragen dar.

3. Motivation und Ziele

Das Verfahren ECM zur Herstellung von Geometrien mit höchsten Präzisionsanforderungen kann prinzipiell zur ortsabhängigen Bearbeitung mit unterschiedlichen Prozessparametern in einem Arbeitsschritt appliziert werden. Hierbei müssen einzelne Kathoden prozesszustandsabhängig bestromt werden. Durch Einsparung der Zwischenschritte beim Wechsel des Werkzeugs bzw. der Fertigungsanlage wird so eine Reduzierung des Verbrauchs der Ressourcen elektrische Energie, Arbeitszeit und Werkzeugmaterial erzielt.

Ziel des Verbundprojektes ist die Erforschung einer Technologie, die es ermöglicht, Werkstücke durch Verwendung prozesszustandsabhängig bestromter Kathoden elektrochemisch abzutragen. Dies ermöglicht, mindestens zwei getrennte Geometrielemente eines Bauteils in einem Arbeitsschritt zu bearbeiten. Gleichzeitig wird die Präzision an die jeweilige Bearbeitungsaufgabe angepasst.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Im Ergebnis des Projektes entsteht eine innovative Fertigungstechnologie, welche sowohl einen reduzierten Ressourcenverbrauch sowie eine damit einhergehende Effizienzsteigerung gegenüber herkömmlichen Bearbeitungsvarianten durch die Einsparung von Prozessschritten zur Herstellung komplexer Geometrien aufweist. Die SwitchECM-Technologie kann somit weitere Anwendungsfelder erreichen und unterstreicht die Rolle des Standorts Deutschland als führenden Anbieter für EC-Technologien. Die gesellschaftliche Relevanz liegt vor allem in der Sicherung bzw. der Schaffung von Arbeitsplätzen im Bereich der EC-Technologien bzw. den Branchen, in denen diese zur Anwendung kommt.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Das Forschungsprojekt SwitchECM zielt auf die Erforschung einer Technologie zur elektrochemischen Metallbearbeitung mit prozesszustandsabhängiger Kathodenbestromung ab. Neben der Konzipierung der notwendigen Anlagenperipherie steht die Prozesssteuerung im Fokus. Das Kathodensystem besteht aus mindestens zwei voneinander isolierten Kathoden, welche in Abhängigkeit des aktuellen Prozesszustandes einzeln bestromt werden.

Für die Konzeptionierung des Kathodensystems ist zunächst die Untersuchung von geeigneten Isolationswerkstoffen notwendig. Zur Realisierung wird der Partner **Porzellanmanufaktur Reichenbach GmbH** unterschiedliche Keramik-Metall-Materialsysteme hinsichtlich ihrer Eignung auslegen und bewerten. An-

schließend erfolgt die Auslegung des Kathodensystems als Keramik-Metall-Verbund unter der Beachtung der Herstellungsmöglichkeiten und den geometrischen Anforderungen. Das Kathodensystem zur differentiellen Bestromung richtet sich geometrisch nach den Modellgeometrien, die durch die **BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG** abgeleitet werden. Zur Charakterisierung der Verfahrensparameter wird an der **Technischen Universität Chemnitz** ein multiphysikalisches Simulationsmodell erarbeitet. Die Grundlage der Simulation bilden die anhand von Experimenten im Labormaßstab ermittelten Auflösungscharakteristiken des Zielwerkstoffs. Für die prozesszustandsabhängige Kathodenbestromung ist es notwendig, eine geeignete Prozessenergiequelle einzusetzen. Diese wird vom Partner **Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH** realisiert. Als Ergebnis wird die Prozessenergiequelle in der Lage sein, die geometrisch getrennten Kathoden intelligent und differenziert zu bestromen, um die ortsabhängigen Anforderungen an Präzision und Oberflächengüte innerhalb einer Bestromungsphase zu erfüllen. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen der differenzierten Bestromungsphasen gilt es experimentell und simulativ zu charakterisieren. Um den gestellten Anforderungen an Präzision, Oberflächengüte und Toleranz gerecht zu werden, ist es notwendig, die Kathodenbestromung in Abhängigkeit der vorherrschenden Prozesszustände zu steuern. Es besteht daher die Notwendigkeit die Prozesszustände anhand von in-situ ermittelten Prozessparametern zu charakterisieren und mittels der von der **Technischen Universität Chemnitz** umzusetzenden Prozesssteuerung die Prozessenergiequelle den vorherrschenden Prozessparametern anzupassen. Als Teilziel des Forschungsvorhabens wird ein Mess- und Sensorsystem zur Prozessüberwachung vom Partner **IfU Diagnostic Systems GmbH** konzipiert und realisiert. Als Ergebnis wird ein SwitchECM-Technologiedemonstrator vom Verbundpartner und Projektkoordinator **SITEC Industrietechnologie GmbH** umgesetzt und an diesem der technische Nachweis erbracht. Als abschließendes Projektziel wird der Verbundpartner und Endanwender **BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG** anhand wirtschaftlicher und technischer Bewertungsfaktoren ein Konzept zur Großserienverwendung der SwitchECM-Technologie erarbeiten.

4. Ergebnisse

Durch die Porzellanmanufaktur Reichenbach GmbH wurden Experimente zur Ermittlung eines geeigneten Metall-Keramik-Verbundwerkstoffs für die SwitchECM Kathoden durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Kombinationen unter den Aspekten der Homogenität der Oberfläche, Haftung auf dem Substrat, benötigte Brenntemperatur, elektrische Isolation und mechani-

sche Nachbearbeitbarkeit untersucht und bewertet. Die mit den Isolationsmaterialien beschichteten Proben wurden an der Technischen Universität Chemnitz hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften wie Poren, Risse und Homogenität der Materialdurchmischung und bei Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH hinsichtlich der elektrischen Durchschlagfestigkeit vermessen und ausgewertet. Durch die SITEC Industrietechnologie GmbH und BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG wurden parallel dazu Proben mit aktuell gebräuchlichen Beschichtungen wie Epoxidharz und Araldit als Referenzproben hergestellt. Die Untersuchungen zeigten, dass ein Trägermaterial-Keramik-Gemisch die am besten geeignete Variante als Isolationsmaterial für das Kathodensystem darstellt, da dieses Materialgemisch den besten Kompromiss aus geringen Luftporen, guter Nachbearbeitbarkeit, geringer Brenntemperatur sowie ausreichender elektrischer Durchschlagfestigkeit aufweist.

Seitens der BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG wurden für die SwitchECM-Technologie geeignete Anwendungen vor allem im Bereich pneumatischer und hydraulischer Antriebssysteme ermittelt und infrage kommende Modellgeometrien abgeleitet. In Abb. 1 ist die technische Zeichnung des mit dem Projektkonsortium abgestimmten Werkstücks mit den abgeleiteten Modellgeometrien abgebildet.

Das Werkstück beinhaltet zwei Bereiche, die in einer Aufspannung mit unterschiedlichen Zielparametern bearbeitet werden sollen. Zum einen soll eine einzelne, runde Bohrung mit Durchmesser 6 mm entgratet werden und zum anderen sollen zwei Langlöcher mit einer definierten Kantenformgebung bearbeitet werden. Auf Basis der abgestimmten Werkstückgeometrie wurde durch die SITEC Industrietechnologie

GmbH eine Vorrichtung für das SwitchECM-Mehrkathodensystem konzipiert. Hierbei wurden in Zusammenarbeit mit BENSELER Sachsen GmbH & Co. KG und der Technischen Universität Chemnitz relevante Aspekte der Vorrichtung wie Elektrolytführung, Aufbau und Dimensionen der Kathoden sowie Bauteilkontaktierung betrachtet und konzipiert und die dafür benötigte Vorrichtung definiert und konstruiert. [5,6] Als Ergebnis wurde das in Abb. 2 dargestellte Mehrkathodensystem konstruiert.

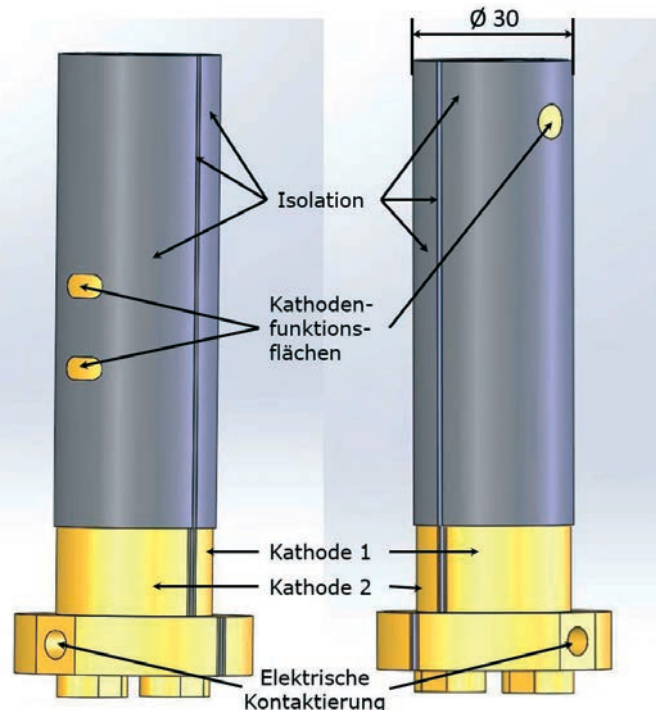


Abb. 2: Konstruktionsdarstellung des Mehrkathodensystems

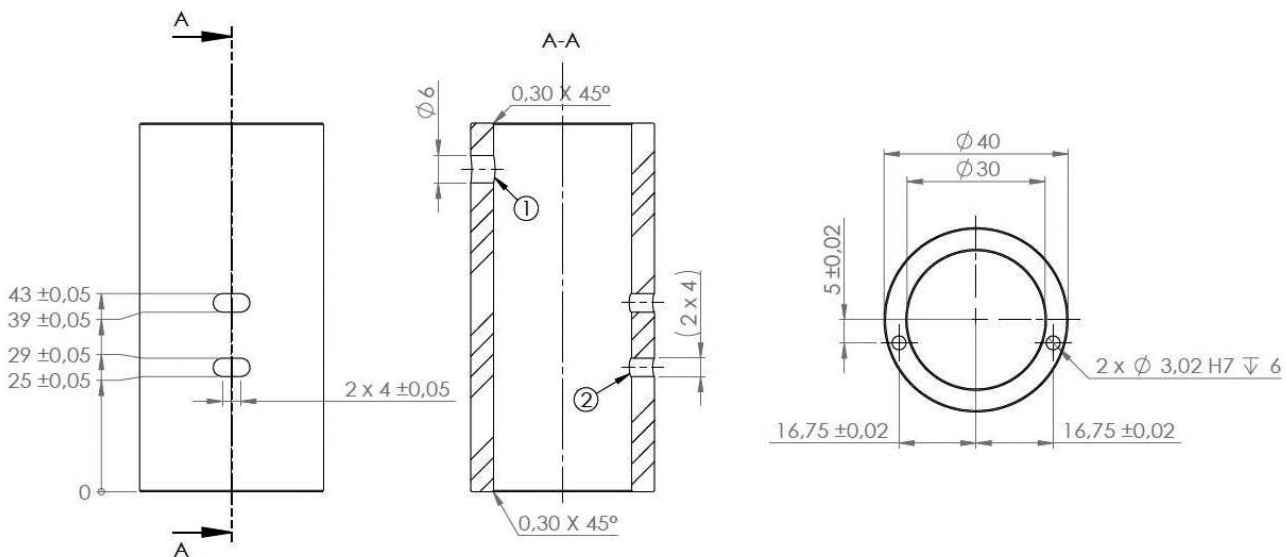


Abb. 1: Technische Zeichnung des mittels der SwitchECM-Technologie mit den zu bearbeitenden Modellgeometrien

Das Mehrkathodensystem besteht aus zwei halbschalenförmigen Kathoden, welche voneinander isoliert sind und eine äußere Isolationsschicht auf der Mantelfläche besitzen. Lediglich die Kathodenfunktionsflächen, die den zu bearbeitenden Bohrungen gegenüberstehen, sind nicht isoliert. Die elektrische Kontaktierung erfolgt im unteren Bereich.

Parallel zu dem Mehrkathodensystem wurden Vorrichtungen konstruiert, mit denen elektrochemische Bearbeitungen durchgeführt werden können. Es wurde eine Vorrichtung für den industriellen Einsatz seitens SITEC Industrietechnologie GmbH und eine für Laboranalysen angepasste Vorrichtung seitens Technische Universität Chemnitz konstruiert.

zwei Hall-Sensoren verwendet, um präzise Messungen mit niedrigen Response-Zeiten zu ermöglichen. Eines dieser Messsysteme ist in Abb. 3 dargestellt, nachdem es zur Erfassung von Messdaten in den Laboraufbau der Technische Universität Chemnitz implementiert wurde. Die Prozessenergiequelle, die aktuell durch Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH aufgebaut wird, dient dazu, spezifische Spannungswerte für die benötigten Bearbeitungsaufgaben bereitzustellen. Dazu wurden von Leukhardt Schaltanlagen Systemtechnik GmbH geeignete Konzepte ausgearbeitet und experimentelle Schaltungen aufgebaut, mit denen die Funktionalität der Baugruppen nachgewiesen wurde. Im weiteren Projektverlauf wird die Kommunikation der Prozessenergie-

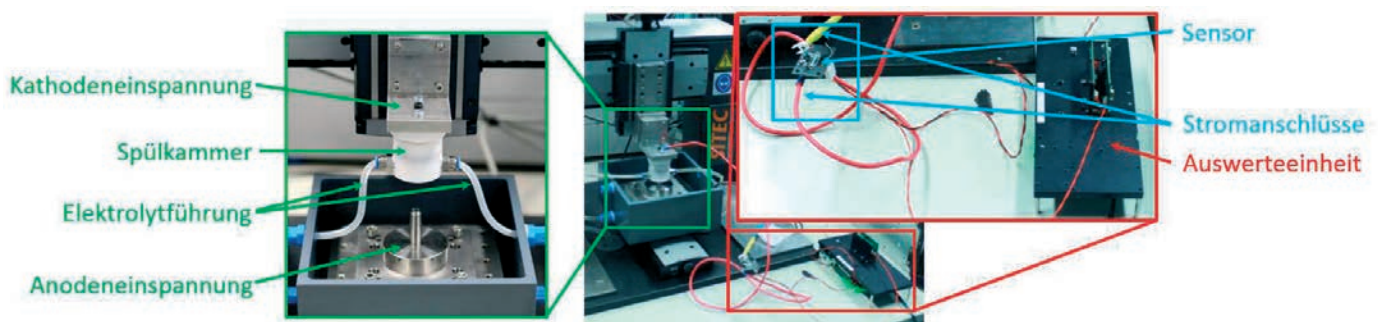


Abb. 3: Laborvorrichtung mit Messsystem

In Abb. 3 ist die ECM-Vorrichtung im Labormaßstab mit dem zu testenden Messsystem zu sehen. An dieser Laborvorrichtung wurden Experimente zur differentiellen Bestromung des Werkstoffs 1.4301 unter Gleichstrombedingungen durchgeführt [7]. Weiterhin wurden Abtragexperimente nach DIN SPEC 91399 an einer industriellen Anlage unter Pseudo-Gleichstrombedingungen bei einem Tastgrad von 80% durchgeführt. Die ermittelte Kennlinie der Abtraggeschwindigkeit als Funktion der Stromdichte wurde mit Experimenten unter Verwendung der für PECM gebräuchlichen Parameter verglichen. Der Vergleich ist anhand der grafischen Darstellung in Abb. 4 dargestellt.

Es wurde eine signifikante Änderung des Auflösungsverhaltens nach der Steigerung der Pulsationsfrequenz festgestellt, wobei insbesondere gezeigt wurde, dass bei Stromdichten unterhalb von 50 A/cm² deutliche Abweichungen auftreten, die bei der Bestromung der einzelnen Kathodenfunktionsflächen zu beachten sind. [8] Durch IfU Diagnostic Systems GmbH wurden anhand der abgestimmten Anforderungen hinsichtlich des Messbereichs sowie der zu messenden Prozessgrößen Messkonzepte definiert, um die zeitlich ausreichend hoch aufgelöste Messung der Stromstärke während des Bearbeitungsprozesses zu realisieren. Dazu werden

quelle mit dem Messsystem von IfU Diagnostic Systems GmbH realisiert, um die Steuerung des SwitchECM Prozesses sowie die Detektion nicht beabsichtigter Kurzschlüsse während der Bearbeitung zu ermöglichen.

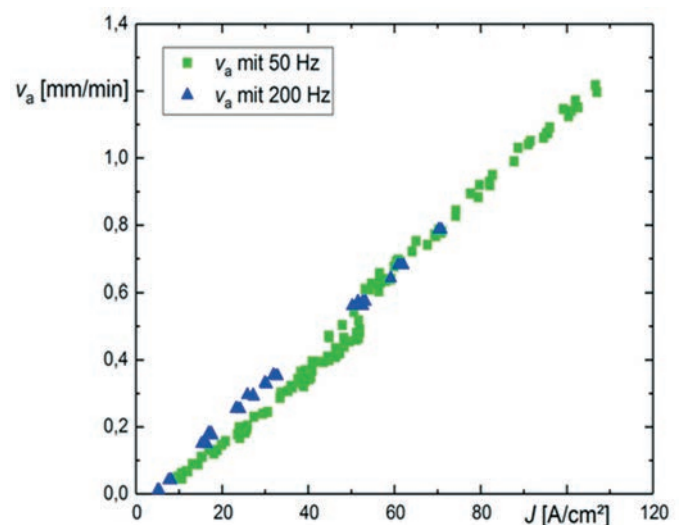


Abb. 4: Abtraggeschwindigkeit als Funktion der Stromdichte für PECM-Bearbeitungen mit Pulsationsfrequenzen von 200 Hz und 50 Hz [8]

5. Ausblick

Im weiteren Verlauf des Projekts wird die SwitchECM-Mehrkathodenvorrichtung gefertigt. Zur Auslegung der Prozessführung und der Elektrolytspülung werden Simulationen des Abtrags und der nicht-isothermen Fluid-dynamik durchgeführt. Parallel dazu werden das Messsystem und die Prozessenergiequelle aufgebaut und mittels einer individuellen Steuerung mit der Vorrichtung zusammengeführt. Abschließend soll eine Validierung des Gesamtsystems erfolgen und eine Bewertung für die industrielle Umsetzbarkeit erstellt werden.

Quellenverzeichnis:

- [1] F. Klocke und W. König, *Fertigungsverfahren 3: Abtragen, Generieren und Lasermaterialbearbeitung*. Berlin: Springer Verlag, 2007
- [2] G. Spur, *Handbuch der Fertigungstechnik Bd. 4/1 - Abtragen und Beschichten*. Springer Verlag, 1987
- [3] W. Degner und H. C. Böttger, *Handbuch Feinbearbeitung*. VEB Verlag Technik, 1979
- [4] N.N., *VDI-Handbuch Betriebstechnik Teil 2 - Fertigungsverfahren, Richtlinie 3401, Bd. 4*. VDI-Gesellschaft Produktionstechnik, 1994
- [5] T. Petzold; M. Hackert-Oschätzchen; A. Martin.; A. Schubert: Simulation-based Design of an Electrolyte System for Electrochemical Machining with Differentially Switched Currents. In: *International Conference on Competitive Manufacturing (COMA 19) Proceedings*, S. 63-67, ISBN: 978-0-7972-1779-9
- [6] M. Penzel; I. Schaarschmidt; M. Hackert-Oschätzchen; A. Schubert: Numerical Investigation of Electrolyte Flow in a Multi-cathode System for Electrochemical Machining. In: *Proceedings of the European COMSOL Conference, 2018*
- [7] T. Petzold; M. Hackert-Oschätzchen; A. Martin; A. Schubert: Deburring and Edge Shaping by Electrochemical Machining with Differentially Switched Currents. In: *Proceedings of the 15th International Symposium on Electrochemical Machining Technology 2019*, in Planung
- [8] A. Martin; T. Petzold; M. Hackert-Oschätzchen; G. Meichsner; A. Schubert: Experimental Derivation of Process Input Parameters for Electrochemical Machining with Differentially Switched Currents. In: *Proceedings of the 14th International Symposium on Electrochemical Machining Technology 2018*, Editors: T. Bergs; T. Herrig; S. Harst; A. Klink, 2018, S. 115-122, ISBN 978-3-86359-667-5

TailoredZA - Maßgeschneiderter Aufbau mehrlagiger Zinklegierungsschichten zur Verbesserung der Umform- und Korrosionsschutzeigenschaften

Autoren:

Markus Krasemann¹, Andreas Bán², Harald Pott³, Georg Weiland⁴

¹ BENTELER Steel/Tube GmbH, Paderborn

² VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH, Düsseldorf

³ VOSS Fluid GmbH, Wipperfürth

⁴ STAUFF Deutschland - Walter Stauffenberg GmbH & Co. KG, Werdohl

Zusammenfassung

Stahlrohre werden in Durchlaufanlagen mit hoher Abscheidungs geschwindigkeit galvanisch verzinkt und somit gegen Korrosion geschützt. Die Stahlrohre werden nach der Beschichtung für viele Anwendungen in der Fluidtechnik stark gebogen und auch an den Verbindungsstellen durch verschiedene Verfahren kalt umgeformt, wobei die Beschichtungen verletzt werden können. In Zusammenarbeit zwischen dem Stahlrohrhersteller BENTELER Steel/Tube GmbH, dem Hersteller von Rohrverschraubungssystemen VOSS Fluid GmbH, der Firma Walter Stauffenberg GmbH & Co. KG (STAUFF Deutschland), welche die Stahlrohre weiterverarbeitet, sowie der VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI) werden mehrlagige Zinklegierungsschichten erforscht, die gegenüber den herkömmlichen Beschichtungen eine verbesserte Duktilität und eine zusätzliche korrosionsschützende Barriere aufweisen sollen. Hierdurch soll die Korrosionsbeständigkeit nach Umformungsbeanspruchungen deutlich verbessert werden.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Erfolgreiche Abscheidung von einfachen, mehrlagigen sowie von Gradienten-Schichten aus einer Zinklegierungsschicht auf Stahlrohren.
- Starke Abhängigkeit des Einbaus des Legierungselements von der Stromdichte, Abnahme der Duktilität im Bereich der Grenzstromdichte der Abscheidung.
- Deutliche Verbesserung der Duktilität durch starke Erhöhung der Metallionenkonzentration im Elektrolyten.
- Nachweis einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit einiger Schichtvarianten mit besonderem Schichtaufbau im umgeformten Zustand gegenüber standardverzinkten Rohren.

1. Einleitung

Stahlrohre werden durch galvanisch abgeschiedene Zink- oder Zink-Legierungsschichten und eine abschließende Passivierung vor Korrosion geschützt. Die Stahlrohre werden nach der Beschichtung für viele Anwendungszwecke in der Hydrauliktechnik stark gebogen

und auch an den Verbindungsstellen durch verschiedene Verfahren stark kalt umgeformt. Ein Beispiel hierfür sind Armaturen, Verteiler-, Kupplungs- und Steuerleitungssysteme für Anwendungen in der Mobilhydraulik. Aufgrund des begrenzten Bauraumes sind dabei sehr kleine Biegeradien der verwendeten Rohre erforderlich (Abb. 1 + 2). Üblich sind Biegeradien, die das 2-fache, in Extremfällen sogar nur das 1,5-fache des Rohraußendurchmessers betragen. Bei den hohen Umformgraden können die Passivierungsschichten und sogar die Zinkschichten selbst verletzt werden. Die Korrosion tritt daher verstärkt in den stark umgeformten Bereichen auf und vermindert die Lebensdauer der Bauteile deutlich.

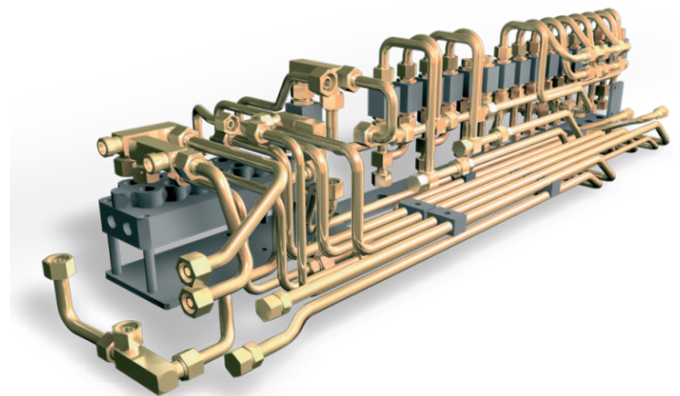


Abb. 1: Steuerleitungssystem für Schwerlasttransporter der Firma STAUFF Deutschland mit gebogenen Rohren und Rohrverschraubungen (©STAUFF Deutschland)

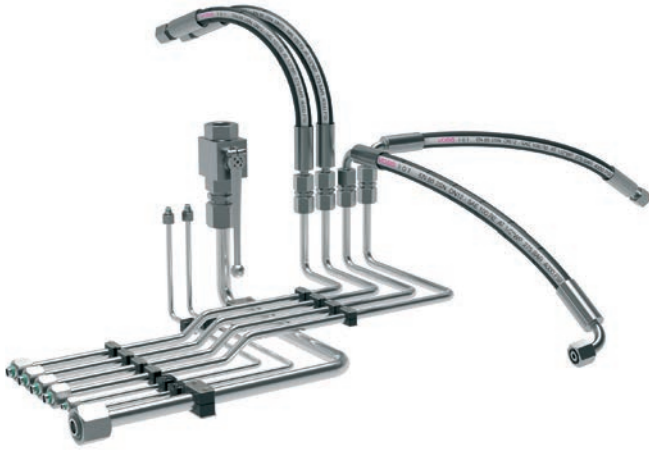


Abb. 2: Montagebeispiel der Firma VOSS Fluid GmbH
(©VOSS Fluid GmbH)

2. Ausgangssituation

Stahlrohre werden als Geradlängen großtechnisch im Durchlaufverfahren verzinkt und anschließend mit einer Passivierung auf Chrom-III-Basis versehen. Sobald die Rohre in der Anwendung verformt werden, wird diese Beschichtung verletzt, und es entstehen bereits nach kurzer Zeit voluminöse Zink-Korrosionsprodukte, der sogenannte Weißrost. Aber auch beim Stauchen, Rollieren zur Erzeugung von genormten bzw. normnahen Anschlusskonturen sowie zur Erzeugung von Nippelprofilkonturen werden die Rohre erheblich umgeformt. Hinzu kommen Beschädigungen der Beschichtung durch die mechanische Beanspruchung der Schicht beim Spannen und Biegen der Rohre.

Neben den verzinkten Stahlrohren werden in vielen Anwendungen mit Zink-Nickel-Legierungen im Gestellverfahren beschichtete Stahlrohre eingesetzt. Zink-Nickel-Beschichtungen bilden bei Verformung eine charakteristische feine Rissstruktur. Die Barrierewirkung der entstehenden Korrosionsprodukte in den Rissen reicht in diesem Fall, um ein weiteres Vorschreiten der Korrosion für lange Zeit aufzuhalten. Somit entsteht in diesem Fall kein voluminöser Weißrost, sondern nur ein feiner sogenannter „Grauschleier“, wodurch die Bauteile auch im verformten Bereich sehr lange gegen Korrosion geschützt bleiben. Aufgrund des diskontinuierlichen Gestellverfahrens sind die mit Zink-Nickel beschichteten Rohre am Markt nicht in ansonsten handelsüblichen Geradlängen von 6 Metern erhältlich und vergleichsweise teuer. Inzwischen vermarktet BENTELER mit ZISTASEAL® eine eigene Weiterentwicklung verzinkter, passivierter Rohre, welche zusätzlich mit einer sehr flexiblen Versiegelung versehen sind, wodurch bereits eine sehr starke Verbesserung des Korrosionsschutzes insbesondere nach Kaltumformung erreicht wird.

3. Motivation und Ziele

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Im Verbundprojekt TailoredZA werden mehrlagige Zinklegierungsschichten mit einem innovativen Schichtaufbau erforscht, die eine verbesserte Duktilität und einen verbesserten Korrosionsschutz im umgeformten Bereich aufweisen und die mit der REACH-Verordnung der Europäischen Union konform sind. Falls nachweislich Schichten mit den gewünschten Eigenschaften unter wirtschaftlichen Bedingungen hergestellt und die so beschichteten Rohre erfolgreich weiterverarbeitet werden können, wäre künftig die Herstellung innovativ beschichteter Stahlrohre möglich, ohne dass dafür ansonsten aufwändige umweltrechtliche Zulassungsverfahren notwendig werden.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Am **BFI** wird die Hochleistungsabscheidung von verschiedenen Zinklegierungsschichten im Labormaßstab grundlegend untersucht, um sie für einen speziellen Schichtaufbau nutzbar zu machen. Hierbei werden elektrochemische Untersuchungsmethoden wie die Mikroelektrode, die rotierende Zylinderelektrode und Pulsstromtechniken eingesetzt. So werden die Grundlagen für die im Anschluss vorgesehenen Versuche bei **BENTELER** erarbeitet, in denen ein- und mehrlagig beschichtete Versuchsrohre hergestellt werden, die dann auf Duktilität, Haftung sowie Korrosionsverhalten der Schichten untersucht werden. Anschließend werden für die Partner **VOSS Fluid** und **STAUFF Deutschland** entsprechend beschichtete Versuchsrohre zur Verfügung gestellt. Hierfür werden auch Schichten mit einem Konzentrationsgradienten der Legierungskomponenten untersucht, die einen relativ hohen Gehalt an Legierungselementen im äußeren Randbereich aufweisen. Die Korrosionsprodukte der Legierungselemente sollen mit dazu beitragen, eine zusätzliche Barriere zu bilden. Die beschichteten Versuchsrohre sollen bei den Projektpartnern **VOSS Fluid** und **STAUFF Deutschland** in deren Anwendungen verbaut und dabei entsprechend umgeformt werden. Dabei wird geprüft, ob die erforderliche Duktilität der Schichten und weitere für die jeweilige Anwendung notwendige Eigenschaften wie die Schichthaftung und die Korrosionsbeständigkeit im verformten Zustand erreicht werden können.

Seitens **VOSS Fluid** besteht ein Interesse daran, eine Rohrbeschichtung zu finden, die einen im Vergleich zu verzinkten und passivierten Rohren verbesserten Schutz gegenüber Korrosion bietet, gleichzeitig weniger Montageprobleme aufweist und als gleichwertiger Verschraubungspartner für die bereits sehr hochwertigen Verschraubungssysteme aus eigener Herstellung in Frage kommt.

Seitens **STAUFF Deutschland** soll das Potenzial der innovativen Beschichtungen für mehrdimensional gebogene Rohrleitungssysteme mit untersucht werden.

4. Ergebnisse

Bei BENTELER wurden an einer Technikumsgalvanik auf der Grundlage der zuvor am BFI durchgeführten Versuche Stahlrohre aus E195 in der Abmessung 12 mm Durchmesser x 1,5 mm Wanddicke beschichtet, verformt und auf Schichthaftung und im Korrosionstest geprüft. Es wurde eine Zinklegierung mit einem bestimmten Legierungselement, im Weiteren „X“ genannt, abgeschieden. Die so erzeugten Schichtdicken betragen in allen Versuchen zwischen 4 und 20 µm. Es wurden zwei verschiedene Elektrolytsysteme mit unterschiedlichen Konzentrationen an X, Zink und mit unterschiedlichen Additiven verwendet. Im ersten verwendeten Elektrolytsystem war die Haftung der Schichten auch bei nachträglicher Verformung im Allgemeinen gut, wenn eine niedrige relative Stromdichte (Quotient aus Abscheidungsstromdichte und berechneter Abscheidungs-Grenzstromdichte) von <0,5 eingestellt wurde (Abb. 3). Dies gelang unter Einhaltung folgender Versuchsbedingungen:

- Einstellung möglichst hoher Strömungsgeschwindigkeiten und/ oder
- Pulsstrom

Es konnten Versuchsproben mit Zinklegierungsschichten mit und ohne darunterliegenden haftvermittelnden Zinkschichten hergestellt werden, die eine ansprechen-

de optische Anmutung der Oberfläche und im verformten Zustand in den durchgeführten Korrosionstests nur verhältnismäßig geringe Korrosion aufwiesen. Ein Beispiel für derartig beschichtete Proben wird im Folgenden gezeigt (Abb. 4–6). Dieses Beispiel ist gleichzeitig auch repräsentativ für die im Rahmen des Förderprojektes bisher maximal erreichte Korrosionsbeständigkeit. Die dargestellte 3-lagige Schicht besteht aus drei unterschiedlichen Zinklegierungsschichten mit hin zur Außenoberfläche zunehmendem Legierungsgehalt, die mit drei verschiedenen Stromdichten (30 A/dm², 60 A/dm², 100 A/dm²) hergestellt wurden, wobei der Legierungsgehalt der äußersten Schicht bei 7 % liegt.

Nach 96 Stunden im Neutral-Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 NSS weist die beschichtete und passivierte Probe nur wenig Weißrost auf. Nach 480 Stunden ist der Weißrost nur sehr wenig vorangeschritten. Im Vergleich zu standardverzinkten und passivierten Rohren stellt dies eine Verbesserung dar. Die angestrebte vollständige Weißrostbeständigkeit in den ersten 96 h konnte jedoch noch nicht erreicht werden.

Weiterhin ist zu beachten, dass diese Versuchsergebnisse bisher nur unter Pulsstrom-Bedingungen erzeugt werden konnten. Eine Serienproduktion unter Pulsstrombedingungen wäre jedoch mit einem erheblichen zusätzlichen anlagentechnischen Aufwand verbunden. So wurde im Hinblick auf die spätere wirtschaftliche Verwertbarkeit des Abscheidungsverfahrens versucht, Proben auch unter Gleichstrombedingungen herzustellen. Hierzu wurde ein zweites Elektrolytsystem eingesetzt,

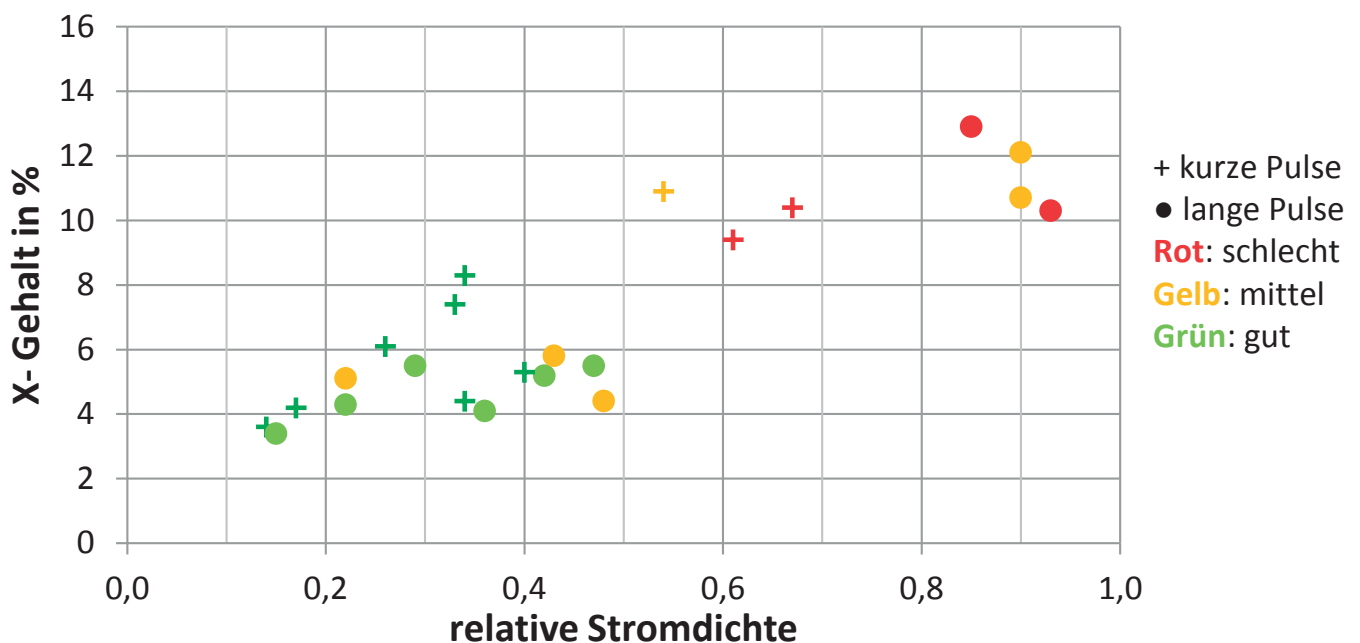


Abb. 3: Ergebnisse aus Elektrolytsystem1 zur Schichthaftung, Qualität der Haftung farblich dargestellt, kurze Pulse: $t_{on} = 100 \text{ ms}$, $t_{off} = 200 \text{ ms}$ / lange Pulse: $t_{on} = 3200 \text{ ms}$ (©BENTELER Steel/ Tube GmbH)

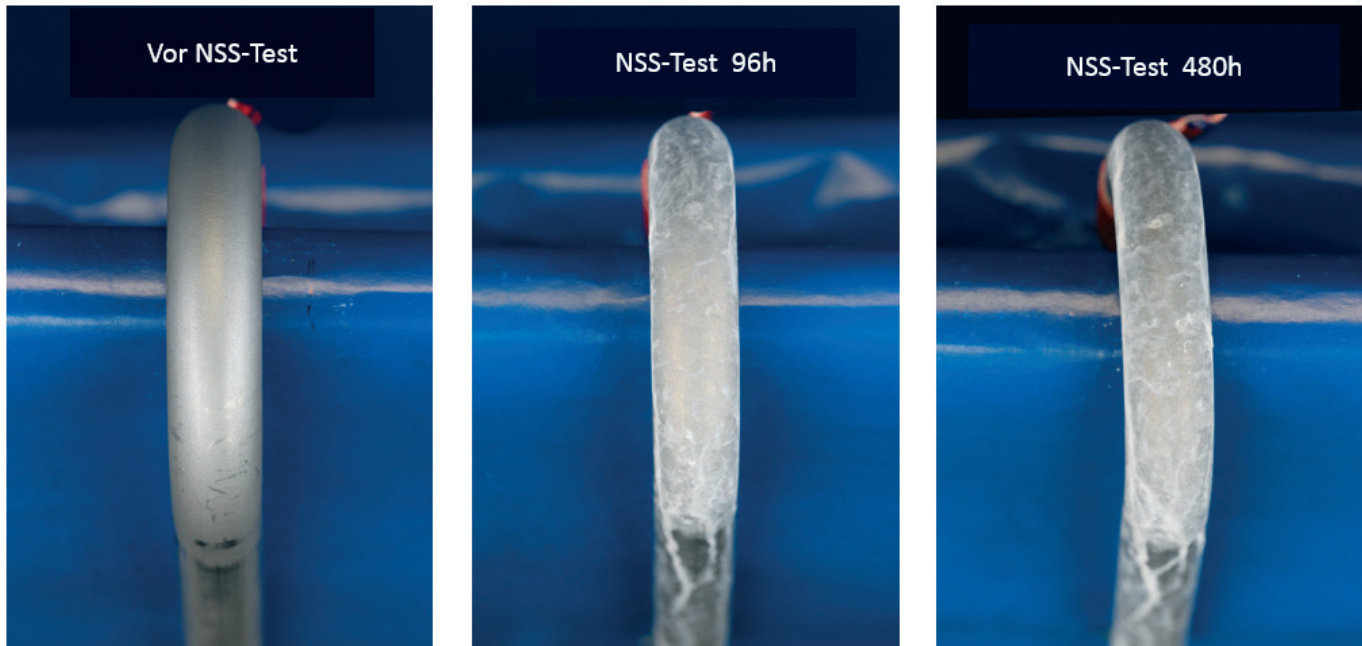


Abb. 4-6: Ausgangszustand, Korrosionstest nach 96 und 480 Stunden im gebogenen Zustand, 3-lagige Zinklegierungsschicht; ca. 7 % Legierungs-Gehalt (©BENTELER Steel/Tube GmbH)

in dem erheblich höhere X- und Zinkkonzentrationen eingestellt werden konnten als im ersten Elektrolyt-system. Hierdurch sollte die relative Stromdichte weiter abgesenkt und so die Duktilität und Haftung der Schichten weiter verbessert werden. Auf diese Weise können die eigentlich für die Schichteigenschaften ungünstigeren Bedingungen der Gleichstromabscheidung kompensiert werden. Auch unter Gleichstrombedingungen konnten im zweiten, deutlich höher konzentrierten Elektrolyt-system Schichten mit guter Duktilität und Haftung hergestellt werden, jedoch wurden die Anforderungen an gleichmäßige Anmutung und die erforderliche Korrosionsbeständigkeit nicht erreicht. Die erzielte Korrosionsbeständigkeit war sogar deutlich schlechter als in dem auf den Abb. 4-6 gezeigten Beispiel aus dem ersten Elektrolyt-system. Durch XPS-Untersuchungen (X-ray photoelectron spectroscopy, deutsch: Röntgen-photoelektronenspektroskopie) wurde nachgewiesen, dass das Legierungselement im oberflächennahen Schichtbereich nicht wie gewünscht in metallischer, sondern zu einem großen Teil auch in oxidischer Form in die Schichten eingebaut wurde. Die Ausbildung einer Barrierewirkung auf Basis einer Volumenzunahme der Korrosionsprodukte des Legierungselementes ist somit nicht möglich. Ferner war der Gehalt des Legierungselement vergleichsweise niedrig, und die Schichten hatten eine matte und ungleichmäßige Anmutung.

5. Ausblick

Mit dem bisher eingesetzten Legierungssystem ist es nicht gelungen, die Anforderungen an die Schichten zu erfüllen. Deswegen finden derzeit Versuche mit einem anderen Legierungselement statt, die Ergebnisse liegen jedoch im Moment der Erstellung dieser Zusammenfassung noch nicht vor.

VEProSi - Vereinfachter ECD-Prozess für die Systemintegration von Halbleiter- und MEMS Bauelementen

Autoren:

Manuela Göbel¹, Thomas Weidner¹, Sam Schmitz², Wiebke Schulte², Dietmar Lütke Notarp², Mike Becker², Florian Wiest³, Peter Iskra³, Andreas Zienert⁴, Lutz Hofmann⁴, Robert Krause⁵, Sajjad Esmaeili⁵, Benjamin Uhlig⁵

¹ X-FAB MEMS Foundry GmbH, Erfurt

² NB Technologies GmbH, Bremen

³ KETEK GmbH, München

⁴ Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS, Chemnitz

⁵ Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme IPMS, Dresden

Zusammenfassung

Im Rahmen des Verbundvorhabens VEProSi soll eine modular einsetzbare Metallisierungstechnologie erarbeitet werden, welche mittels elektrochemischer Abscheidung einen Beitrag zur 3D-Integration von Bauelementen leistet. Dieser neue Metallisierungsprozess soll sowohl einfach durchführbar und ressourcenschonend sein, als auch eine hohe Flexibilität aufweisen, so dass verschiedene Anwendungsfelder im CMOS (engl. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) und MEMS (engl. Microelectromechanical Systems) – Bereich adressiert werden können.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entwicklung einer extrem kompakten Bauform eines Silizium-Photomultipliers.
- Erarbeitung einer abgestimmten Gesamttechnologie zur 3D-Integration.
- Entwicklung von konformen Cu- und Co-MOCVD Prozessen für TSV-Anwendungen und Nachweis der direkten Galvanisierbarkeit.
- Korrelation von Simulation und Experiment bei der Pulsstromabscheidung in TSVs.
- Aufbau einer Demonstrationsanlage zur gravitationsgestützten galvanischen Abscheidung.

1. Einleitung

Eine stetige Miniaturisierung der Sensorsysteme sowie eine immer größere Breite an Funktionalitäten in einem System sind direkte Ergebnisse der Through-Silicon-Via (TSV)-basierten 3D-Integration. Dies ist von höchster Bedeutung für die industrielle Herstellung zukünftiger MEMS mit erweiterter Funktionalität sowie flächeneffizienter und damit kostenoptimierter CMOS-basierter Sensoren. Die angestrebte Metallisierungstechnologie trägt entscheidend zur Ermöglichung der industrietauglichen Fertigung sowie zu einer positiven wirtschaftlichen Entwicklung bei. Es wird der Zugang zu neuen innovativen Produkten in vielen Lebensbereichen er-

möglicht. Damit können z. B. Strahlendetektoren oder Endoskope in der Medizintechnik sowie Bauteile in mobilen Geräten mit immer komplexeren Funktionen bei sinkender Gerätegröße ausgestattet werden.

2. Ausgangssituation

Zu Projektbeginn waren die zur Verfügung stehenden Technologien für eine Rückseitenkontaktierung mittels TSVs und lötfähiger Kontakte für Sensoren und MEMS stark limitiert. Bestehende Technologien waren und sind immer noch fast ausschließlich auf den „klassischen“ Bereich der Halbleiterspeicher und Interposer begrenzt. Für Bauteile wie Silizium-Photomultiplier, bei denen eine große Substratdicke von Vorteil ist, war und ist ein Einsatz entsprechender TSVs mit sehr großen Tiefen (400 µm) nicht bekannt.

Ein TSV-Produkt der schwedischen Firma Silex [1] verwendete seinerzeit Substrate mit 300 µm Dicke, allerdings kann dieses aufgrund der verwendeten Gesamttechnologie nicht bei aktiven Bauteilen eingesetzt werden. Die weiteren bekannten TSV-Technologien lagen meist im Bereich von 100 µm und die Metallisierung erfolgt über vollständiges Verfüllen unter Einsatz von Additiv-basierten Kupfer-Elektrolyten [2]. Zum Pulsstromverfahren mit Umkehrpuls (engl. Pulse-Plating-Reverse, PPR) gab es im Bereich der TSV-Metallisierung bisher nur wenige wissenschaftliche Beiträge und keine bekannte industrielle Anwendung. Bisherige Beiträge untersuchten das Verhalten von PPR beim kompletten Verfüllen von TSVs mit Additiven [3].

Als Abscheidungsprozesse für Saatschichten für einen nachfolgenden Galvanikprozess kommen größtenteils physikalische, anisotrope Verfahren zum Einsatz wie das PVD-Verfahren (engl. Physical Vapor Deposition). Dieses ist jedoch bei sehr großen Aspekt-Verhältnissen und bei TSV-Geometrien mit Hinterschneidung hinsichtlich einer konformen Abscheidung sehr stark limitiert. Der alternative CVD-Prozess (engl. Chemical Vapor Deposition) wurde und wird vorrangig im Bereich

der Back-End-Of-Line-Metallisierung (BOEL) der Mikroelektronik eingesetzt. Für TSVs wurden zum Zeitpunkt des Projektbeginns nur TiN-Schichten als Barriere und W-Schichten als direkte Metallisierung eingesetzt. Der Einsatz von CVD-Saatschichten wurde am Beispiel Kupfer (Cu) bisher vom Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme ENAS untersucht [4] und am Beispiel Kobalt (Co) bisher nur bei TSVs mit kleinen Dimensionen ($\ll 10 \mu\text{m}$ Durchmesser) [5].

Die meisten zu Projektbeginn bekannten Anlagenkonzepte für die ECD (engl. Electrochemical Deposition)-Prozesse in der Mikroelektronik basierten auf einer Fountain-Plater-Anordnung, bei denen das Substrat mit der Abscheideseite nach unten prozessiert wird. Für eine entgegengesetzte Anordnung (Waferseite nach oben) gab es zu seinerzeit erste Konzepte für den Einsatz in anderen Anwendungen [6].

3. Motivation und Ziele

Hochauflösende, optische Sensoren spielen in Bereichen wie beispielsweise der Bioanalytik, der Medizintechnik und der Sicherheitstechnik eine bedeutsame Rolle, da sie die Auflösungs- und Nachweisgrenzen der Systeme maßgeblich mitbestimmen.

Durch die Miniaturisierung von Systemen einerseits und durch die immer größer werdenden Anforderungen an die Komplexität andererseits unterliegen auch die Sensoren einem permanenten Wandel hin zu immer kompakteren und effizienteren Ausführungsformen, sogenannten Chip-Size-Packages.

Im Rahmen des Projektes VEProSi wird eine extrem kompakte Bauform eines Silizium-Photomultipliers als Demonstrator entwickelt. Die Gesamtfläche des Sensors ist dabei kaum größer als die aktive Fläche des Sensors. Dadurch lässt sich eine Vielzahl von Einzelsensoren zu einer großen, optisch aktiven Fläche mit maximalem Füllfaktor zusammensetzen. Auf diese Weise lassen sich die teuren und unförmigen Fotomultiplier-Röhren durch kompakte, robuste und kostengünstige Halbleiterbauelemente ersetzen.

Stand der Technik für solche kompakten Bauformen ist eine sogenannte TSV-Technologie, bei der der Sensorwafer auf eine tragende Glasplatte aufgeklebt und anschließend auf eine Dicke von ca. $75 \mu\text{m}$ abgedünnt wird. Durch diese dünne Restsiliziumschicht wird der technologisch anspruchsvolle TSV-Prozess heute gut beherrscht. Dieser Schichtaufbau - dicke Glasplatte und dünner Siliziumchip - ist für den Sensor von KETEK allerdings ungeeignet, da sowohl die dicke Glasplatte aufgrund von Wellenleitereffekten als auch das dünne Silizium aufgrund von zu geringer Absorption von Sekundärphotonen zu einem erhöhtem optischen Übersprechen im Bauteil führt.

Deshalb wird im Projekt VEProSi dieser Schichtaufbau umgedreht. Die Dicke der Glaspassivierung beträgt nur noch $5 \mu\text{m}$, wohingegen eine Siliziumschichtdicke von mehr als $350 \mu\text{m}$ anvisiert wird. Neben der verbesserten Bauteilperformance bringt dies auch bei der Sensorfertigung Kostenvorteile, da bei dieser Siliziumdicke keine Maßnahmen zum Thin-Waferhandling notwendig sind. Für dieses Konzept ist allerdings die Neuentwicklung eines technologisch viel anspruchsvolleren TSV-Prozess mit neuen Abscheidetechniken unumgänglich, welche im Rahmen des Projektes umgesetzt wird.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Das Ziel im Projekt VEProSi ist die Erarbeitung einer Metallisierungstechnologie für die vertikale Integration (3D-Integration) mittels Through Silicon Vias in der Mikrosystemtechnik (Abb. 3.1a). Im Zentrum steht die Entwicklung eines einfachen, universellen ECD-Prozesses, der mittels innovativer Prozessführung (z. B. Pulsstromabscheidung), angepasster Gesamtintegrationstechnologie (Abb. 3.1b) sowie einem neuen Anlagenkonzept die geforderten verschiedenen geometrischen Randbedingungen und Materialien bedienen kann. Im Gegensatz zu bisherigen ECD-Konzepten, basierend auf Additiven in der Prozesschemie, führt der angestrebte Ansatz zu einer verringerten Prozesskomplexität sowie zur Ressourcenschonung. Die dabei durchgeführten experimentellen Arbeiten werden parallel durch die Simulation der Prozesse begleitet. Die Technologie wird

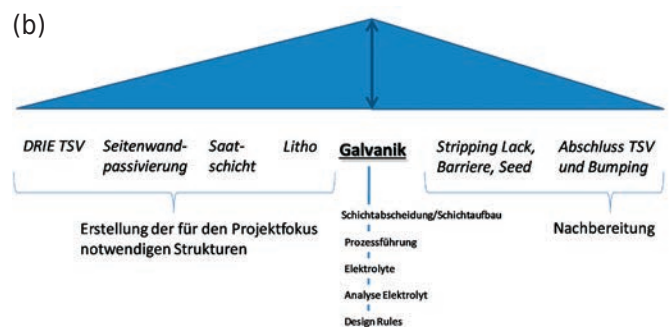
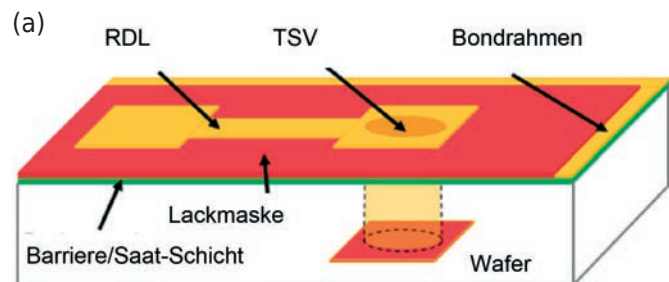


Abb. 3.1: (a) 3D-Strukturdesign für ECD-Prozess. (b) Gesamtintegrationstechnologie in VEProSi.

im Rahmen des Projektes im Produktionsumfeld einer Wafer-Foundry erprobt und anschließend in die Produktionslinie integriert. Zur Demonstration der eingefahrenen Technologie wird ein optischer Detektor hergestellt.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Die **X-FAB** beschäftigt sich mit dem Aufbau einer Gesamtintegrationstechnologie. Im Fokus stehen dabei der ECD-Prozess und die grundlegenden Untersuchungen, die zur Vorbereitung der zu metallisierenden Elemente, zur Galvanik als Kernprozess und zur Nachbereitung des ECD-Prozesses erforderlich sind.

NBT verfolgt die Erarbeitung eines Anlagenkonzepts für eine Metallisierungstechnologie für die vertikale Integration mittels TSVs in der Mikrosystemtechnik. Im Teilvorhaben werden Aspekte zur Anlagentechnik, zu den Elektrolytbädern und Startschichten in Sacklöchern bearbeitet.

KETEK entwickelt das Gesamtkonzept für einen neuen Silizium-Photomultiplier in extrem kompakter Bauweise und koordiniert die Fertigung zwischen den unterschiedlichen Produktionsstandorten. Darüber hinaus testet **KETEK** den Sensor in den verschiedenen Fertigungsphasen, charakterisiert die Bauteilperformance des finalen Produkts und ist für die Zuverlässigkeitsuntersuchungen verantwortlich.

Die **Fraunhofer Institute (FhI ENAS und IPMS)** befassen sich mit grundlegenden Untersuchungen von alternativen Konzepten zur ECD-Prozessführung mittels PPR unter Einsparung von Additiven. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wird ein Simulationsmodell entwickelt und im Austausch mit Prozess- und Materialdaten verifiziert. Eine weitere Kernaufgabe besteht in der Entwicklung innovativer Ansätze für die vorgelagerte Abscheidung von Barriere- und Saatschichten (Titanitrid (TiN)-CVD, Cu-CVD und Co-CVD). Diese sollen vor allem in den mehreren hundert Mikrometer tiefen TSVs eine hohe Schichtkonformität und elektrische Leitfähigkeit aufweisen und müssen gegenüber dem Galvanikbad beständig sein.

4. Ergebnisse

X-FAB

Mit dem angestrebten Ziel einer zeitgleichen Prozessierung und Integration von verschiedenen Strukturelementen, z.B. von TSVs, Umverdrahtungen (engl. Redistribution Layer, RDL), Kontaktpads etc. wie in Abb. 4.1 dargestellt, untersuchte und optimierte die X-FAB die zur Herstellung benötigten Teilschritte z. B. Trockenätzverfahren und CVD-Prozesse. Zur Metallisierung der Strukturelemente wurden für X-FAB neuartige Prozessschritte und Materialien in einen neuen Anlagenpark evaluiert und weitergehend untersucht. Hierbei lag der Fokus auf den galvanischen Prozessen (wie Schichtab-

scheidung und -aufbau, Elektrolyten, Prozessführung, Design-Vorgaben) als Kernelement dieses Projektvorhabens.

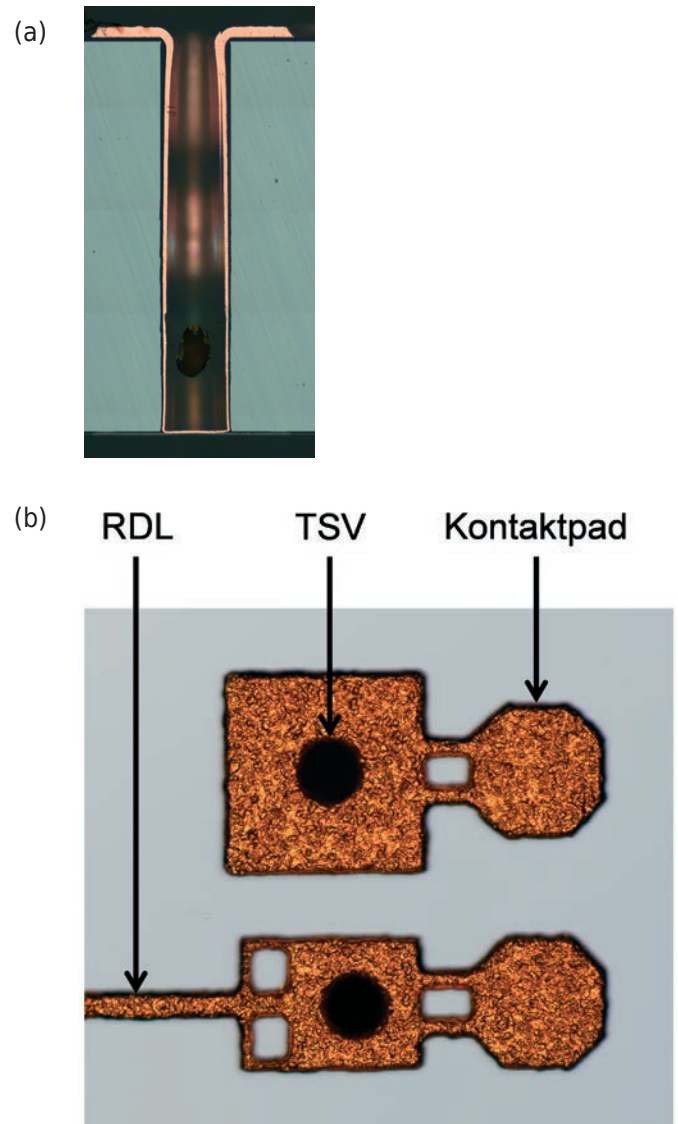
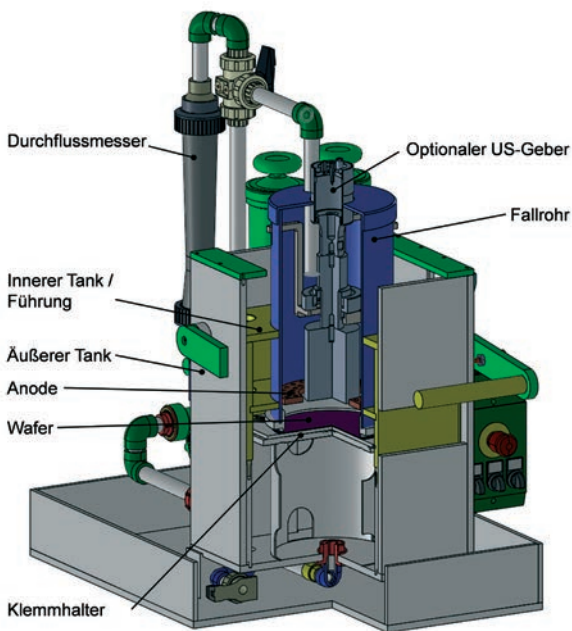


Abb. 4.1: a) Querschnitt eines TSVs. b) Mikroskopische Aufnahme der Strukturelemente, welche mittels ECD-Prozesses simultan und mit hoher Konformität hergestellt werden.

NBT

Zur gravitationsgestützten elektrochemischen Beschichtung wurde durch NBT eine Anlage entwickelt und realisiert, bei der der Elektrolyt das Substrat von oben anströmt (Abb. 4.2). Durch die Anordnung des Substrats soll die Bildung von Blasen innerhalb der TSVs minimiert werden. Es stehen drei unterschiedliche Waferhalter zur Verfügung, die eine dichtende Waferrückseite, sowie eine Frontseiten- und Rückseitenkontaktierung ermöglichen. Es können Substratgrößen von 4", 6" und 8" verwendet werden.

(a)



(b)

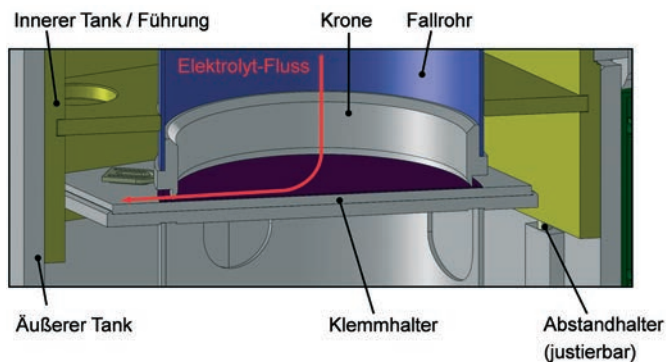


Abb. 4.2: a) Querschnitt der Anlage zur gravitationsgestützten Abscheidung. Breite: 585 mm, Tiefe: 715 mm und Höhe: 935 mm b) Ausschnitt der Anlagenkammer mit Elektrolytfluss.

KETEK

Bei KETEK wurde ein neuer SiPM-Sensor für das TSV-Packaging-Konzept der X-FAB entwickelt und designed. Im ersten Technologiedurchlauf des Forschungs- und Entwicklungsprojekts wurden insgesamt 6 Sensor-Wafer für den TSV-Prozess gefertigt. Aufgrund des technologisch sehr anspruchsvollen TSV-Prozesses und dem frühen Entwicklungsstand haben allerdings nur wenige Wafer die gesamte Prozesskette mit voller Funktionalität überstanden und die Ausbeute war auf den Wafern extrem niedrig. Dennoch konnten bereits aus dem ersten Fertigungsdurchlauf einige funktionale Sensoren aufgebaut werden. Die Performance der ersten Prototypen kommt den ursprünglichen Erwartungen sehr nahe, weshalb das Projekt für KETEK als sehr erfolgreich bewertet wird. Derzeit wird versucht, in einem

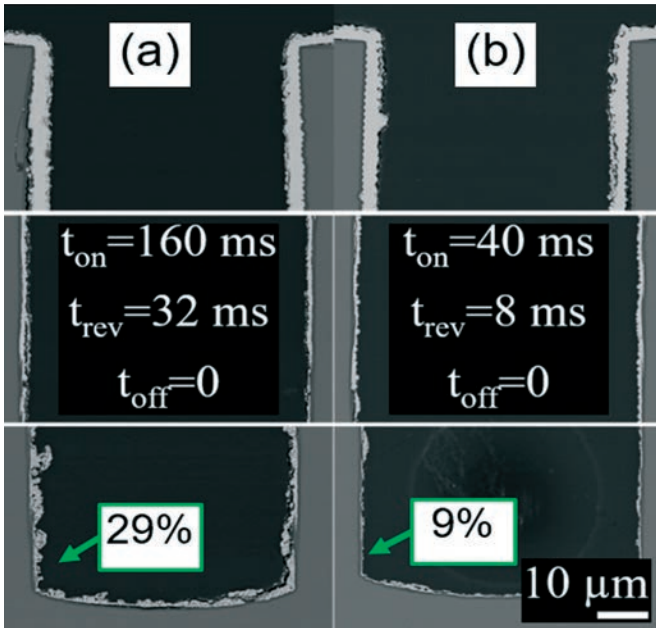
zweiten Technologiedurchlauf die Bauteil-Performance noch weiter zu steigern und besonders die Ausbeute deutlich zu verbessern.

Für die Wafer des zweiten Technologiedurchlaufs wurde bereits der TSV-Prozess abgeschlossen und die Strom-Spannung-Tests vor dem Post-Processing lassen erwarten, dass bis zum Projektende ausreichend viele Bauteile für die detaillierte Analyse und für Zuverlässigkeitsuntersuchungen zur Verfügung stehen werden.

ENAS

Am Fraunhofer ENAS wurde zunächst experimentell der Einfluss verschiedener PPR-Parameter auf die Eigenschaften von Cu-Schichten bei der elektrochemischen Abscheidung ohne Additive untersucht. Dabei konnten Parameterwerte identifiziert werden, bei denen die Rauigkeit der Schicht keine kritischen Werte (>20 nm) übersteigt. Dies ist zum Beispiel der Fall bei einer höheren Pulsdauer des Abscheidepulses von 160 ms statt 20 ms. Mit einem reduzierten Parameterfeld wurden Versuche zur Beschichtung von TSVs auf Coupon-Level durchgeführt (Abb. 4.3). Das Bewertungskriterium ist dabei die Kantenbedeckung im TSV (Verhältnis der Schichtdicke am TSV-Boden zu der an der TSV-Oberkante). Für eine erhöhte Rückwärtspulsdauer (32 ms im Vergleich zu 16 ms) sowie für den Verzicht auf eine Pulspause wurde eine Kantenbedeckung von 29% erreicht. Dies ist vergleichbar mit einer Abscheidung mit Gleichstrom (DC) jedoch mit dem Vorteil einer verkürzten Prozesszeit (bis zu 50%) und mit einem vollkommenen Verzicht auf Elektrolyt-Additive. Des Weiteren wurde ein TiN/Cu-MOCVD-Prozess für die Anwendung als Barriere-/ Saatschichten in MEMS TSVs ($50 \times 400 \mu\text{m}$) entwickelt.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden Simulationen [7] zur Cu-Abscheidung in einzelnen TSVs ohne Additive durchgeführt. Das TSV-Modell beinhaltet eine realistische Beschreibung der form- und dickenabhängigen elektrischen Leitfähigkeit der Saatschicht. Für die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten und die Kinetik der Abscheidung wurden verschiedene Modelle getestet [8, 9, 10] und verglichen (Abb. 4.3). Es konnte gezeigt werden, dass die Konformität der abgeschiedenen Schichten mit dem PPR-Prozess um 20% bis 80% verbessert werden kann. Aus den Ergebnissen wurden allgemeine Empfehlungen für die Wahl geeigneter PPR-Parameter abgeleitet.



Schließlich wurden die Barriere-Saatschichtprozesse auf Wafer mit dem Fertigungsdesign übertragen. Hierbei wurde die Dicke der Co-CVD Schicht so eingestellt, dass eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit im stark sauren Cu-Elektrolyt während des ECD-Prozesses erreicht wurde. In Abb. 4.4a ist der Barriere-Saatschichtstapel vor dem ECD-Prozess und in Abb. 4.4b die Kupferschicht nach dem ECD-Prozess abgebildet. Beide Filme weisen eine Schichtkonformität von bis zu 50% auf. Die ECD-Prozesse wurden hierbei auf Couponlevel

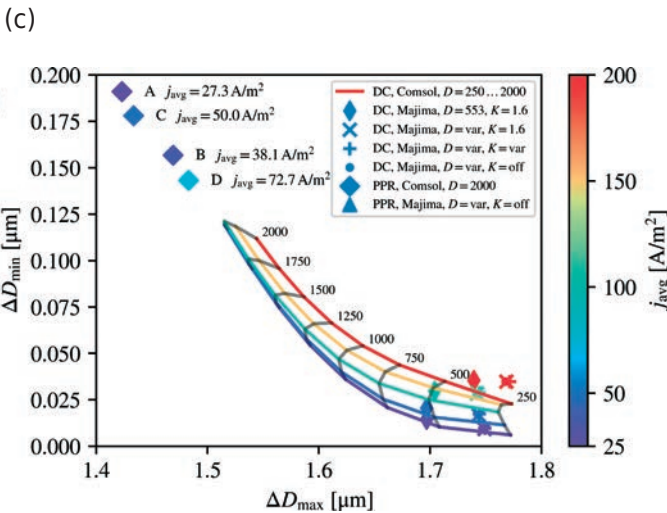


Abb. 4.3: Ergebnis der Pulsstrom-Abscheidung ohne Additive: (a+b) REM-Aufnahmen des TSV-Querschnitts an ausgewählten Parametern. (c) Maximale vs. Minimale simulierte Schichtdicke (ΔD_{min} vs. ΔD_{max}) für die DC- und PPR-Abscheidung mit verschiedenen Diffusivitäten der Cu-Ionen, mittleren Stromdichten j_{avg} und verschiedenen elektrochemischen Modellen für den koppersulfathaltigen Elektrolyten. Konforme Schichten haben möglichst große ΔD_{min} und kleine ΔD_{max} .

IPMS

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung des Co-MOCVD-basierten Barriere-Saatschichtsystems besteht darin, das Material in den tiefen TSVs konform und kompakt abzuscheiden. Hierzu wurden die Prozessparameter wie Gasfluss, Druck und Temperatur an Teststrukturen zunächst optimiert und die abgeschiedenen Filme charakterisiert und getestet [11]. Zur Verbesserung der intrinsischen Eigenschaften wurden zusätzliche Wasserstoff (H_2)-Plamsazyklen eingeführt. So konnte der Reinheitsgrad der Barriere-Saatschichten erhöht und der elektrische Widerstand halbiert werden.

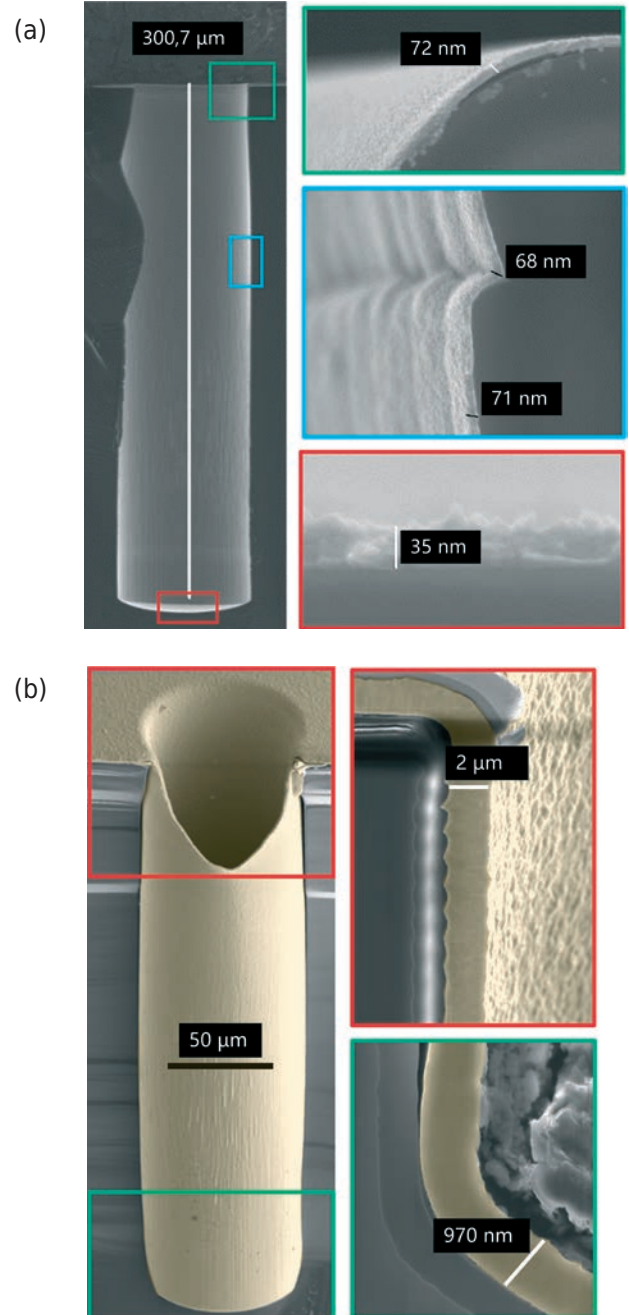


Abb. 4.4: REM-Querschnittsaufnahmen an TSV Strukturen des Co-MOCVD basierten Barriere-Saatschichtsystems (a) vor dem ECD Prozess und (b) der Kupferschicht nach dem ECD Prozess.

unter Verwendung eines kommerziellen Kupferelektrolyten und einer geringen Dosis Netzmittel durchgeführt, was die Machbarkeit eines ressourcenschonenden Prozesses zeigt.

5. Ausblick

Die Ergebnisse des VEProSi-Projektes bilden die Grundlage, um kosteneffizient mehrere Strukturelemente zur gleichen Zeit herstellen zu können, was einen wichtigen Beitrag auf dem Gebiet der 3D-Integration darstellt. Mit dem Ziel der Einführung dieser Technologie als modularer Standardprozess der X-FAB können davon auch Kunden mit kleinem und kleinstem Wafervolumen profitieren. Gleichzeitig bietet die Einführung und Qualifizierung der Technologie in die Produktionslinie der X-FAB auch die Möglichkeit einer Massenproduktionsfertigung und einer eventuellen technischen Modifikation für den konkreten hochvolumigen Anwendungsfall.

Durch das Anlagenkonzept, das durch NBT entwickelt wurde, kann der Prozess zur hochkonformen Füllung von TSVs individuell an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Die gravitationsgestützte Abscheidung verhindert die Blasenbildung in den TSVs. Die Entwicklung einer universellen Anlage ermöglicht es, eine kostengünstige, vielseitige Lösung zur Verfügung zu stellen.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit den ersten Sensor-Demonstratoren wird bei KETEK bereits der Formfaktor eines möglichen, kommerziellen Produktes evaluiert, welches im Anschluss an das Projekt bei X-FAB als Prototyp gefertigt werden soll. Die ersten Gespräche hinsichtlich einer Realisierbarkeit sowie der notwendigen Prozessqualifikation und die damit verbundenen Kosten wurden bereits mit X-FAB geführt. Für die finale Entscheidung müssen allerdings noch die Ergebnisse aus dem zweiten Technologiedurchlauf bewertet werden.

Am Fraunhofer ENAS wird aktuell der erarbeitete PPR-Prozess von Coupon-Level auf Wafer-Level skaliert. Zudem erfolgen experimentelle Versuche zur Beschichtung von TSVs mit ECD-Goldschichten.

Außerdem soll das Simulationsmodell der Kupfer-ECD für die Goldabscheidung angepasst werden.

Die Übertragung des Co-MOCVD Prozesses in die Prozesskette ist ein wichtiger Schritt für die Gesamtintegrationstechnologie. Die Bewertung der elektrischen Eigenschaften der auf den Co-Schichten erzeugten Strukturen ist dabei von besonderem Interesse. Im Projekt lag der Fokus vor allem auf der Betrachtung und Ausnutzung der Saatschichteigenschaften des Co-Films. Die Untersuchung der Barriere-Eigenschaften stellt einen interessanten Anknüpfungspunkt für Folgeprojekte dar.

Quellenverzeichnis:

- [1] Bauer, T., SEMICON WEST 2014, Session Next Generation MEMS
- [2] Delbos, E., et al., ECS TRANSACTIONS; 25, 38; 109-118 (2010)
- [3] West, A., et al., JECs, 152 (10) C645-C651 (2005)
- [4] Hofmann, L., et al., AMC 2007, Mater. Res. Soc. Conf. Proc., pp 623-630 (2008)
- [5] Inoue, F., et al., IITC, IEEE Conf. Proc. (2014)
- [6] Schmidt, R., et al., Tagungsband ZVO-Oberflächentag, Bremen (2009)
- [7] COMSOL Multiphysics v. 5.3. COMSOL AB, Stockholm, Schweden (2017)
- [8] Mattsson, E., et al., T. Faraday Soc. 55, pp 1586-1601 (1959)
- [9] Majima, H., et al., Metall. Trans. B 18B, pp 41-47 (1987)
- [10] Quickenden, T. I., et al., J. Electrochem. Soc. 143, pp 1248-1253 (1996)
- [11] Esmaeili, S., et al., MEE, 211, 55-59 (2019)

Synthese

ElektroWirbel - Schließung industrieller Stoffkreisläufe durch neue elektrochemische Wirbelbettreaktoren

Autoren:

André Tschöpe⁵, Matthias Franzreb⁵, Christian Abt², Klaus-Michael Mangold², Alexandra Rommerskirchen³, Tomas Klicpera⁶, Matthias Woyciechowski⁷, Yuliya Schießer¹

¹ Covestro Deutschland AG, Leverkusen

² DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.

³ DWI - Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V., Aachen

⁴ Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Alzenau

⁵ Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe

⁶ FuMA-Tech Gesellschaft für funktionelle Membranen und Anlagentechnologie mbH, Bietigheim-Bissingen

⁷ Evonik Technology & Infrastructure GmbH, Essen

Zusammenfassung

Das Projekt hat die Schließung von Prozesskreisläufen in der chemischen Industrie durch Aufbereitung salzhaltiger Prozessabwässer mittels elektrochemischer Wirbelbett-Reaktoren zum Ziel. Die zu lösenden Aufgaben bestehen in der Entfernung von organischen Verunreinigungen und in der Wiedergewinnung des Salzes. In diesem Projekt werden zwei neuartige Wirbelbett-Elektroden entwickelt, die Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI) zur Salzaufkonzentrierung und die magnetische Wirbelbett-Elektrode zur Beseitigung organischer Verunreinigungen.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Neuartiges Wirbelbettreaktorsystem mit großer spezifischer Oberfläche einer Partikelelektrode und verbesserter Kontaktierung durch magnetisch induzierte Partikelkettung bei gleichzeitiger Fluidisierung des Wirbelbetts.
- Syntheserouten zur Herstellung von Adsorber-Partikel im schwer zugänglichen Partikel-Größenbereich von 100 bis 200 µm.
- Nachweis, dass die Fluss-kapazitive Deionisierung salzhaltige Wasserströme entsalzen und aufkonzentrieren kann.

1. Einleitung

Die großtechnischen Synthesen organischer Zwischenprodukte verlaufen in viel Fällen über eine Chlorierung von Grundstoffen. Beispiel hierfür ist die Herstellung von Vinylchlorid aus Ethen mit einer weltweiten Jahresproduktion in 2002 von ca. 27,8 Mio.t [1]. Elementares Chlor wird für die Synthese von ca. 2/3 aller chemischen Produkte, z. B. Polymere, Pflanzenschutzmittel

und Arzneistoffe eingesetzt. Der jährliche, weltweite Chlorbedarf beträgt ca. 68 Mio. t (in 2008) mit steigender Tendenz [2]. Bei der Umsetzung von Chlor mit organischen Verbindungen und bei den folgenden Verarbeitungsschritten fallen in der Regel salzhaltige Abwässer an, deren Salzkonzentrationen jedoch so gering sind, dass ein Einsatz als Eduktstrom nicht möglich ist, z. B. in der Chloralkali-Elektrolyse. Zudem enthalten die Abwässer häufig organische Verunreinigungen, die abgetrennt werden müssen.

Die umweltgerechte Entsorgung dieser Abwässer ist mit hohen Kosten verbunden. Zudem stören salzhaltige Abwässer den biologischen Abbau in Kläranlagen. Sinnvoller ist die Aufbereitung der Abwässer mit dem Ziel der Rückführung der Wertstoffe und des Wassers in den Produktionsprozess. Folglich bestehen die Aufgaben bei der Schließung der Prozesskreisläufe zum einen in der Aufkonzentration des Salzes und zum anderen in der Beseitigung der organischen Verunreinigungen.

2. Ausgangssituation

Aktuell gehen diese Aufgaben in Ermangelung effizienter Verfahren mit einem hohen apparativen und energetischen Aufwand einher. Gängiges Verfahren zur Aufkonzentration ist z. B. die thermische Verdampfung des Wassers, was mit einem hohen Energieverbrauch verbunden und daher ökonomisch und ökologisch nicht nachhaltig ist. Ebenso gibt es aktuell bei hohen organischen Belastungen oder bei bestimmten Verbindungsklassen keine technischen Lösungen zur Aufreinigung hin zu Spezifikationen, die einen Einsatz als Prozesswasser erlauben.

3. Motivation und Ziele

Das Projekt hat die Schließung von Prozesskreisläufen in der chemischen Industrie durch Aufbereitung salzhaltiger Prozessabwässer mittels neuartiger elektrochemischer Wirbelbett-Reaktoren zum Ziel.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Im Rahmen des Verbundprojektes (Abb. 1) sollen zwei Verfahren entwickelt werden:

- Magnetische Wirbelbettelektrode zur Entfernung organischer Bestandteile
- Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI) zur Aufkonzentration der Salzlösungen

Auf Basis der Ergebnisse soll ein Prozessdesign entwickelt und bewertet werden.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

3.2.1. Magnetisch induzierte Wirbelbettreaktoren zur elektrochemischen Abwasserreinigung

Elektrochemische Prozesse laufen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und umgebener Lösung ab. Um hohe Umsatzraten zu erzielen, muss das Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Lösungsvolumen maximiert werden. Eine Möglichkeit stellen Wirbelbett-Elektroden auf Basis fluidisierter Feinstpartikel dar, da diese hohe spezifische Oberflächen besitzen. Zudem bieten Wirbelbett-Elektroden den Vorteil, dass sie auch im Falle feststoffhaltiger Prozessströme nicht zur Verstopfung und Verblockung neigen. Ein weiterer Vorteil zeigt sich für Betriebsbedingungen, bei denen es aufgrund der Höhe der angelegten Spannung an der Partikelelekt-

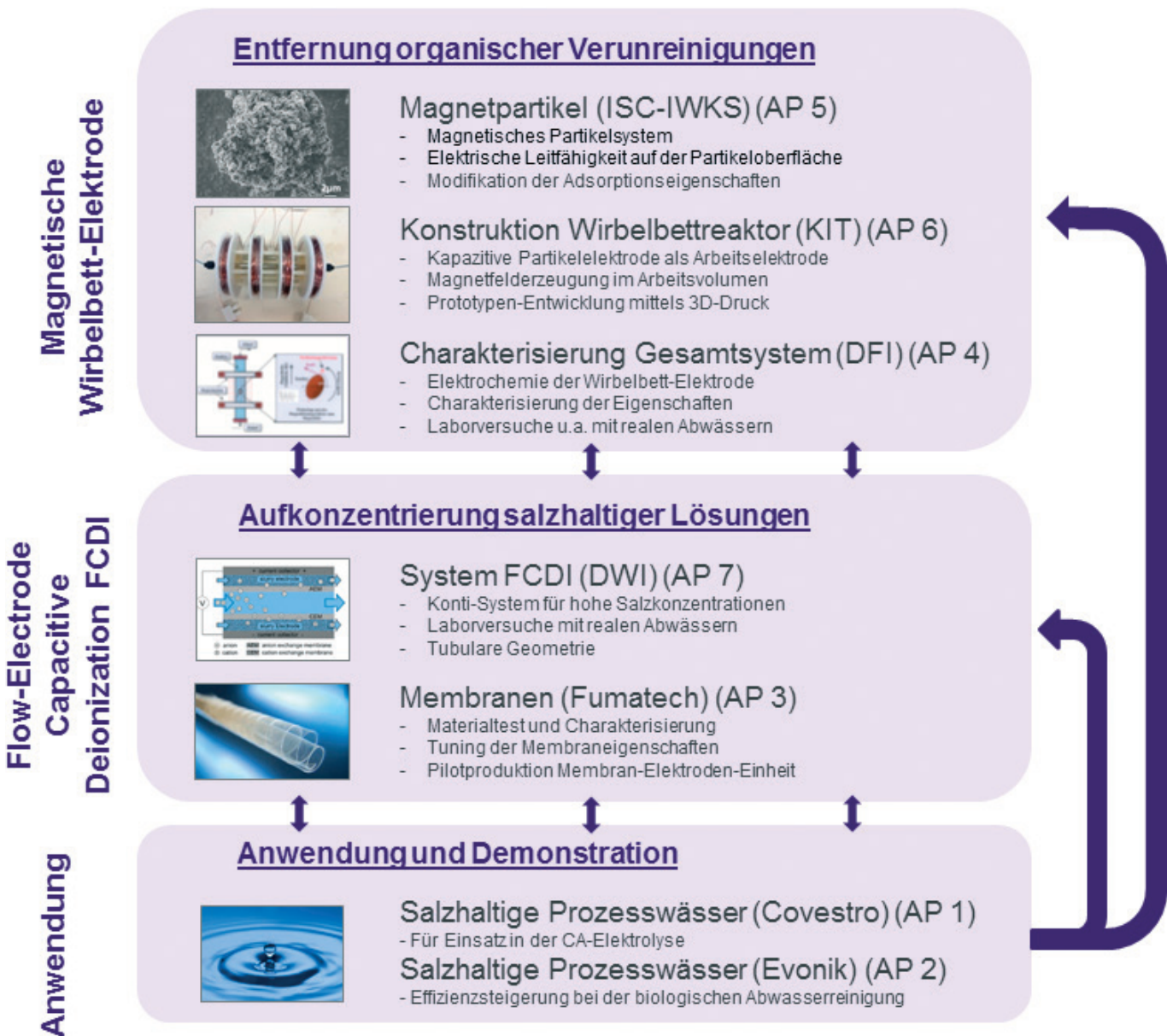


Abb. 1: Projektstruktur

rode zur Gasbildung kommt und dadurch die Kontaktfläche verringert wird. Dennoch finden in der Praxis Wirbelbett-Elektroden bisher wenig Verwendung, da eine kontrollierte Fluidisierung sowie die ausreichende elektrische Kontaktierung dieser Wirbelbetten große Herausforderungen darstellen.

Einen wesentlichen Bestandteil eines magnetisch induzierten Wirbelbettreaktors bilden magnetisch steuerbare Partikel, die in einem magnetischen Wirbelbett in der Schwebe gehalten werden können und die zugleich gute Adsorber für organische Spurenstoffe sind. Ad- und Desorptionsvorgänge sollen über die Manipulation des Oberflächenpotentials aktiv gesteuert werden können. Im Projekt wurden verschiedene Syntheserouten in Kombination mit adäquaten technischen skalierbaren Verfahren zur Herstellung von Partikeln entwickelt und getestet. Die Herausforderung bestand darin, den optimalen, aber schwer zugänglichen Partikel-Größenbereich von 100 bis 200 μm zu realisieren und zugleich eine Reihe heterogener und schwer vereinbarer Eigenschaften im Hinblick auf Porosität/Adsorptivität, Magnetismus, Leitfähigkeit und Dichte/Sedimentationsverhalten in den Partikeln zusammenzuführen.

Mittels der Verwendung leitfähiger und zugleich magnetisierbarer Feinstpartikel sowie der Überlagerung eines externen Magnetfeldes vereint das neuartige Reaktorsystem (Abb. 2) die Vorteile der großen spezifischen Oberfläche einer Partikelelektrode mit einer verbesserten Kontaktierung durch magnetisch induzierte Partikelkettung bei gleichzeitiger Fluidisierung des Wirbelbetts.

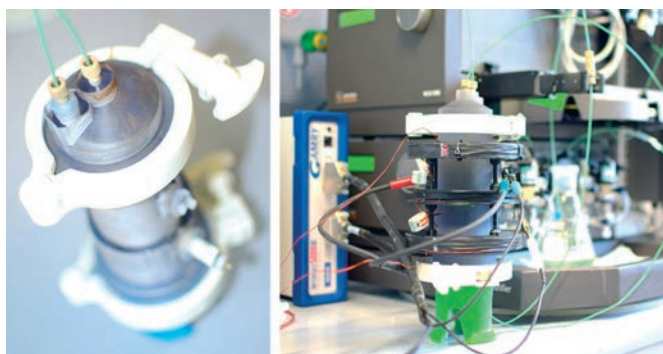


Abb. 2: 3D-gedruckter magnetisch induzierter Wirbelbettreaktor mit und ohne Elektrospeule

3.2.2. Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI)

FCDI (Abb. 3) ist ein elektrochemischer Entsalzungsprozess, der kapazitive Suspensionselektroden auf Basis von Kohlenstoffmaterialien zur Entsalzung von wässrigen Strömen nutzt. Für die kontinuierliche FCDI existierte bei Projektbeginn ein Proof-of-Principle im Labor,

der bei niedrigen Salzkonzentrationen durchgeführt wurde [3]. Dabei bestach das Prozessprinzip durch die große Wasserrückgewinnungsrate, Entsalzungsleistung und Salzadsorptionskapazität sowie der kontinuierlichen Fahrweise [3].

Das Ziel des Projektes ist es, einen Nachweis über die (1) notwendige technische Eignung des Prozesses für die angedachten Anwendungsfälle zu erbringen, (2) einen konkurrenzfähigen Energiebedarf zu erreichen, (3) ein Konzept zum Upscaling der Technologie zu entwickeln, sowie (4) eine abschließende wirtschaftliche Betrachtung für verschiedene potentielle Anwendungsfälle durchzuführen.

Dabei wird neben der Entwicklung neuer Prozess- und Moduldesigns [5] auch der Einfluss der eingesetzten Materialien für die fließfähigen Elektroden [6] und Membranen untersucht.

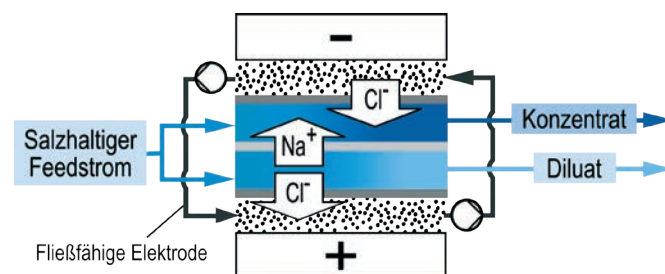


Abb. 3: Schemazeichnung eines kontinuierlichen Fluss-kapazitiven Deionierungsprozesses im Einzelmodul [2]. (erstellt von A. Rommerskirchen)

Parallel soll ein Prozessmodell erarbeitet werden, welches die zielgerichtete Weiterentwicklung der Technologie unterstützen [7] sowie als Basis für eine spätere Einbindung in Anlagenmodelle dienen soll.

4. Ergebnisse

4.1 Magnetisch induzierte Wirbelbettreaktoren zur elektrochemischen Abwasserreinigung

Es wurden Aktivkohlen verschiedener Hersteller und Magnetpartikel-Typen (Magnetit, MagSilica, Carbo-nyleisen) mit Hilfe verschiedener organischer Binder (UV- und thermische härtende Acrylat-Oligomere, Methylcellulose, Alginate-basierte Binder) wie auch mit anorganischen Bindern (silicatische Systeme auf Basis von Wasserglas oder Silica-Solen) zusammengeführt. Während die En-Bloc-Kompositherstellung mit anschließender Verkleinerung durch Mahlen und Fraktionierung durch Sieben überproportional viel Ausschuss produzierte, ergaben die technischen Verfahren wie Sprühtrocknung im Mittel zu kleine oder im Falle der schwingungsinduzierten Vertropfung zu große Partikel.

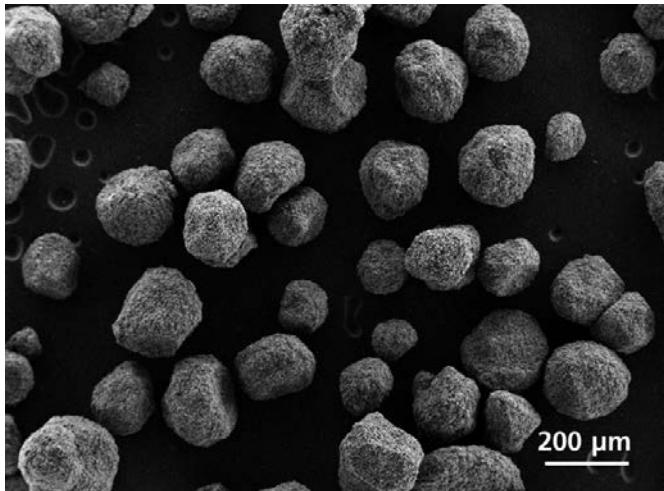


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kompositpartikeln hergestellt mit der schwingungsinduzierten Vertropfungsmethode

Ein bestmöglicher Kompromiss wurde mit einer optimierten schwingungsinduzierten Vertropfungs-/Extrusionsmethode auf Basis eines wasserbasierten Alginate-Bindersystems gefunden, mit dem die geforderten Baseigenschaften der Partikel im Hinblick auf Größe, Dichte, Porosität, Magnetisierung, Leitfähigkeit und Stabilität realisiert wurden (Abb. 4). Das Baukastenprinzip ermöglicht dabei den nachträglichen Austausch der funktionalen Komponenten (sorptive oder magnetische) zur Anpassung an die spezifische Trennungsaufgabe. Derzeit wird die Leistungsfähigkeit, die Stabilität und das Regenerationsverhalten der Partikel im magnetischen Wirbelbett-Reaktor studiert.

Zur Charakterisierung des Wirbelbett-Reaktorsystems wurden die Ausbeuten für elektrochemische Reaktionen eines auf Kaliumhexacyanoferrat beruhenden Redoxsystems mit und ohne Magnetfeldeinfluss verglichen. Hierbei konnte eine starke Verbesserung der erzielten Ausbeuten im Falle einer magnetisch unterstützten Kontaktierung der Wirbelbettelektrode nachgewiesen werden (Abb. 5 A). Das Reaktorsystem eignet sich auch für andere Betriebsmodi. Beispielhaft wurde die zweistufige Elimination von Phenol aus wässrigen Lösungen untersucht. Dabei wird in der 1. Stufe im Festbettmodus Phenol an die Partikelschüttung adsorbiert und in der 2. Stufe die Partikelschüttung regeneriert. Die Regeneration der Partikel wird im Wirbelbettmodus durch die elektrochemische Zersetzung von Phenol durchgeführt. Hierbei ist der Wirbelbettmodus wichtig, da es zu einer intensiven Gasbildung bei der Zersetzung von Phenol kommt und die Kontaktierung der Partikelelektrode beeinträchtigt wird. Dabei zeigt sich, dass mittels des zweistufigen Prozesses die vollständig beladenen magnetischen Aktivkohlepartikel teilregeneriert und wiederbeladen werden können (Abb. 5 B).

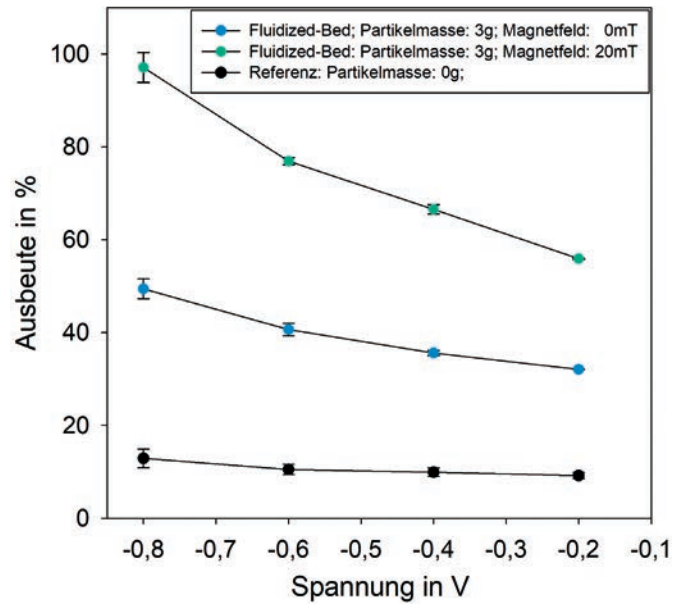


Abb. 5 A: Vergleich der elektrochemischen Umsetzung von Kaliumhexacyanoferrat innerhalb der Wirbelbettelektrode mit und ohne Magnetfeldeinfluss sowie mit einer einfachen Gitternetzelektrode ohne Partikelbett als Referenzversuch; Autor: A. Tschöpe

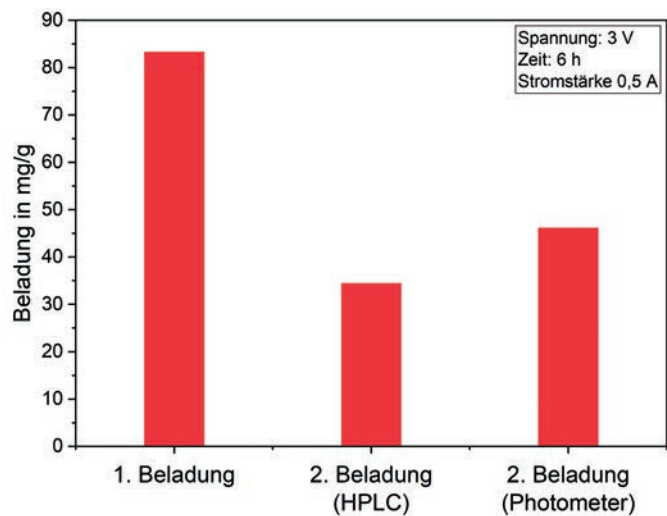


Abb. 5 B: Wiederbeladung der Partikelbettelektrode mit Phenol: Darstellung der ersten und zweiten Beladung der Partikelelektrode. 2. Beladung: Analyse der Beladung mittels HPLC (High Pressure Liquide Chromatography) und Photometer

Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI)

Es wurde gezeigt, dass die Fluss-kapazitive Deionisierung salzhaltige Wasserströme entsalzen und aufkonzentrieren kann, sodass ein Einsatz als Eduktstrom denkbar ist. Dabei können hohe Wasserrückgewinnungs- und Aufkonzentrationsraten erreicht werden (Abb. 6). Der Energiebedarf für die Fluss-kapazitive Deionisierung konnte im Laufe des Projektes deutlich gesenkt werden und ist inzwischen konkurrenzfähig mit etablierten Prozessen (Abb. 7). Herausforderungen, wie

z. B. die schwankende Qualität der eingesetzten Aktivkohle, konnten durch gezielte Modul- und Methodenentwicklung begegnet werden.

Überraschenderweise zeigte sich beim Einsatz von Salzmischungen ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$; $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$; $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$), dass durch entsprechende Wahl der Betriebsbedingungen eine Trennung der Ionen möglich war und damit annähernd saubere NaCl -, NaNO_3 - bzw. Na_2CO_3 -Konzentrate erzeugt werden konnten.

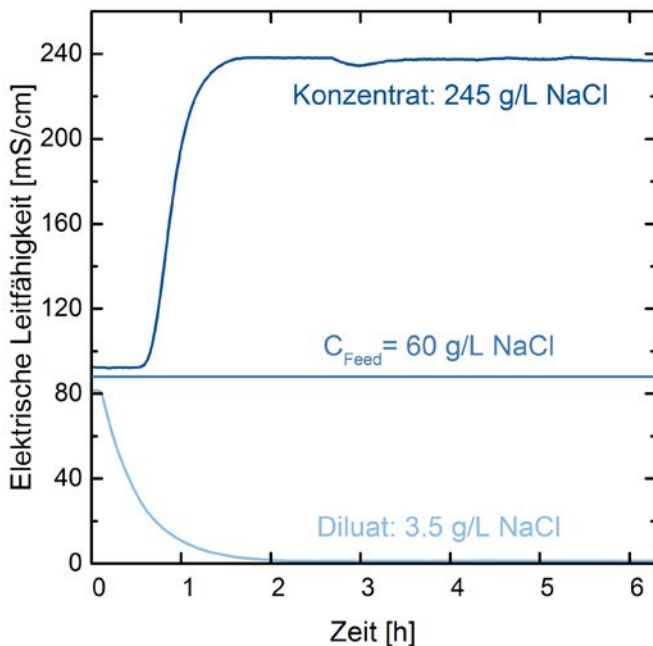


Abb. 6: Entsalzung und Aufkonzentration einer NaCl -Lösung in einem kontinuierlichen FCDI-Prozess. (erstellt von Alexandra Rommerskirchen)

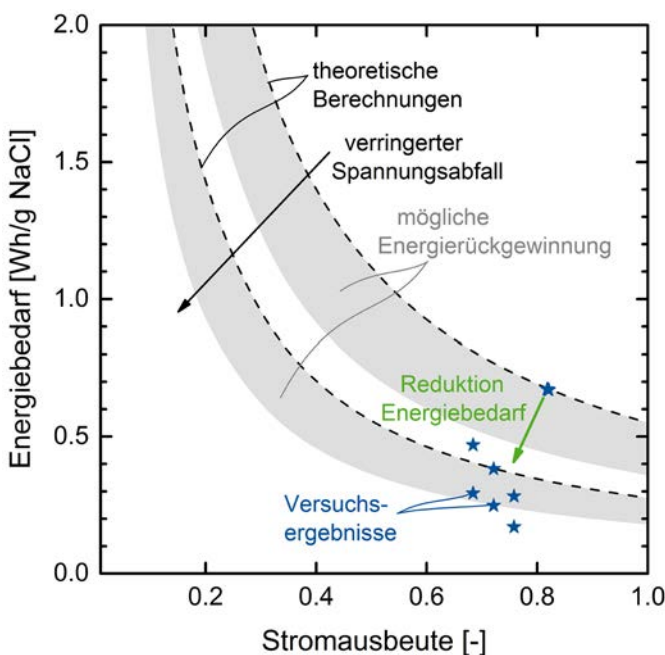


Abb. 7: FCDI-Energiebedarf in Abhängigkeit von der Stromausbeute. (erstellt von Alexandra Rommerskirchen)

Derzeit wird vermehrt an einem Konzept zum Upscaling der Technologie gearbeitet, das Verhalten bei der Behandlung realer Abwässer untersucht sowie an Untersuchungen hinsichtlich Selektivitäten für bestimmte Stoffe gearbeitet, die als Vorbereitung für die abschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Bewertung der neuen Technologie notwendig sind.

5. Ausblick

Die im Laufe des Projektes erzielten großen Fortschritte zeigen die bestehenden Potentiale der noch recht jungen Technologien auf. Langzeitstudien mit realen Abwässern, Versuche hinsichtlich Selektivität sowie eine wirtschaftliche Bewertung stehen noch aus.

Quellenverzeichnis:

- [1] Winnacker, Küchler, Chemische Technik, Bd. 5, R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hg.), Wiley-VCH, 5. Aufl. (2005) S. 25.
- [2] J. Jörissen, T. Turek, R. Weber, Chemie in unserer Zeit, 2011, 45, 172-183
- [3] Yuri Gendel, Alexandra K. E. Rommerskirchen, Oana David, Matthias Wessling; "Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology", Electrochemistry Communications 46 (2014) Seiten 152-156, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.004>.
- [4] Alexandra Rommerskirchen, Yuri Gendel, Matthias Wessling; "Single module flow-electrode capacitive deionization for continuous water desalination", Electrochemistry Communications 60 (2015) Seiten 34-37, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.018>.
- [5] Alexandra Rommerskirchen, Christian J. Linnartz, Daniel Müller, Lisa K. Willenberg, Matthias Wessling; "Energy Recovery and Process Design in Continuous Flow-Electrode Capacitive Deionization Processes", ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6/10 (2018) Seiten 13007-13015, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02466>.
- [6] Alexandra Rommerskirchen, Anna Kalde, Christian J. Linnartz, Leon Bongers, Georg Linz, Matthias Wessling; "Unraveling charge transport in carbon flow-electrodes: Performance prediction for desalination applications", Carbon 145 (2019) Seiten 507-520, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.053>.
- [7] Alexandra Rommerskirchen, Burkhard Ohs, Karl Arturo Hepp, Robert Femmer, Matthias Wessling; "Modeling continuous flow-electrode capacitive deionization processes with ion-exchange membranes", Journal of Membrane Science 546 (2018) Seiten 188-196, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.026>.

EPSYLON - Elektrochemische Biphenolsynthese durch direkte Kupplung an modernen Kohlenstoffanoden

Autoren:

Robert Franke¹, Mark Oliver Kristen¹, Tobias Graßl², Rieke Neuber², Thorsten Matthée², Hans-Jürgen Förster³, Maximilian Selt⁴, Barbara Gleede⁴, Siegfried Waldvogel⁴

¹Evonik Performance Materials GmbH, Marl

²CONDIAS GmbH, Itzehoe

³Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH, Eilenburg

⁴Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz

Zusammenfassung

Das EPSYLON-Verbundprojekt beschäftigt sich mit der Erforschung sowie der technischen Umsetzung eines allgemein anwendbaren elektrochemischen Verfahrens zur Biphenolsynthese. Dabei stand, neben der generellen Etablierung einer Synthesemethode, auch die Entwicklung neuartiger Bor-dotierter Diamantelektroden in geeigneter Geometrie und der Bau einer skalierten Fluss-elektrolysezelle im Fokus der Projektarbeit. Daneben war ein mechanistisches Verständnis der chemischen Vorgänge während der Reaktion von hoher Bedeutung, um z. B. Voraussagen über Oxidationspotentiale treffen zu können. Die im Projekt dargestellten Biphenole wurden schließlich für die Synthese neuer Hochleistungslegierungen für die Hydroformylierung eingesetzt.

1. Einleitung

Die stoffliche Nutzung von Strom zur Herstellung von Wertprodukten erlaubt sowohl die Vermeidung von Abfällen, als auch die Verminderung des Verbrauchs von knappen Rohstoffen. Letztere, wie z. B. Edelmetalle, stehen lediglich begrenzt und häufig nur in politisch instabilen Regionen zur Verfügung. Der Zugang zu diesen Rohstoffen und deren Verfügbarkeit stellt somit eine der wichtigsten Herausforderungen an die moderne Industriegesellschaft dar. Mithilfe von modernen, kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien in Kombination mit innovativen Elektrolytsystemen können bestehende Grenzen der Elektrosynthese überwunden und weit verschoben werden.

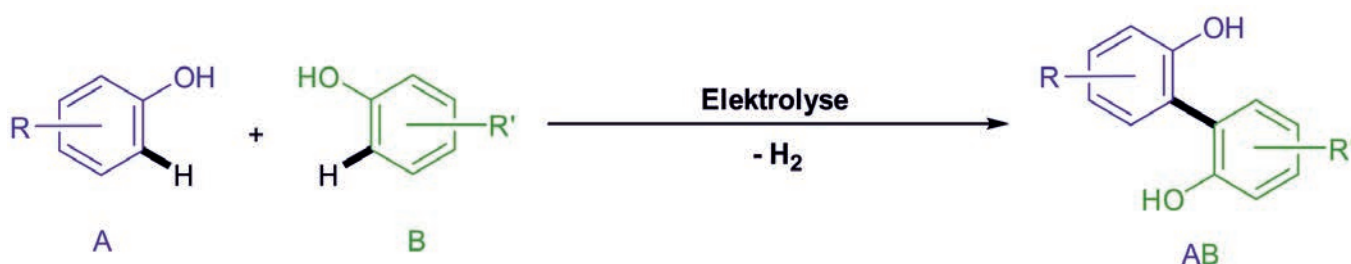


Abb. 1: Allgemeines Schema zur elektrochemischen Darstellung von Biphenolen (M. Selt, B. Gleede)

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Neue allgemein anwendbare elektrochemische Synthesemethode für die Homo- und Kreuzkupplung zu Biphenolen.
- Neue und optimierte Bor-dotierte Diamantelektroden (BDD).
- Durchführung von elektroorganischen Synthesen in skalierten Flusszellen mit neuem, innovativen Zelldesign.

Mit diesem Projekt werden diese Aspekte in der Biphenolkupplung adressiert. Diese Substanzklasse hat eine vielfältige Anwendung als Ligandenvorstufe in Übergangsmetallkatalysierten, technisch-relevanten Umsetzungen, aber auch als Vorstufen für weitere Anwendungen in der Spezialchemie wie z. B. bei Flammenschutzmitteln, Pharmazeutika und Agrochemikalien. Die Verwendung von Strom als Reagenz und zur stofflichen Nutzung, welche viele konventionelle Schritte abkürzt, birgt ein hohes Effizienzpotenzial und verspricht einen großen Wirtschaftlichkeitsvorsprung. Mit einer angebotsabhän-

gigen Steuerung von energieintensiven Prozessen kann außerdem ein Beitrag zur besseren Netzintegration regenerativer Energien geleistet werden. Ein zeitweiser Einsatz von Stromüberschüssen aus überlasteten Netzen könnte hiermit ebenfalls realisiert werden.

2. Ausgangssituation

Klassische Elektrodenmaterialien wie Platin, Bleioxid oder Graphit besitzen nur eine eingeschränkte Nutzbarkeit für die elektroorganische Synthese, da ihr Spannungspotential für sehr viele Reaktionen nicht ausreichend ist. BDD-Elektroden erweitern das für elektroorganische Reaktionen zugängliche Feld ganz erheblich und bieten außerdem die Möglichkeit, durch Materialvariationen die Selektivität der Synthesen gezielt zu beeinflussen.

Diamantelektroden wurden allerdings bisher ausschließlich zu Forschungszwecken im Bereich der elektroorganischen Synthesen eingesetzt. Die im Rahmen von Forschungsvorhaben untersuchten Elektrolytvolumina und die Elektrodenflächen hatten dabei die von Labormustern nie überschritten.

Bisherige technische Anwendungen von BDD-Elektroden bezogen sich ausschließlich auf wässrige Elektrolyte, zu nichtwässrigen Elektrolyten lagen somit keine Erfahrungen mit Elektrolyseuren mit BDD-Elektroden im industriellen Einsatz vor. Daher fehlten Erkenntnisse über die Langzeitstabilität der zu verwendeten Zellenbaumaterialien bei den zu erwartenden Reaktionsbedingungen.

Bipolare Stapelzellen mit BDD-Anoden, die eine leichte Skalierbarkeit ermöglichen, waren für Anwendungen im technischen Maßstab bisher nicht bekannt.

Biphenole sind chemisch interessante Ausgangsverbindungen, welche als essentielle Vorstufen für Liganden der Übergangsmetallkatalyse mit hoher technischer Relevanz dienen. Sie werden unter anderem für Liganden, die in großtechnischen Prozessen wie der Hydroformylierung oder der Hydrocyanierung Anwendung finden, benötigt. Für die anodische Phenolkupplung zu den symmetrischen Biphenolen wurden keine breit anwendbaren Elektrolysen berichtet.

In eigenen Vorarbeiten konnte für das sowohl akademisch als auch technisch relevante einfache Biphenol 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol (TMBP) die direkte und selektive Kupplung an Bor-dotierten Diamantelektroden gezeigt werden. Dieses Verfahren lässt sich mittels Additiven aus fluoridierten Alkoholen erweitern. Da sich an Bor-dotiertem Diamant selektiv Phenoxyradikale generieren lassen, kann dies auch zur Kreuzkupplung genutzt werden.

Auch die direkte anodische Kreuzkupplung von zwei unterschiedlichen Phenolen konnte bereits gezeigt werden. Der Schlüssel ist dabei eine neuartige Elektrolyt-

steuerung. Sowohl die Nutzung einer Solvenssteuerung zur Kreuzkupplung als auch der Einsatz von Diamantelektroden wurden zum damaligen Zeitpunkt nicht in einem Flusselektrolyseur zur Herstellung organischer Substanzen angewandt.

3. Motivation und Ziele

Elektroorganische Synthesen sind bekannt dafür, dass sie den Zugang zu Chemikalien bzw. ganzen Chemikalienklassen ermöglichen, die auf konventionellem Weg gar nicht oder nur unter extrem großen Aufwand zugänglich sind. Eine industriell sehr wichtige Substanzklasse sind 2,2'-Biphenole, die beispielsweise als essentielle Vorstufen für Liganden der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt werden und somit von hoher technischer Relevanz sind. Die überragenden Vorteile der Elektrosynthese liegen in dem Verzicht auf Kupplungsreagenzien, der Verringerung von Nebenprodukten und damit der Vermeidung von Reagenzabfällen, da hier auf Abgangsfunktionalitäten gänzlich verzichtet werden kann. Innerhalb des Vorhabens sollte ein breit anwendbares elektroorganisches Verfahren, das in den technischen Maßstab hochskaliert werden kann, zur praktikablen und nachhaltigen Herstellung von Biphenolen realisiert werden. Neben der gezielten anodischen Homokupplung von Phenolen sollte auch eine direkte anodische Kreuzkupplung vorangetrieben werden, da diese den Zugang zu nicht-symmetrischen 2,2'-Biphenolen um viele Synthesestufen dramatisch verkürzt.

Als Anodenmaterial sollte der sehr korrosionsstabile und „Fouling“-resistente Bor-dotierte Diamant verwendet werden. Dieser wurde im Rahmen des Projekts erstmals im größeren Maßstab für eine elektroorganische Synthese eingesetzt und sollte im Hinblick auf eine breite Anwendbarkeit erschaffen werden. Diese Anoden sollten auch für die Kreuzkupplung Verwendung finden und vor allem Platin ersetzen. Weiteres wichtiges Projektziel war auch, mit den elaborierten Elektroden/Elektrolytkombinationen neuartige bipolare Flusszellen zu entwerfen, die dann als leicht hochskalierbare Elektrolyseure zum Einsatz kommen.

Essentiell für das neue Verfahren ist ein vertieftes Verständnis über die elementaren Prozesse an den Elektroden und im Elektrolyten, daher sollten mechanistische Untersuchungen und Simulationsrechnungen einen integralen Bestandteil des Projektes bilden. Die direkte industrielle Anwendbarkeit der Biphenole als Bausteine für neue Liganden sollte am Beispiel der Verwendung in der großtechnisch sehr bedeutsamen Hydroformylierung nachgewiesen werden.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Übergeordnetes Ziel war, die Materialinnovationen der einzelnen Teilvorhaben so zu verbinden und abzustimmen, dass eine schnelle Rückmeldung der anderen Partner möglich war, um unmittelbar den nächsten Iterations- und Innovationsschritt einzuleiten. Wichtig war dabei, dass man in sämtlichen Teilprojekten stets sehr nah an den Arbeiten der Partner war, da nur so die bestmögliche Zusammenarbeit realisiert werden konnte.

Der finale Test, und damit die Bestätigung, dass das neue elektrosynthetische Verfahren prinzipiell kommerziell einsetzbar ist, war die Synthese größerer Mengen an Biphenolen, die bei Evonik in der Ligandensynthese eingesetzt wurden.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Die Teilvorhaben der Partner und deren angestrebten Innovationen waren:

Evonik Performance Materials GmbH:

Elektroorganische Synthese zur effizienten Ligandenerstellung

Angestrebte Innovationen:

- Neuartige quantenchemische Berechnungsmethode für Oxidationspotentiale.
- Einheitliche und günstige Synthesewege zur Herstellung hochreiner Liganden.
- Generierung neuer bisher nicht zugänglicher Liganden.

Condias GmbH:

Grundlagenarbeiten zur Herstellung von diamantbeschichteten Kohlenstoffanoden

Angestrebte Innovationen:

- Spezifizierung neuer Diamantelektroden für die effiziente organische Synthese der anodischen Phenolkupplung.
- Qualifizierung neuer Grundkörper für die HF-CVD-Beschichtung.
- Herstellung langzeit-stabiler Diamantelektroden für den Einsatz in nicht-wässrigen Elektrolyten.
- Generierung effizienter neuer Prozesse für diese innovativen Materialien.

Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH:

Skalierbare Durchflusselektrolysezellen mit Bor-dotierten Diamantanoden für die elektroorganische Synthese

Angestrebte Innovationen:

- Durchflusselektrolysezellen mit minimalem Elektrodenabstand mit BDD-Anoden für elektroorganische Synthesen.
- Bipolarer modularer Zellaufbau zur optimalen Anpassung der Elektrolyseleistung an den jeweiligen Bedarf.
- Optimierung der Anlagen- und Betriebskosten.

- Neue konstruktive Lösungen für die Anwendung von BDD-Elektroden im technischen Maßstab.

Johannes Gutenberg-Universität Mainz:

Anodische Phenolkupplung

Angestrebte Innovationen:

- Selektive und skalierbare anodische Phenolhomo- und kreuzkupplung im Flusselektrolyseur.
- Mechanistisches Bild und Voraussage zur solvensgesteuerten Kreuzkupplung von Phenolen.
- Skalierbare Phenolkupplungen an BDD-Elektroden als Synthesemethode.

Ein typisches Beispiel für die fachliche Verzahnung sei im Folgenden kurz beschrieben. In der Computational Chemistry Abteilung der Evonik wurden durch Berechnungen neue interessante Liganden, und damit Biphenol-Strukturen, identifiziert, für die durch Anwendung der neuen quantenchemischen Methoden auch die Oxidationspotentiale berechnet werden konnten. An der Uni Mainz wurde darauf das Kupplungsexperiment designt. Hierzu wurden von der Condias die erforderlichen, und auf den Anwendungsfall optimierten, BDD-Elektroden bereitgestellt. Die Erfahrungen, die an der Uni Mainz mit den unterschiedlichen Systemen gesammelt werden konnten, z. B. bzgl. Elektroden-Geometrien, Solvens, Stromstärken, Verweilzeiten usw. flossen dann in das Design der großen Elektrolysezelle der EUT ein. Diese Elektrolysezelle wurde dann an der Uni Mainz genutzt um größere Mengen an Biphenolen herzustellen, die schließlich bei der Evonik auf Ihre Verwendung in der Ligandensynthese untersucht wurden.

4. Ergebnisse

Im Rahmen des EPSYLON-Projektes konnte erfolgreich eine allgemeine Synthesevorschrift für die elektrochemische Homo- und Kreuzkupplung von Phenolen entwickelt werden. Dazu wurden im Zuge von Optimierungsarbeiten ein geeigneter Elektrolyt sowie geeignete Elektrolyseparameter elaboriert. Die Universalität der Methode konnte anhand von acht Kreuzkupplungsreaktionen und einer Homokupplungsreaktion gezeigt werden, wobei Ausbeuten zwischen 35 % und 80 % möglich waren. Damit ist die Elektrosynthese in vielen Fällen so gut wie die konventionelle Synthese und in den meisten Fällen sogar besser als der Peroxidweg.[1] Am Beispiel der Homokupplung von 2,4-Dimethylphenol zu 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol (TMBP) konnte die entwickelte Methode erfolgreich in ein flusselektrochemisches Verfahren überführt und stufenweise hochskaliert werden. Nach ersten Abschätzungen können die dazu notwendigen und im Rahmen des Projekts optimierten BDD-Elektroden nach Variation von z. B. den Trägermaterialien und den einzelnen Verfahrensschritten zu wettbewerbsfähigen Kosten hergestellt werden. Auch haben sie ihre

Robustheit und Langlebigkeit eindrucksvoll unter Beweis gestellt.

In einem speziell für das Projekt entwickelten Flusselektrolyseur mit einer Elektrodenfläche von über 300 cm², konnte TMBP schließlich im technischen Maßstab mit einer Ausbeute von 58 % synthetisiert werden. Zusätzlich konnte anhand dreier Beispiele gezeigt werden, dass auch die elektrochemische Phenol-Phenol-Kreuzkupplung skalierbar ist. In einem Flusselektrolyseur mit einer Elektrodenfläche von 48 cm² konnten Ausbeuten von bis zu 94 % des entsprechenden gemischten Biphenols erhalten werden.

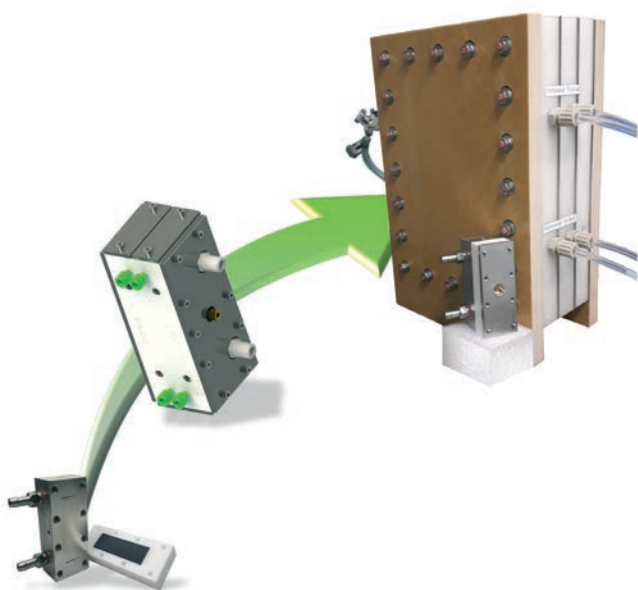


Abb. 2: Verwendete Flusselektrolyseure für die Hochskalierung der entwickelten Elektrosynthese (M. Selt, A. Stenglein)

Des Weiteren wurde eine Aufarbeitungsstrategie entwickelt, die mit dem technischen Maßstab kompatibel ist. Ein weiterer wichtiger Aspekt des entwickelten Verfahrens ist, dass es sich um ein äußerst robustes System handelt, da die Stromdichten bei gleichbleibender Selektivität über zwei Größenordnungen verändert wer-

den können. Damit kann fluktuierender Strombedarf erfolgreich adressiert werden.[2]

Die im aufskalierten Reaktor hergestellten Mengen an TMBP haben bei Evonik eine noch nie dagewesene Reinheit gezeigt. Damit ist eindrucksvoll bewiesen, dass bei optimierter Reaktionsführung die elektroorganische Synthese nicht nur sehr hohe Ausbeuten sondern auch hochreine Produkte liefert. Die neuartigen Biphenole wurden ebenfalls bei Evonik einem Test unterzogen. Hierbei zeigte sich, dass es extrem schwierig war, daraus die gewünschten Phosphor-Liganden zu synthetisieren. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiterverfolgt. Dies schmälert aber in keiner Weise die großartigen Anwendungsmöglichkeiten der elektroorganischen Synthese, da sie ja die gewünschten Biphenole problemlos bereitstellen konnte und dann im anschließenden Synthese Verlauf die Probleme auftraten.

5. Ausblick

Im EPSYLON-Projekt konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die elektroorganische Synthese in der Lage ist, Homo- und Kreuzkupplungen in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten in technisch relevanten Mengen herzustellen. Dies eröffnet nicht nur im konkreten Synthesefall die Möglichkeit, das neue Verfahren in den kommerziellen Maßstab zu überführen, sondern sollte auch für andere bisher traditionell durchgeführte organische Synthesen eine Signalwirkung haben.

Konkret werden derzeit vor allem von der Uni Mainz weitere Schritte zur Etablierung eines Startups für elektroorganische Synthesen unternommen. Die Evonik prüft, in wieweit bereits kurzfristig TMBP kommerziell eingesetzt werden könnte.

Quellenverzeichnis:

- [1] B. Riehl, K. Dyballa, R. Franke, S. Waldvogel, *Synthesis* 2016, 49, 252.
- [2] A. Wiebe, B. Riehl, S. Lips, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Science advances* 2017, 3, eaao3920.

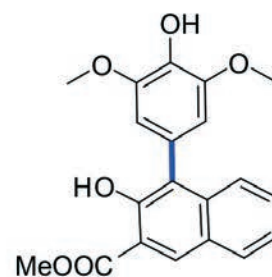
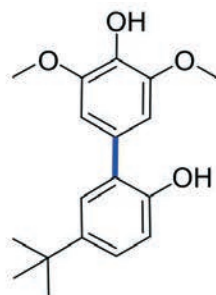


Abb. 3: In der skalierten Elektrolyse synthetisierte Biphenole (B. Gleede)

S3kapel - Skalenübergreifende Simulation von Separationsverfahren mit kapazitiven Elektroden

Autoren:

Tatjana Trunzer¹, Robin Wagner², Siantan Bag³, Matthias Franzreb², Wolfgang Wenzel³, Sonja Berensmeier¹

¹ Technische Universität München / Professur für Selektive Trenntechnik TUM-STT, Garching

² Karlsruher Institut für Technologie / Institut für Funktionelle Grenzflächen KIT-IFG, Karlsruhe

³ Karlsruher Institut für Technologie / Institut für Nanotechnologie KIT-INT, Karlsruhe

Zusammenfassung

Im Projekt S3kapel wird mit Hilfe einer skalenübergreifenden Workflow-Umgebung eine wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Trenn- und Reinigungsverfahren von Biomolekülen entwickelt, die sich auf den Einsatz zweier kapazitiver elektrochemischer Separationssysteme spezialisiert: a) die potential-kontrollierte Chromatographie (PCC), welche nicht-modifizierte Kohlenstoffnanoröhrchen als stationäre Phase und zeitgleich als Arbeitselektrode verwendet und b) die kapazitive Deionisierung (CDI), welche auf einer aktivkohlebasierten Stapelelektrode basiert. Verschiedene Simulationsverfahren verdeutlichen auf multiskalärer Ebene die Wechselwirkungen zwischen Potential, Partikeloberfläche und Zielmolekül und bilden den kapazitiven Elektrodenprozess nach.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entwicklung eines stabilen und reproduzierbaren potential-kontrollierten Chromatographie-Prozesses (PCC-Prozesses) auf Basis von Elektrosorption.
- Analyse des spezifischen Potentialeinflusses und des Einflusses der mobilen Phase auf die Güte und Kapazität des PCC-Prozesses.
- Vorhersage der pH- und konzentrationsabhängigen Speziesverteilung in der kapazitiven Deionisierung (CDI) in Lösung sowie auf dem Sorbens ohne und mit angelegtem elektrischen Potential.
- Erstellung eines Adsorptionsisothermenmodells.
- Molekulare Mechanismen der Adsorption.

1. Einleitung

Kapazitive Separationsverfahren beruhen auf innovativen elektrochemischen Prozessen zur Trennung von Ionen bzw. geladenen Molekülen. Im Gegensatz zu klassischen sorptiven Separationsverfahren, wie z.B. der Ionenaustauschchromatographie, benötigen sie keine chemischen Zusatzstoffe. So kann auf den Einsatz von hochkonzentrierten Salzlösungen zur Regeneration und den resultierenden Prozessschritten verzichtet werden. Der Wechsel zwischen Ad- und Desorption erfolgt schnell und energieeffizient über eine Änderung

des an die Elektroden angelegten Potentials. So wird durch das Aufprägen einer Spannung an die Partikelelektroden die spezifische Oberflächenladung der leitfähigen Materialien gezielt verändert. Polarisierter oder geladene Moleküle sind nun in der Lage, mit dem geladenen Material auf Basis von elektrosorptiven Phänomenen zu interagieren. Eine aufwendige Funktionalisierung des Elektrodenmaterials, wie in herkömmlichen chromatographischen Verfahren oftmals unumgänglich, ist nicht notwendig. Da im Bereich der Biotechnologie auch heutzutage noch sehr hohe Kosten in den entscheidenden Reinigungsschritten von Feinchemikalien oder Aminosäuren anfallen, ist die Entwicklung wirtschaftlich rentabler Prozesse von großer Bedeutung. Trotz zunehmender technischer Nutzung kapazitiver Separationsverfahren in der Wassertechnologie, sind zahlreiche Details des komplexen Zusammenspiels zwischen Elektrostatik, Massentransport und Hydrodynamik nicht vollständig verstanden und werden oftmals nur aus einem konkreten Blickwinkel heraus analysiert. Zur Überwindung dieser Limitierung ist eine skalenübergreifende Betrachtung notwendig, die ausgehend von den Vorgängen auf molekularer Ebene an der Elektrodengrenzfläche bis hin zur Strömungsverteilung in technischen Systemen alle relevanten Effekte berücksichtigt. Zudem muss der spezifische Einfluss der Basiskomponenten, wie die Materialeigenschaften der Elektroden, die Eigenheiten des eingesetzten Fluides oder die Eigenschaften der verwendeten Analyten unabhängig voneinander und im Gesamtverbund untersucht werden.

2. Ausgangssituation

Die Entwicklung kapazitiver chromatographischer Prozesse begann in der Mitte des letzten Jahrhunderts, indem erstmals Okazaki [1] und Fujinaga [2] Ideen zu möglichen Prozessstrukturen veröffentlichten. Es folgten nicht nur Ideen zu unterschiedlichen Säulenkonstruktionen [3, 4] und Packungsmaterialien [5–7], es wurde auch der Einfluss von verschiedenen Elektrolytlösungen [8, 9] auf die optimale Trennung diverser organischer [10, 11] und anorganischer Moleküle [2,

12] untersucht. So gelang es ladungstragende Moleküle an einer partikulären Festbettelektrode zu adsorbieren und durch einen Potentialwechsel zu eluieren [13–15]. Später wurde die analytische Prozessführung auf eine präparative Anwendung übertragen [16] und in eigenen Vorarbeiten der Einsatz von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen als Partikelsystem vorgestellt [17]. Im Bereich der Modellierung chromatographischer Systeme werden in der Literatur zwei Ansätze vorgestellt: (i) Methoden zur thermodynamischen, empirischen Beschreibung der Gleichgewichtseinstellung an Oberflächen [18, 19] und (ii) Methoden, die neben der Beschreibung des Gleichgewichtszustands auch kinetische Phänomene berücksichtigen. So wird ein Ansatz zur Beschreibung des Stofftransports in porösen Systemen mit der Beschreibung einer elektrochemischen Doppelschicht kombiniert [20, 21]. Eine komplexe Beschreibung aller prozessrelevanten Einflussgrößen, die zum Verständnis des Adsorptionsprozesses dienen, werden jedoch nicht ausreichend erfasst.

Im Forschungsfeld der kapazitiven Flachelektroden finden sich in der Literatur Zellen, die aus porösen kohlenstoffhaltigen Partikeln oder Fasern aufgebaut und durch einen geringen Zusatz an polymeren Bindern zusammengehalten werden [18]. In der theoretischen Betrachtung findet sich oftmals eine Beschreibung verschiedener Porensysteme (Makroporen, Mikroporen) [22], in denen unterschiedliche Stofftransportvorgänge untersucht werden [18, 23]. Diese gelten jedoch nur für einfache geometrische Anordnungen und sind nicht über einen übergeordneten Workflow mit molekuldynamischen Gleichgewichtsberechnungen oder fluidischen Simulationen eines Gesamtmoduls kombinierbar. Ebenso werden Konzentrationsgradienten senkrecht zur Elektrode [21, 24] und Konzentrations- und Potentialgradienten innerhalb der Makroporen nicht oder nur vereinfacht berücksichtigt. Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme einer idealen Symmetrie des angelegten Potentialprofils zwischen Anode und Kathode. Diese Annahme ist für die Reinigung von Salzen in guter Näherung erfüllt, im Falle biologischer Moleküle, wie z.B. organischer Säuren, ist aber aufgrund der stark unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Protonen und der Säureanionen von einer asymmetrischen Aufteilung des Potentials auszugehen. So ist festzustellen, dass trotz der im letzten Jahrzehnt erreichten Fortschritte in der Modellierung elektrochemischer Prozesse mit porösen Flachelektroden die bisherigen Modelle auf spezielle Anwendungen anzuwenden sind, die Beschreibung eines allgemeinen Verfahrens jedoch fehlt.

3. Motivation und Ziele

Um die Nachteile herkömmlicher Separationsverfahren zu umgehen und die Vorteile innovativer kapazitiver Trennverfahren auszubauen, ist es das übergeordnete Ziel des Projekts S3kapel, den auf chemischen Stimuli basierenden Ionenaustausch durch ein nachhaltiges, rein physikalisch kontrolliertes Verfahren zu ersetzen.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Ziel ist es, neue kapazitive Prozesse zur wirtschaftlichen Trennung von geladenen Biomolekülen aus komplexen biologischen Produktionsprozessen zu entwickeln. Dies soll durch eine Kombination von Experiment und Multiskalensimulation erfolgen, um den Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Wechselwirkung mit Biomolekülen in Abhängigkeit eines angelegten Potentials sowie des materialabhängigen Anlagendesigns verstehen und optimieren zu können. Um dies zu erreichen, vergleichen wir zwei unterschiedliche Verfahrenskonzepte mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien:

a) eine potential-kontrollierte Chromatographie (PCC) mit einer partikulären Festbettelektrode aus Kohlenstoffnanoröhrchen und b) die kapazitive Deionisierung (CDI) mit einer aktivkohlebasierten Stapelelektrode.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Für das Erreichen des übergeordneten Ziels besteht die größte Herausforderung darin, material- und naturwissenschaftliche sowie technische Forschungsfelder zusammenzubringen, um komplexe Zusammenhänge zu verstehen und vorhersagen zu können. Angelehnt an den beiden Elektroden setups, die von der **von der Professur für Selektive Trenntechnik an der Technischen Universität München (TUM-STT)** und dem **Institut für Funktionelle Grenzflächen am Karlsruher Institut für Technologie (KIT-IFG)** auf Mikro- und Makroebene experimentell und simulativ beschrieben werden, liegt der Fokus des **Instituts für Nanotechnologie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT-INT)** auf der molekularen Ebene und der Erstellung eines multiskalen Workflows (Abb. 1).

Ziel von **TUM-STT** ist es, dabei auf verschiedenen Ebenen die Ladungsverteilung und den Stofftransport zu untersuchen und ein prozessspezifisches Isothermenmodell zu entwickeln, mit dem die Einflüsse des angelegten Potentials auf die Kapazität der Säule beschrieben werden können. Der Analyse der in der Säule auftretenden Stofftransportvorgänge und des Einflusses der Hydrodynamik auf makroskopischer Ebene folgt eine Optimierung und Verifizierung der PCC.

KIT-IFG verfolgt die Simulation und experimentelle Verifikation der mikroskaligen elektrostatischen Adsorptions- und Diffusionsvorgänge in porösen Flachelektroden (CDI). Des Weiteren werden die makroskaligen

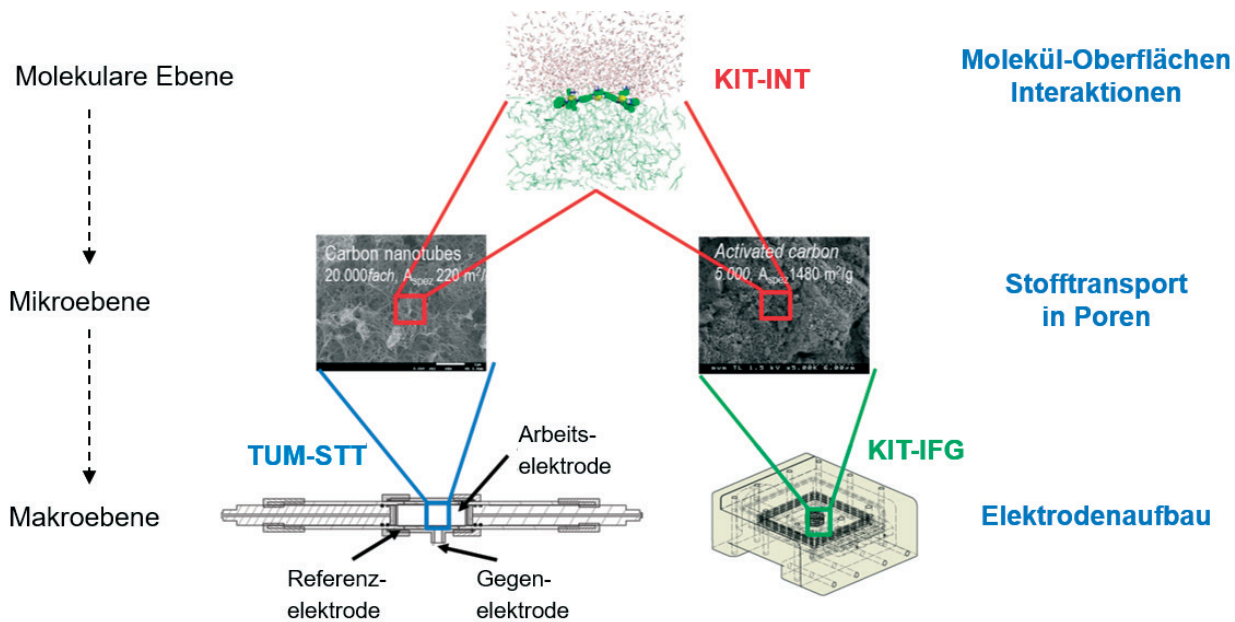


Abb. 1: S3kapel Prozessschemata mit den drei Arbeitsbereichen der Projektpartner. I) Betrachtung eines potential-kontrollierten Chromatographiesystems auf Nano-/Mikro- und Makroebene (TUM-STT); II) Betrachtung eines Stapelelektrodenaufbaus auf Nano-/Mikro- und Makroebene (KIT-IFG); III) Betrachtung von Molekül-Oberflächeninteraktionen mittels MD Simulation (KIT-INT).

konvektiven Transportvorgänge sowie das elektrotechnische Verhalten kompletter Stapelelektrodenmodulen simuliert und experimentell verifiziert. Außerdem sollen die Simulationsmodule wie auch der PCC in eine plattformübergreifende Workflow-Architektur implementiert werden, um eine vereinfachte Handhabung der Simulation zu gewährleisten.

Der Projektpartner **KIT-INT** untersucht die molekularen Mechanismen der Adsorption kleiner Moleküle an den Elektrodenmaterialien. Als erster Schritt wird hier eine Beschreibung der für definierte Ausgangssituationen resultierenden Gleichgewichtszustände mittels molekulardynamischen Simulationen erfolgen. Neben der Erstellung der genannten Teilmodelle für elektrochemische und physikalische Phänomene auf unterschiedlichen Größenskalen ist die Modellvalidierung anhand

experimenteller Daten definierter Modellsysteme ein wichtiges Arbeitsziel, wobei auf Daten der Verbundpartner und Literaturdaten zurückgegriffen wird.

4. Ergebnisse

Ein wesentlicher Erfolg des Projektes ist die Auslegung des chromatographischen Systems durch die Betrachtung der Fluidynamik und der Spannungsverteilung in partikulären Elektroden mittels Simulation (Abb. 2) und experimenteller Validierung. So gelang es dem Projektpartner TUM-STT, die passende Drahtgeometrie, die das Herzstück der PCC-Säule darstellt und als Kontakt zwischen Arbeitselektrodenanschluss und Partikelfestbett fungiert, zu ermitteln. Da die kohlenstoffbasierten Partikel nicht nur als stationäre Phase in der Chromatographie, sondern als partikuläre Arbeitselektrode

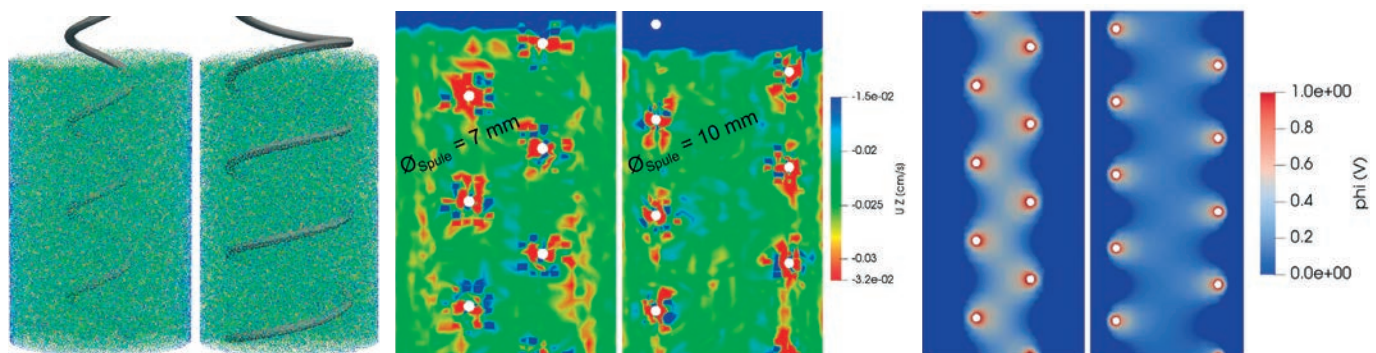


Abb. 2: Links: Partikulären Festbettelektrode mit zwei verschiedenen Drahtgeometrien als Elektrodenkontakt (Spulendurchmesser 7 mm und 10 mm). Die betrachteten Partikel entsprechen sphärischem Glaskohlenstoff (Durchmesser 10 - 20 µm, 20fache Vergrößerung). Mitte: Fluiddynamische Profile der beiden partikulären Festbettelektrode. Rechts: Spannungsprofile verschiedener Drahtgeometrien bei 1 V in einer wässrigen Umgebung (Simulation: LIGGGHTS und OpenFOAM).

fungieren, beeinflusst die Geometrie den fluiddynamischen Aspekt und das Potentialprofil entgegengesetzt. Die Auslegung eines Optimums ist daher unumgänglich, denn aus einer zu engen Spule resultiert eine inhomogene Partikelpackung, aus einer zu weit gewickelten ein inhomogenes Spannungsprofil. Es gelang, einen stabi-

lungen basieren auf Gibbsche freien Enthalpien, wie sie durch die MD-Rechnung vorhergesagt werden. Dies demonstriert die enge Verknüpfung des gewählten Multiskalenansatzes, die aktuell in Form von Workflows in enger Kooperation mit KIT-INT automatisiert und benutzerfreundlich gestaltet wird.

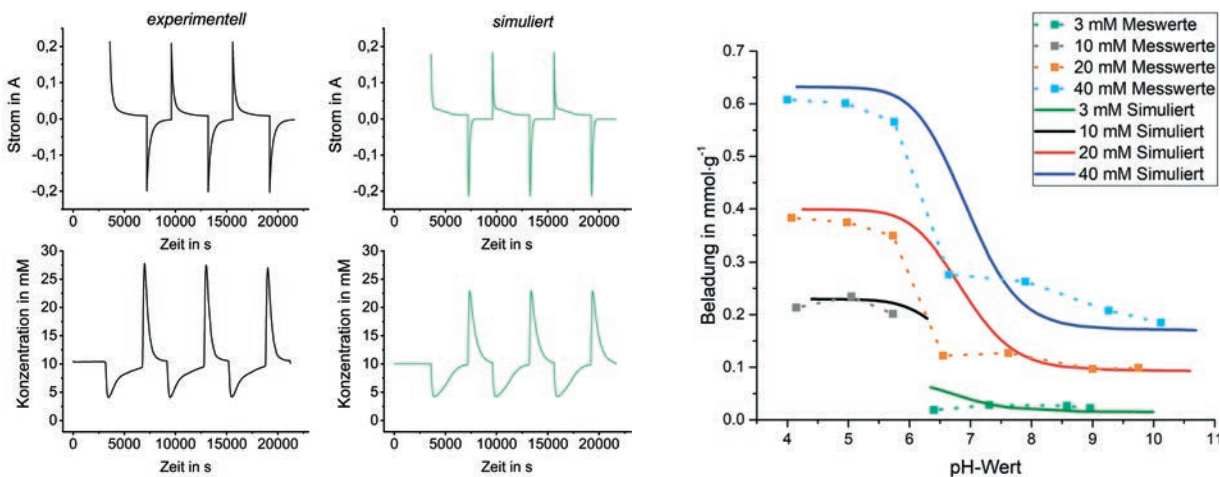


Abb. 3: Links: Vergleich der experimentellen und berechneten Strom- und Konzentrationsverläufe der Elektrosorption ionischer Verbindungen (Spannung 1,2 V; $Q = 2 \text{ ml/min}$; $c_0 = 10 \text{ mM NaCl}$); Rechts: Vergleich experimenteller und berechneter Werte für die spannungsfreie Adsorption von Maleinsäure an kohlenstoffbasierten Oberflächen.

len und reproduzierbaren Prozess für die Adsorption von Carbon- und Aminosäuren darzustellen.

Der Projektpartner KIT-IFG entwickelte ein modulares Softwaretool zur Simulation der Interaktion und Konzentrierung geladener Biomoleküle mittels kapazitiver Stapelelektroden. Die Generierung des Modells erfolgte mittels der objektorientierten Programmiersprache OpenModelica, die speziell für die Modellierung physikalischer bzw. physiko-chemischer Systeme entwickelt wurde und bereits in verschiedenen Industriezweigen wie z. B. der Automobilindustrie intensiv genutzt wird. In Abb. 3 ist ein typischer Vergleich zwischen den experimentellen und simulativ berechneten Verläufen der Prozessgrößen Strom und Ablaufkonzentration zu sehen. Die sehr gute Erfassung des makroskopischen Systemverhaltens wird auch durch die Übereinstimmung der wichtigen Summenparameter Salzadsorptionskapazität (SAC) und Stromeffizienz deutlich. Um dies zu erreichen, berücksichtigt das entwickelte Modell erstmals den Einfluss des Dissoziations- sowie des spannungsfreien Adsorptionsverhaltens schwacher Säuren und Basen auf die Elektrosorption. Die hierfür notwendigen thermodynamischen Kenngrößen zeigen eine gute Korrelation mit den Ergebnissen der molekulardynamischen (MD) Berechnungen des Partners KIT-INT. Des Weiteren wird die pH- und konzentrationsabhängige spannungsfreie Beladung von Maleinsäure an Aktivkohle ermittelt. Die dargestellten Simulationsrech-

Am KIT-INT wurden molekulardynamische Simulationsverfahren etabliert, die die freie Energie der Bindung eines Moleküls an eine Oberfläche berechnen. Hierzu wurden zunächst molekulardynamische Berechnungen [25] an der Modelloberfläche von Graphen durchgeführt. Es wurde das Lösungsmittel explizit berücksichtigt, sodass die später geplante Kopplung an grobskalige Modelle (APBS, usw.) zunächst entfallen kann und die Simulationen deutlich vereinfacht wird. Erwartungsgemäß sind die zu untersuchenden adsorptiven Prozesse zu langsam, als dass sie in einfachen molekulardynamischen Simulationen mit hinreichender statistischer Auflösung beobachtet werden können. Es werden daher beschleunigte Simulationsverfahren wie das Umbrella-Sampling oder die Metadynamik-Methode untersucht. Beide Verfahren berechnen die Affinität kleiner Moleküle an der Grenzfläche über das abstandsabhängige Profil der freien Energie des Moleküls. So wird in Abb. 4 beispielhaft eine Simulationsumgebung mit der Reaktionskoordinate des Moleküls, d.h. dem Abstand zur Oberfläche, gezeigt.

Zudem ist ein Verlauf der freien Energie der Adsorption von Maleinsäure zu einer Graphen-Oberfläche in Abhängigkeit des Abstands für einen gegebenen pH-Wert dargestellt. Mittels mehrerer Simulationen kann daraus die Beladung der Oberfläche für unterschiedliche pH-Werte abgeleitet werden.

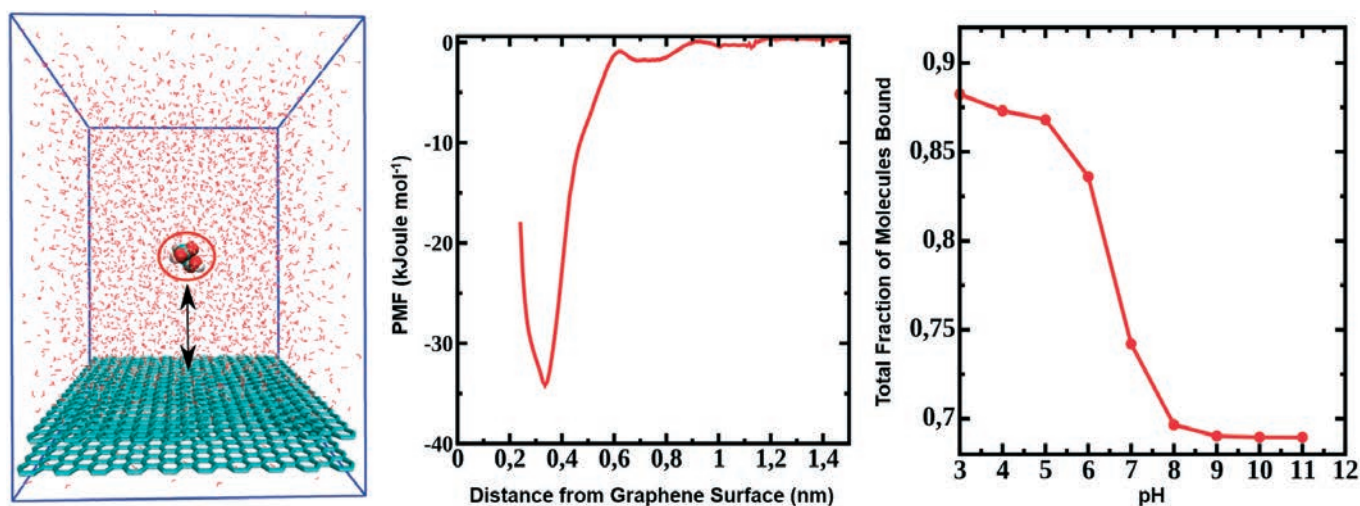


Abb. 4: Links: Simulationsaufbau zur Berechnung der freien Energie der Bindung eines Moleküls zu einer doppelagigen Graphen-Schicht als Modell für die Elektrode. Mitte: Verlauf der freien Energie der Bindung Maleinsäure zu einer Graphen-Oberfläche in Abhängigkeit des Abstands für einen gegebenen pH-Wert. Rechts: Beladung der Oberfläche durch Maleinsäure für unterschiedliche pH-Werte.

5. Ausblick

Die im Projekt S3kapel implementierten spezifischen und skalenabhängigen Simulationen zur Beschreibung der zwei elektrosorptiven Trennverfahren PCC und CDI sollen im letzten Projektjahr in einen allgemeinen Workflow integriert werden, um die Modellierung allgemeiner kapazitiver Sorptionsverfahren zu ermöglichen. Des Weiteren werden die ermittelten Isothermenmodelle mit verschiedenen Aminosäuren, Peptiden und Proteinen erweitert, um den Einfluss des Potentials auf die Bindekapazität in Abhängigkeit der mobilen Phase noch detaillierter darstellen zu können. Zuletzt erfolgt eine Optimierung des experimentellen Verfahrens durch Anpassung des Setups und der Prozessparameter. Die Projektpartner arbeiten intensiv zusammen, um die untersuchten Prozesse auch industriell einsetzbar zu machen.

QUELLEN

- [1] Okazaki, S. Rev. Polarogr. 15(6):154-167, 1968.
- [2] Fujinaga, T. J. Pure Appl. Chem. 25(4):709-726, 1971.
- [3] Ge, H. and Wallace, G.G. Anal. Chem. 61(21):2391-2394, 1989.
- [4] Deinhammer, R.S., Ting, E.-Y. et al. J. Electroanal. Chem. 362(1-2):295-299, 1993.
- [5] Deinhammer, R.S., Porter, M.D. et al. J. Electroanal. Chem. 387(1-2):35-46, 1995.
- [6] Ho, M., Wang, S. et al. Anal. Chem. 70(20):4314-4319, 1998.
- [7] Harnisch, J.A., Gazda, D.B. et al. Anal. Chem. 73(16):3954-3959, 2001.
- [8] Abdel-Latif, M.S. and Porter, M.D. Anal. Lett. 31(10):1743-1756, 1998.
- [9] Antrim, R.F. and Yacynych, A.M. Anal. Lett. 21(6):1085-1096, 1988.
- [10] Strohl, J.H. and Dunlap, K.L. Anal. Chem. 44(13):2166-2170, 1972.
- [11] Ting, E.-Y. and Porter, M.D. J. Chrom. A 793(1):204-208, 1998.
- [12] Bán, A., Schäfer, A. et al. J. Appl. Electrochem. 28(3):227-236, 1998.
- [13] Kocak, F., Vuorilehto, K. et al. J Appl Electrochem 35(12):1231-1237, 2005.
- [14] Ting, E.-Y., Dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, 1997.
- [15] Deinhammer, R.S., Shimazu, K. et al. Anal. Chem. 63(17):1889-1894, 1991.
- [16] Knizia, M., Dissertation, Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1999.
- [17] Brammen, M., Fraga-Garcia, P. et al. J. Sep. Sci.:1-9, 2016.
- [18] Porada, S., Zhao, R. et al. Prog. Mater. Sci. 58(8):1388-1442, 2013.
- [19] Bazant, M.Z., Kilic, M.S. et al. Adv. Colloid Interface. 152(1-2):48-88, 2009.
- [20] Perez, C.A.R., Demirer, O.N. et al. J. Electrochem. Soc. 160(3):E13-E21, 2013.
- [21] Jeon, B.G., No, H.C. et al. Desalination 274(1-3):226-236, 2011.
- [22] Biesheuvel, M., Fu, Y. et al. Russ. J. Electrochem. 48, 2012.
- [23] Hemmatifar, A., Stadermann, M. et al. J. Phys. Chem. C 119(44):24681-24694, 2015.
- [24] Biesheuvel, M., Zhao, R. et al. J. Colloid Interface Sci. 360, 2011.
- [25] Frenkel, D. and Smit, B., 2nd ed., Elsevier, ISBN 9780122673511, 2001.

SONEKTRO - Integrierte hochstabile Materialverbundsysteme für die sono-elektrochemische Behandlung REACH-relevanter anthropogener Spurenstoffe sowie für elektrochemische Synthesen

Autoren:

Hans-Jürgen Friedrich¹, Katrin Viehweger¹, Lars Rebenklau¹, Peter Neumeister¹, Patrick Bräutigam², Sascha Raufeisen², Volker Birke³, Christine Schütt⁴, Harald Burmeier⁴, Jörg Wurm⁵

¹ Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Dresden

² Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena

³ Hochschule Wismar, Wismar

⁴ ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften, Suderburg

⁵ METEKAM GmbH, Usingen

Zusammenfassung

Das Ziel des Verbundprojektes besteht in der Entwicklung und Erprobung eines neuen Elektrodentyps für elektrochemische Anwendungen, der sono- und elektrochemische Aktivierung von Elektrodenreaktionen in sich vereint. Avisiertes Einsatzgebiet ist die Beseitigung von Medikamentenrückständen in Wässern.

Für die Fertigung wird die Dickschichttechnologie genutzt, um hiermit Schichten mit unterschiedlichen Funktionalitäten auf einer Aluminiumoxid-Keramik (Al_2O_3 -Keramik) als inertes Trägersubstrat aufzubringen. Während die Keramik auf der Vorderseite mit dem Elektrodencoating beschichtet ist, sind auf der Rückseite Piezoaktoren in diese integriert. Die Funktionselemente werden getrennt angesteuert und versetzen die Elektrodenoberfläche in Streck- und Biegeschwingungen. Wie Untersuchungen an einer Demonstratorzelle zeigen, lassen sich durch eine kombinierte Aktivierung elektrochemische Abbaureaktionen um einen Faktor von ca. 2–4 beschleunigen. Es wurden diesbezüglich Abhängigkeiten von der Anregungsfrequenz und vom Konzentrationsniveau nachgewiesen.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entsprechend des Vorhabenziels konnten Elektroden mit integrierter Ultraschallanregung auf Basis eines keramischen Trägermaterials entwickelt werden.
- Die ausgewählten Testsubstanzen können mittels elektrochemischer Totaloxidation vollständig oxidiert werden. Durch die kombinierte Anwendung von elektrochemischer- und sonochemischer Anregung kann die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2- bis 4-fache gegenüber alleiniger elektrochemischer Anregung erhöht werden.
- Die erreichbare Synergie des Kombinationsverfahrens hängt mit der gewählten Ultraschallfrequenz und -amplitude sowie der Schadstoffkonzentration

zusammen und verändert sich im Laufe des Abbauprozesses.

- Die Erprobung im Maßstab eines Demonstrators mit 100 cm² Elektrodenfläche verläuft bislang sehr erfolgreich.
- Es erfolgte eine Patentanmeldung auf die integrierte Sono-Elektrode und das Verfahren zu deren Fertigung.

1. Einleitung

Immer häufiger werden Rückstände von Arzneimitteln, Haushaltschemikalien sowie Pestiziden im Grund- und Oberflächenwasser, aus dem auch unser Trinkwasser gewonnen wird, nachgewiesen.

Dies betrifft vor allem urbane Ballungsräume und Gebiete mit intensiver Landwirtschaft. Obwohl diese Stoffe nur in sehr kleinen Konzentrationen vorliegen, gleichzeitig aber auch relativ beständig sind, entfalten sie dennoch ungewollte biologische Wirkungen. So schädigen sie die Gewässerökologie, tragen im Falle von Antibiotikarückständen zum Entstehen multiresistenter Keime bei oder sie stehen wie im Falle von Östrogenen im Verdacht, für die Zunahme von Fertilitätsstörungen mitverantwortlich zu sein.

Leider ist es bislang sehr aufwändig, diese Stoffe bei der Wasserbehandlung zurückzuhalten und zudem gelingt dies zumeist nur unvollständig. Man weiß aber seit einiger Zeit, dass sie elektrochemisch sehr wirkungsvoll und vor allem rückstandsfrei zerstört werden können. Andererseits ist aufgrund der chemischen Struktur dieser Stoffe anzunehmen, dass sie auch reduktiv transformiert werden können.

2. Ausgangssituation

Die Entfernung von Xenobiotikarückständen aus Wässern gestaltet sich technisch sehr aufwändig und gelingt bisher allenfalls mit begrenztem Erfolg, sodass in solchen Wässern auch nach der Passage von Klärwer-

ken noch zahlreiche Wirkstoffe und ihre Metaboliten in erhöhter Konzentration nachgewiesen werden können (Abb. 1).

gleicher Behandlungsleistung erheblich kleiner gefertigt und auch kostengünstiger betrieben werden. Beides steigert die Einsatzmöglichkeiten elektrochemischer Verfahren erheblich.

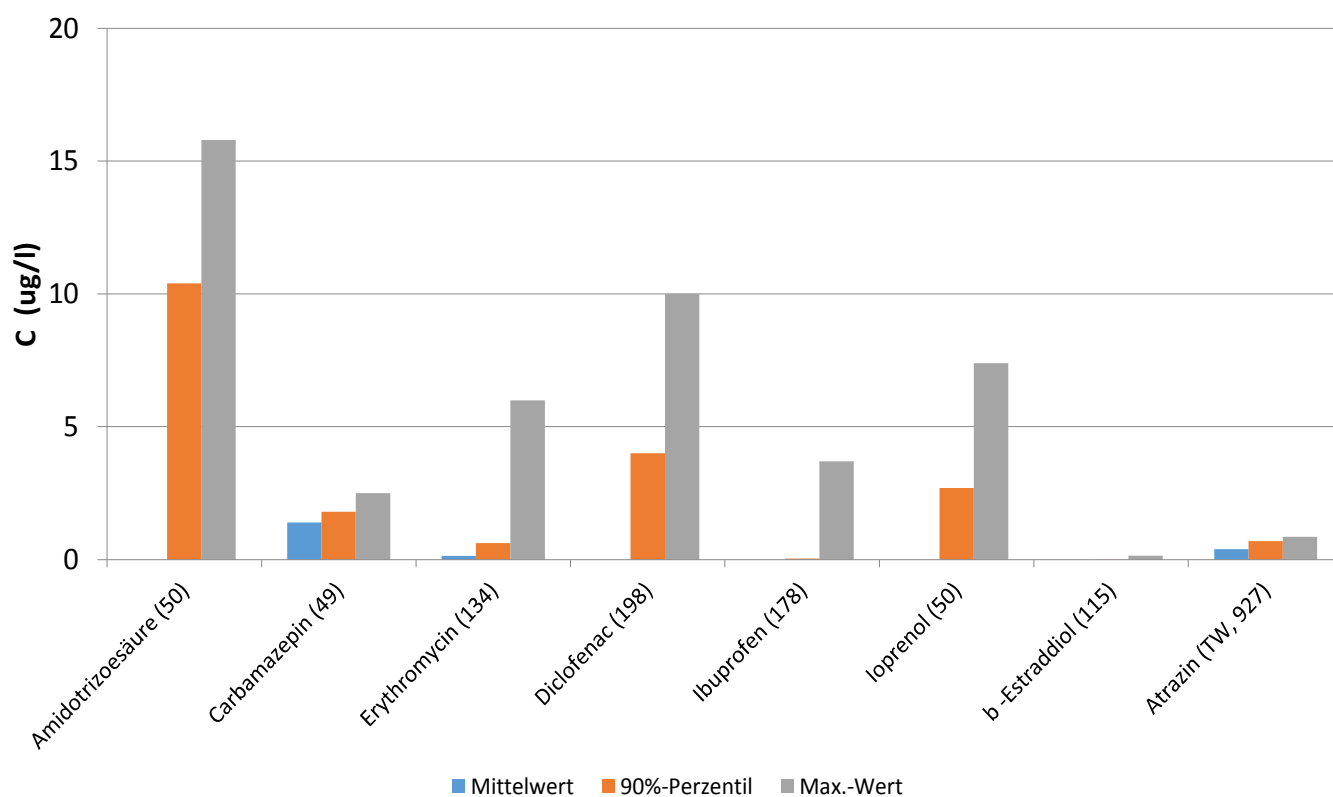


Abb. 1: Nachweis von Medikamentenrückständen in Kläranlagenabläufen, Quelle: UBA

Bekanntere Verfahrensansätze zur Eliminierung sind Adsorptionsverfahren unter Verwendung von Aktivkohle, Ozonierung und eine Reihe fortschrittlicher Oxidationsverfahren (AOP - Advanced Oxidation Processes). Alle diese Verfahren weisen jedoch diverse Unzulänglichkeiten auf wie unzureichende Wirksamkeit, Erzeugung toxischer Metabolite oder hohe Kosten bzw. komplizierte Verfahrensführung.

3. Motivation und Ziele

Die elektrochemische Totaloxidation ist mit Abstand das wirkungsvollste Verfahren zur vollständigen Zerstörung organischer Stoffe in Wässern. Bislang ist diese wegen der hohen Kosten allerdings nicht für einen breiten Einsatz geeignet. Deshalb wird ein integriertes Sono-Elektrodensystem entwickelt, mit dem sich der Stoffumsatz bei gleicher Reaktorgröße gegenüber klassischen Elektrolysen steigern lässt. Zudem soll hierdurch der Einsatz – im Vergleich zu Bor-dotiertem Diamant oder Iridiumoxid – einer preiswerteren Anodenbeschichtung ermöglicht werden. Der zusätzliche Energiebedarf der Ultraschall-Anregung soll dabei marginal sein. Auf diese Weise könnten solche Reaktoren perspektivisch bei

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Ausgehend von der Gesamtzielstellung des Verbundprojektes, der Entwicklung eines neuartigen hochintegrierten Sono-Elektrodensystems, leiten sich eine Reihe weiterer übergeordneter Zielstellungen ab, an denen die Projektpartner gemeinsam geforscht haben. Hierzu gehören die Erarbeitung geeigneter Methoden zur analytischen Kontrolle der Experimente und die Erarbeitung einer vergleichbaren Versuchsmethodik. Während beim Verbundpartner Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme die Entwicklung und Erprobung des neuartigen Sono-Elektrodensystems im Vordergrund steht, ist dies beim Partner Friedrich-Schiller-Universität Jena die detailliertere Untersuchung des Ultraschalleinflusses auf die Reaktionskinetik, um zu einem besseren theoretischen Verständnis der ablaufenden Vorgänge zu kommen. Der Partner ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften legt den Schwerpunkt auf die Untersuchung von Reduktionsreaktionen bei gleichzeitiger Einwirkung einer Ultraschallanregung und bei analytischen Fragestellungen.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Ziel des Teilprojektes „Materialforschung für Sono-Elektroden-Demonstratordesign und -erprobung“ innerhalb des Verbundprojektes ist es, stabile Materialverbundsysteme (Elektrodensysteme) zu entwickeln, welche eine Kopplung von effizienter elektrochemischer Behandlung und ultraschallinduzierter Reaktionsbeschleunigung auf engstem Raum erlauben. Die Elektrodensysteme sollen die Grundlage für ultrakompakte, energieeffiziente technische Hochleistungsreaktoren bilden, die im Rahmen sich anschließender FuE-Vorhaben zu entwickeln sind. Innerhalb des Teilvorhabens beim **Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)** stehen grundlegende material- und verbindungs- sowie prozesstechnische Fragestellungen sowie das grundlegende Design und die Erprobung eines Demonstrators im Vordergrund. Die Anwendbarkeit des systemintegrativen Ansatzes für neuartige Elektroden soll im Weiteren auch für andere Einsatzbereiche untersucht werden.

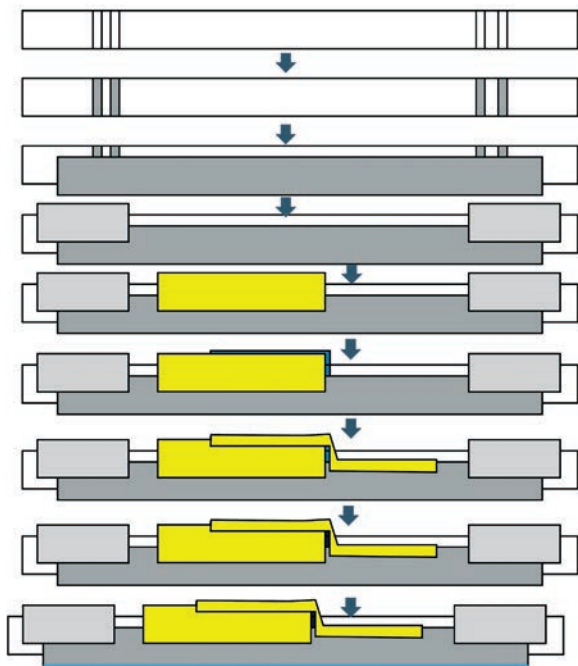
Im Rahmen des Teilprojektes „Integration des Ultraschalls in einen sono-elektrochemischen Reaktor“ wird durch die **Friedrich-Schiller-Universität Jena** schwerpunktmäßig der Einfluss des Ultraschalls auf den elektrochemischen Prozess in einem Kombinationsverfahren untersucht. Die Ergebnisse fließen in die Reaktorauslegung des Demonstrators ein.

Innerhalb des Teilvorhabens „Reduktion von Xenobiotika durch sonochemisch unterstützte elektrolytische Redoxreaktionen an innovativen Elektrodenmaterialien“

(SONEKTRO-REDUX) der **ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften** stehen grundlegende analytische Fragen zu den auftretenden Intermediaten, finalen Abbauprodukten und Reaktionsmechanismen im Vordergrund. Die Klärung dieser Fragen ist für die Bewertung des reduktiven Schadstoffabbaus und für die kinetische Modellierung im Verbundprojekt von Bedeutung.

4. Ergebnisse

Im Rahmen des Teilprojektes „Prototypentwicklung mit Hilfe moderner Verbindungstechnologien, Elektrodenmaterialauswahl, elektrochemische Systemoptimierung und Reaktorentwicklung“ leistet das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) grundlegende Beiträge für das Gesamtvorhaben. Der Grundgedanke besteht in dem Einsatz pastöser Werkstoffe, sogenannte Pasten, die bei Raumtemperatur siebdrucktechnisch auf keramischen Substraten als inertes Trägermaterial strukturiert abgeschieden und in einem Hochtemperaturprozess (500-1300° C) eingebrannt werden. Nach dem Einbrand liegen die Pasten als strukturierte haftfeste Schicht auf der Keramik vor. Entsprechende Werkstoffe sind aus der Elektroniktechnologie bekannt und werden unter der Bezeichnung Dickschichttechnik bzw. Dickfilmtechnik zusammengefasst. Über die Rezeptur der jeweiligen Dickschichtpasten sind Isolationsschichten, Leiterzüge aber auch piezoelektrisch aktive Schichten abbildbar. Der Fertigungsablauf ist in Abb. 2 gezeigt.



- Al_2O_3 -Keramik mit Durchkontaktierungen
- Füllen der PT-Durchkontaktierungen und Einbrand (1300° C)
- Drucken der Pt-Elektrode und Einbrand (1300° C)
- Drucken und Einbrennen der AgPt-Kontaktpads (850° C)
- Drucken und Einbrand der Au-Grundelektrode für PZT-Aktor (850° C)
- Prozessierung der PZT-Schichten (850° C)
- Drucken und Einbrand der Au-Deckelektrode für PZT-Schicht (850° C)
- Polung der PZT-Schicht und Anschlussmontage
- Anodencoating 550° C

Abb. 2: Fertigungsablauf

Die Grundkörper bestehen aus Al_2O_3 -Keramikenplatten, die Durchkontaktierungen, sog. vias, beinhalten. Das Layout der Wandler zur piezoelektrischen Schwingungsanregung wurde so gewählt, dass zwei nutzbare Schwingungsmoden der Elektrode generiert werden können. Dies sind zum einen Dickenschwingungen im MHz-Bereich und zum anderen Plattenbiegeschwingungen im hörbaren oder unteren Ultraschallbereich. Beide gehen mit einer senkrechten Bewegung der Elektrodenoberfläche einher. Um diese Bewegung zu maximieren, wurde das Schwingungsverhalten der Elektrodenplatte mit Hilfe der Methode der finiten Elemente simuliert. Das Wandlerlayout einschließlich Kontaktierung ist in Abb. 3 skizziert. Im Hintergrund ist die ausgewählte Schwingungsmode gezeichnet, wobei die roten Flächen die Schwingungsberge maximieren. Die Schwingungstäler sind durch die PZT-Dickschichtaktoren überdeckt. Die grünen Flächen zeigen nur wenig oder keine Normalbewegung.

Das neu entwickelte hochintegrierte Sono-Elektroden-system wurde in einer Demonstrator-Elektrolysezelle mit 100 cm^2 Elektrodenfläche (Abbildung 4a) getestet. Die 8 rückseitigen Sonotroden und die vorderseitige elektrochemisch aktive Schicht sind getrennt ansteuerbar. Es wurden bei kombinierter Anwendung beider Funktionalitäten deutliche Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber den Einzelanwendungen und somit deutliche synergistische Effekte erzielt (Abb. 4 B; C). Die Effektivität der Sono-Elektroden-systeme zeigt sich in der Erhöhung der Stromausbeuten bzw. in der Erniedrigung des molaren Energiebedarfs (Tabelle 1). Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Antimon-Zinn-Mischoxid-Beschichtung bei den untersuchten Mikroschadstoffen Vorteile gegenüber einem Platin- oder Iridium-Mischoxid-Coating bietet (Tabelle 1), so dass eine kostengünstige und wirkungsvolle Alternative für die elektrochemisch aktive Schicht etabliert werden konnte.

- PZT-Dickschichtaktor $D_{\text{wirk}} = 10\text{ mm}$
- PZT-Dickschichtsensor $D_{\text{wirk}} = 5\text{ mm}$
- | Grundelektrode mit Löt-pad $b = 2\text{ mm}; D = 4\text{ mm}$
- | Deckelektrode mit Löt-pad $b = 2\text{ mm}; D = 4\text{ mm}$
- Vias mit Löt-pad $b = 5\text{ mm}$
- Stützpunkt $D = 4\text{ mm}$

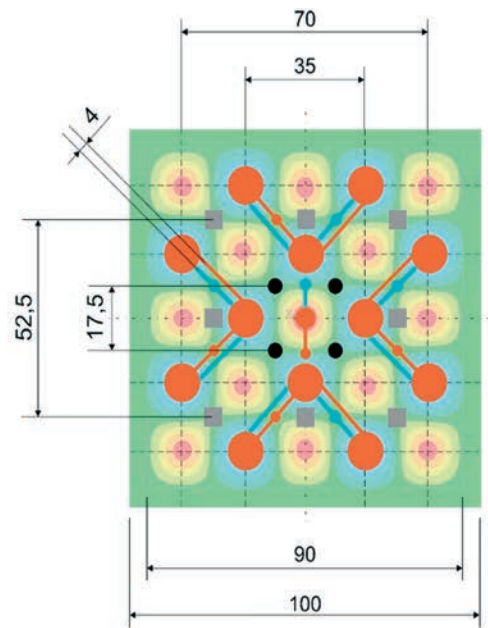


Abb. 3: Layout Piezoanregung

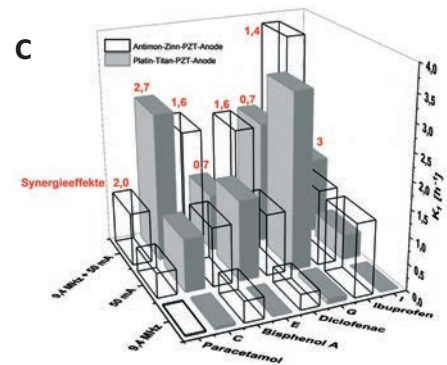
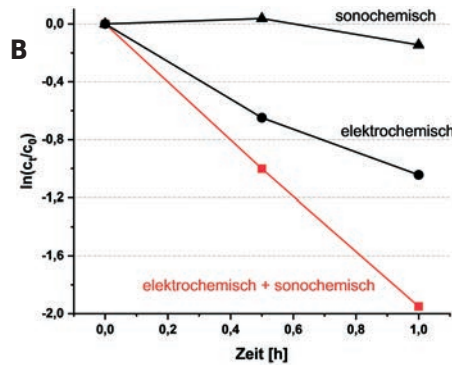
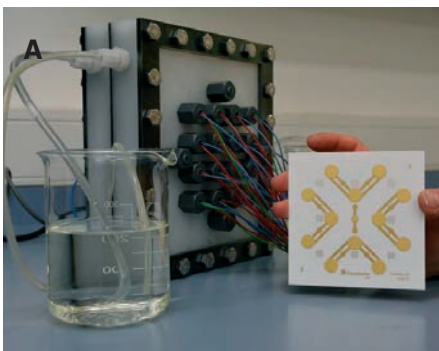


Abb. 4: A Demonstrator-Elektrolysezelle mit Elektroden-Sonotrodensystem; B Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten am Bsp. Diclofenac mit Sb-Sn-Oxid-Beschichtung; C Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und daraus resultierende Synergieeffekte

Tabelle 1: Vergleich der erzielten Stromausbeuten η_s und des molaren Energiebedarfs (Espez.M für C=10 mg/l) bei Anwendung der zwei Anodenbeschichtungen unter den gegebenen Bedingungen

	Antimon-Zinn-PZT-Anode				Platin-Titan-PZT-Anode			
	50 mA		50 mA + 9,4 MHz		50 mA		50 mA + 9,4 MHz	
	η_s [%]	Espez.M [kWh/mol]	η_s [%]	Espez.M [kWh/mol]	η_s [%]	Espez.M [kWh/mol]	η_s [%]	Espez.M [kWh/mol]
Diclofenac	9	248,2	16	147,8	2	3055,6	11	490,5
Bisphenol A	56	55,2	100	12,8	17	395,3	70	92,8
Ibuprofen	31	95,0	100	7,0	8	308,8	10	392,5
Paracetamol	2	338,3	7	135,8	4	205,5	7	107,9

Im Rahmen des Teilprojektes „Integration des Ultraschalls in einen sono-elektrochemischen Reaktor“ wurde durch die Friedrich-Schiller-Universität Jena schwerpunktmäßig der Einfluss des Ultraschalls auf den elektrochemischen Prozess in einem Kombinationsverfahren untersucht. Zu den genutzten Untersuchungsmethoden gehörte die Untersuchung des Abbaus der Schadstoffe Bisphenol A und Ibuprofen, die Quantifizierung der gebildeten Hydroxylradikale mittels der Salicylsäuredosimetrie, die Visualisierung der Verteilung reaktiver Zonen im Reaktor mittels Luminolreaktion und die Bestimmung der Verteilung ultraschallbedingter Kavitation und des Schalldrucks mittels Hydrophonomessungen. Zu den untersuchten Parametern gehörten die Ultraschallfrequenz (20, 580, 858, 1138 kHz), die Ultraschallamplitude, die Abstände zwischen Ultraschallquelle und Elektroden sowie die Schadstoffkonzentration.

Für den hohen Frequenzbereich >500 kHz konnte gezeigt werden, dass die höchste Frequenz zu den höchsten Synergien zwischen elektrochemischem und sonochemischem Verfahren führen (Abb. 5).

Die anfänglich hohen Synergien > +50 % nehmen jedoch im Verlauf der Reaktionszeit und mit sinkender Restschadstoffkonzentration ab. Für niederfrequenten Ultraschall (20 kHz) konnte eine Abhängigkeit der Synergie von der Schadstoffausgangskonzentration gezeigt werden. Für die höchste Schadstoffkonzentration von 5 μM Bisphenol A ergaben sich die höchsten Synergien bis nahe +60 %, welche zudem eine steigende Tendenz mit der Reaktionszeit aufwiesen.

Die von der ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften durchgeführten Untersuchungen im Teilvorhaben „Reduktion von Xenobiotika durch sonochemisch unterstützte elektrolytische Redoxreaktionen an innovativen Elektrodenmaterialien“ (SONEKTRO-REDUX)

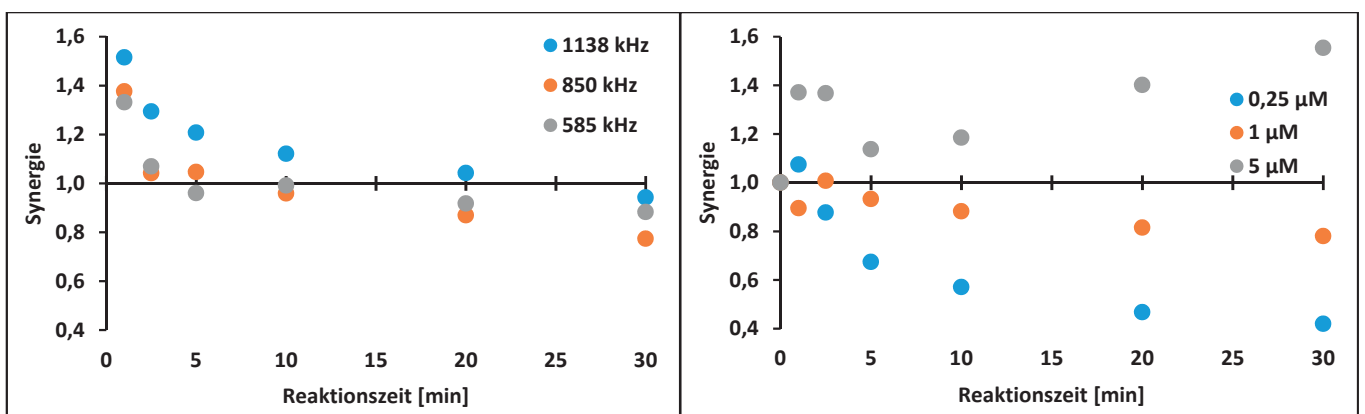


Abb. 5: Synergie des sonoelektrochemischen Abbaus in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der US-Frequenz (links) bzw. der Ausgangskonzentration von BPA (rechts).

liefern wichtige Beiträge zur Identifikation der beim Abbau entstehenden Intermediate. Die Ergebnisse der Verbundpartner zum Schadstoffabbau konnten bestätigt und wichtige Grundlagen für eine Modellbildung zur Abbaukinetik ermittelt werden.

5. Ausblick

Das dem Verbundprojekt zugrunde liegende Konzept eines integrierten Elektrodensystems für eine bifunktionelle Anregung elektrochemischer Reaktionen konnte auf Ebene einer Demonstratorzelle vollauf bestätigt werden. Die Anwendung dieses neuen Elektrodensystems lässt erwarten, dass elektrochemische Reaktoren für die Wasserbehandlung bei gleicher Durchsatzleistung wesentlich kleiner ausgelegt werden können als bisher und dass zudem relativ preiswerte Anodenco-

atings mit gutem Erfolg verwendet werden können. Auch der spezifische Energiebedarf kann gegenüber konventionellen Systemen deutlich vermindert werden. Damit erhöhen sich die Einsatzchancen elektrochemischer Prozesse in diesem Sektor erheblich. Unbeschadet dessen sind für eine Anwendung in der Praxis noch weitere Entwicklungsarbeiten nötig. So stellt die Maßstabvergrößerung vom Demonstratorniveau auf praxisübliche Elektrodenabmessungen im Bereich von 0,2–1 m² eine sehr anspruchsvolle Aufgabe dar, die noch weitere Forschung erfordert. Anwendungen werden auch in anderen Sektoren, wie z. B. der elektrochemischen Sensorik gesehen, da auf diese Weise Sensorsysteme mit höherer Empfindlichkeit und rascherem Ansprechverhalten möglich sind.



ZellCoDia - Neue Zellkombination aus Diamant-Elektrode und Sauerstoffverzehr-Kathode

Autoren:

Jürgen Kintrup¹, Siegfried Waldvogel², Eduardo Rodrigo², John Herszman², Michael Berger², Rieke Neuber³, Hans-Jürgen Förster⁴, Jens Krümborg⁴, Kai Ehrhart⁴, Christin Hamm⁵, Klaus-Michael Mangold⁵, Stefanie Hild⁵

¹ Covestro Deutschland AG, Leverkusen

² Johannes Gutenberg-Universität JGU, Mainz

³ Condias GmbH, Itzehoe

⁴ Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH EUT, Eilenburg

⁵ DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt a. M.

Zusammenfassung

Es werden Zellen für Elektrolysen mit einer Kombination aus Bor-dotierter Diamant- (BDD) und Gasdiffusions-Elektrode (GDE) entwickelt.

An der BDD-Anode laufen wegen des sehr breiten elektrochemischen Potentialfensters elektrochemische Reaktionen ab, die an konventionellen Elektroden oft nicht durchführbar sind. Aufgrund der hohen anodischen Überspannung der BDD zur Bildung von Sauerstoff existieren andere Reaktionspfade, z. B. werden oxidative Prozesse u. a. zur direkten Erzeugung von Hydroxylradikalen ermöglicht, und es sind elektroorganische Synthesen bekannt, die nur an einer BDD möglich sind. An der GDE-Kathode wird anstelle der an den meisten herkömmlichen Kathoden stattfindenden Wasserstoffproduktion in der Regel Sauerstoff zu Wasser reduziert (Sauerstoffverzehr-Kathode). Mögliche explosive wasserstoffhaltige Gasgemische können so vermieden werden, was Vereinfachungen im Sicherheitskonzept ermöglicht. Weiterhin ist der Energiebedarf durch Nutzung der Sauerstoffreduktion gegenüber der Wasserstoff-Bildung verringert.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Es wurden Elektrolysezellen mit einer Kombination aus Bor-dotierter Diamantelektrode und Gasdiffusions-Elektrode für zwei unterschiedliche Anwendungsfelder entwickelt und in den entsprechenden Anwendungen getestet.
- Es wurden optimierte Reaktionsbedingungen für die Herstellung von Peressigsäure und in der Methoxylisierung von Aromaten gefunden.
- Die Skalierung der Elektrolysezellen ist in Arbeit.
- Ein enger Austausch der Verbundpartner war wichtig und wesentlich zur Erzielung der Ergebnisse.

1. Einleitung

Bei der Herstellung ihrer Produkte setzt die chemische Industrie meist auf klassische Synthesewege. Elektrochemische Prozesse, also die direkte Umwandlung der

Ausgangsstoffe in die Produkte durch die Einwirkung von elektrischem Strom, sind noch immer die Ausnahme, obwohl sie viele Vorteile bieten: Der Einsatz spezieller Chemikalien (Oxidations- oder Reduktionsmittel), deren Folgeprodukte nach der chemischen Reaktion wieder abgetrennt werden müssen, ist nicht mehr nötig. Elektrochemische Prozesse können über weniger Zwischenprodukte zum gewünschten Produkt führen und somit in Hinblick auf Ressourcenverbrauch umweltfreundlicher, energiesparender und kostengünstiger sein. Der elektrische Strom und die Spannung sind Größen, mit denen die elektrochemische Reaktion in einfacher Weise gesteuert werden kann.

2. Ausgangssituation

Die etablierten Syntheseverfahren (organische und anorganische Synthesen) galten bislang im Vergleich zur elektrochemischen Synthese als besser beherrschbar. Dies liegt zum einen an der meist geringen Erfahrung der Chemiker und Ingenieure mit elektrochemischen Prozessen und zum anderen am sehr geringen Angebot kommerzieller elektrochemischer Reaktoren.

Eine elektrochemische Zelle in der Kombination einer Bor-dotierten Diamant-Anode mit einer Gasdiffusions-Elektrode existiert bislang nicht, da die Elektroden noch nicht oder erst seit kurzem in großtechnischen Anlagen erprobt sind. Um eine derartige Kombination realisieren zu können, sind noch technische Herausforderungen im Bereich des Zelldesigns und des Elektrodendesigns für die Zelle zu meistern.

3. Motivation und Ziele

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Das wesentliche Ziel ist die erstmalige Realisierung einer neuartigen Elektrolysezelle ohne Gasentwicklung, die aus einer Bor-dotierten Diamant-Anode und einer Gasdiffusions-Kathode, der Sauerstoffverzehr-Kathode, besteht. Die vielfältige Anwendbarkeit dieser neuen Elektrolysezellen soll an zwei technisch bedeutsamen

und zugleich sehr unterschiedlichen Prozessen gezeigt werden. Mit den Zellen werden folgende Ziele verfolgt: Zelltyp I: Erarbeitung einer elektrochemischen Vor-Ort-Technologie, bei der Gefahrstoffe bedarfsgerecht und sicher aus unkritischen Ausgangsstoffen wirtschaftlich erzeugt werden können.

Zelltyp II: Realisierung einer später auch großtechnisch einsetzbaren elektrochemischen Zelle, mit der ein ressourcenschonendes und wirtschaftliches Verfahren einer elektroorganischen Synthese als Alternative zu klassischen Syntheserouten demonstriert werden soll.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Der Partner **CONDIAS GmbH (CONDIAS)** untersucht die Herstellung von geeigneten Bor-dotierten Diamant-Elektroden (BDD), wobei zunächst die Eignung unterschiedlicher Substrate für die Beschichtung mit Diamant nach dem CVD¹-Verfahren sowie der Einfluss der Beschichtungsparameter auf die erhaltene Diamantmorphologie und Beschichtungshomogenität im Vordergrund stehen. Nachfolgend werden die entwickelten Elektroden mit elektrochemischen Stabilitätstests auf ihre Korrosionsbeständigkeit untersucht und durch Strukturierung der Elektroden die Elektrolytströmung in den zu entwickelnden Elektrolysezellen in Kooperation mit **Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH (EUT)** optimiert.

Die **Covestro Deutschland AG (Covestro)** entwickelt und optimiert geeignete Gasdiffusions-Elektroden. Dafür muss die Hydrophilie/Hydrophobie der Elektrode an die Polarität der unterschiedlichen Elektrolyte angepasst werden, und ein für den jeweiligen Elektrolyt optimaler Elektrokatalysator gefunden werden. Durch Veränderung der Elektrodenstruktur soll die Elektrolytströmung zur Vermeidung von Stofftransportlimitierungen verbessert werden. Die unterschiedlich mögliche elektrische Kontaktierung der Elektrode in der Zelle soll zusammen mit **Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH** optimiert werden.

Die **Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH** ist federführend beim Design und Bau von Elektrolysezellen, die für die durch die Partner **CONDIAS** und **Covestro** beigestellten Spezialelektroden benötigt werden. Diese müssen hinsichtlich der eingesetzten Materialien auf die optimalen Reaktionsbedingungen (erarbeitet durch die Partner **DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)** und **Johannes Gutenberg-Universität (JGU)**) abgestimmt werden. Es sollen Elektrolysezellen im Labor- und Pilotmaßstab entwickelt werden, die von den Partnern dann auf ihre Eignung in den jeweiligen Elektrosynthesen untersucht werden.

Das **DECHEMA-Forschungsinstitut** untersucht und entwickelt für den Zelltyp I die Herstellung von Peressigsäure. Dazu soll in Vorversuchen in Zusammenarbeit mit **Covestro** geeignete Gasdiffusions-Elektroden und

Reaktionsbedingungen gefunden werden, bevor die Stoff- und Stromausbeuten in den von **EUT** hergestellten Elektrolysezellen durch Parametervariation weiter optimiert werden. In Zusammenarbeit mit **CONDIAS** werden Reaktionspfade für die anodische Reaktion der Synthese erarbeitet.

Die **Johannes Gutenberg-Universität** untersucht und entwickelt elektroorganische Synthesen für den im Projekt entwickelten Zelltyp II. Es sollen die elektrochemische Benzaldehydsynthese sowie die direkte mehrfach-Aminierung von Arenen an BDD erforscht werden. Für die Kopplung mit den Gasdiffusions-Elektroden ist zunächst die Kompatibilität der Substrat/Elektrolyt-Systeme zu untersuchen, wobei nichtwässrige Elektrolyte aufgrund des anderen Benetzungsverhaltens eine Herausforderung für die Entwicklung geeigneter Gasdiffusions-Elektroden durch **Covestro** darstellen.

4. Ergebnisse

Es wurden geeignete Bor-dotierte Diamant-Anoden von **CONDIAS** (Abb. 1) und Gasdiffusions-Elektroden von **Covestro** (Abb. 2) entwickelt und für die von **EUT** entwickelten und für die Ausprüfung hergestellten Elektrolysezellen hergestellt (Abb. 3).

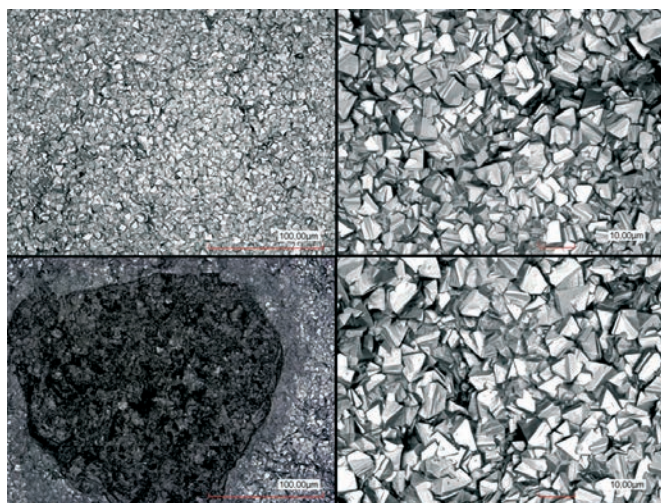


Abb. 1: Übersichtsbild einer Bor-dotierten Diamantschicht auf Graphit-Trägermaterial: obere Reihe: Morphologie nach HF-CVD-Beschichtung in verschiedenen Vergrößerungen, untere Reihe: morphologischer Zustand nach einem elektrochemischen Test im wässrig-organischen Elektrolyten, links: ohne Anpassung der HF-CVD-Beschichtung - Korrosionserscheinung nach 40 % der Dauer, rechts: angepasste HF-CVD-Beschichtung - intakte Beschichtung nach 100% der Dauer (CONDIAS GmbH)

Die Untersuchungen zur Bor-dotierten Diamant-Elektrode haben gezeigt, dass eine spezifische Anpassung der Parameter-Kombination Substratmaterial und Beschichtung an die jeweiligen Elektrolyt-Systeme und Reaktionsbedingungen einer elektroorganischen Syn-

¹ CVD = chemical vapor deposition (chemische Dampfabcheidung)

these eine elektrochemisch stabile Diamant-Elektrode für diese neuen Elektrolytssysteme ermöglicht. So konnte durch die Forschung zur Anpassung der Substrateigenschaften und der HF-CVD Diamant-Beschichtung unter anderem eine Bor-dotierte Diamant-Elektrode auf Graphitsubstrat erhalten werden, die in der elektrochemischen Synthese in einem wässrig-organischen Elektrolyt-System stabil ist. Es wurden unterschiedliche Gasdiffusions-Elektroden insbesondere unter Variation der eingesetzten Katalysatoren und des Elektrodentyps (relativ starre und sehr flexible tuchähnliche Elektroden, Abb. 2) hergestellt und den Partnern für weitere Tests zur Verfügung gestellt. Laborzellen vom Zelltyp 1 und 2 (Abb. 3) wurden entwickelt, durch **EUT** konstruiert und gefertigt und den

Projektpartnern **DFI** und **JGU** für Versuche zur Verfügung gestellt. Die für die Skalierung der Zellen wesentlichen Randbedingungen wurden gemeinsam mit den anderen Projektpartnern festgelegt und mit der Fertigung vergrößerter Zellen wurde begonnen.

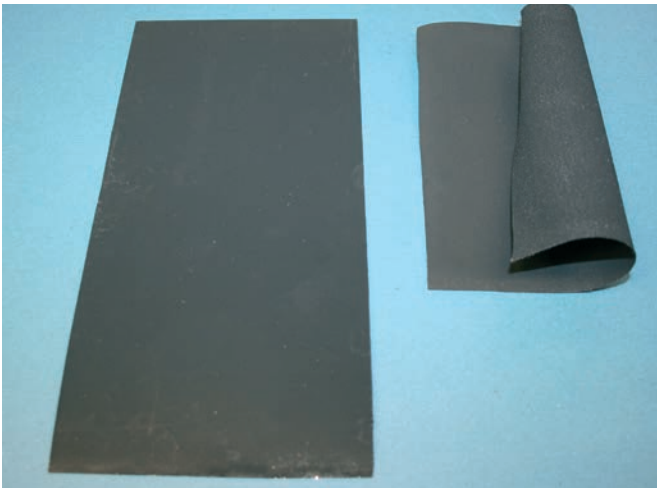


Abb. 2: starre (links) und flexible (rechts) Gasdiffusions-Elektrode (Covestro Deutschland AG)



Abb. 3: Laborzelle Zelltyp II (Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH)

Exemplarische Versuchsergebnisse des **DFI** für die Herstellung von Peressigsäure (s. Abb. 4) zeigen den starken Einfluss der von **Covestro** hergestellten eingesetzten Gasdiffusions-Elektroden sowie des gewählten Elektrolyten auf die Produktausbeute bei konstanten Versuchsbedingungen. Die Produktausbeute konnte durch Wahl der optimalen Kombination bereits deutlich gesteigert werden.

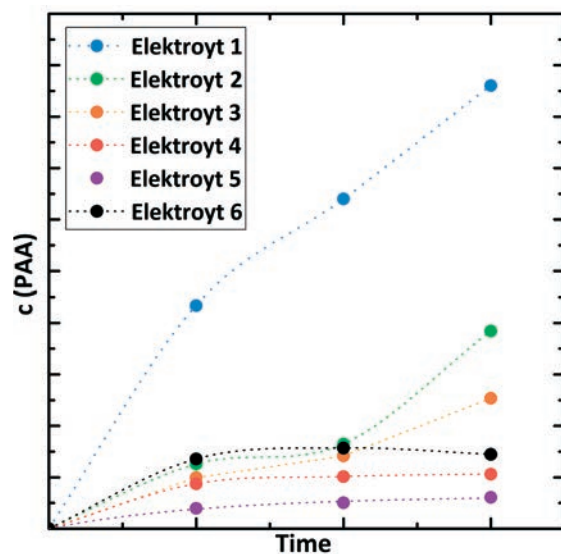
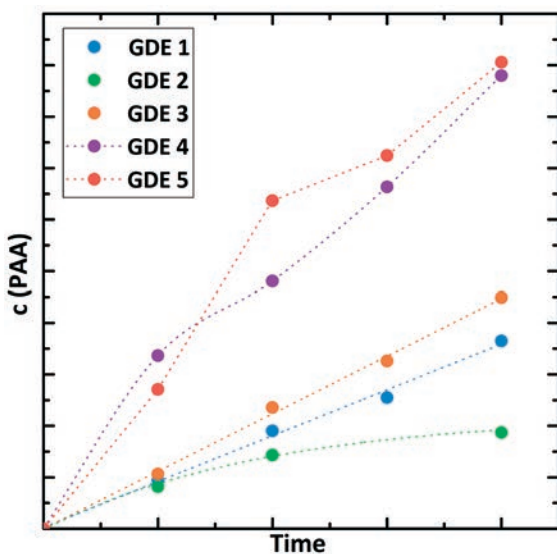


Abb. 4: Abhängigkeit der zu erzielenden Peressigsäure-Konzentrationen von der eingesetzten GDE und des Elektrolyten (DECHEMA-Forschungsinstitut, C. Hamm)

Nach ersten Versuchen in der von **EUT** entwickelten Laborzelle vom Zelltyp 1 konnten Anfangsschwierigkeiten bei der Abdichtung und elektrischen Kontaktierung der Elektroden behoben werden.

Der Einsatz der durch **CONDIAS** hergestellten BDD-Anoden zeigt eine gegenüber anderen kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien erhöhte Selektivität in der anodischen Seitenkettenmethoxylierung aromatischer Verbindungen. Mit BDD wird unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen eine deutlich höhere Ausbeute für das gewünschte Hauptprodukt (Acetal/Aldehyd) erzielt, wohingegen die Elektrolyse bei Graphit und Glaskohlenstoff auf der Zwischenstufe stehen bleibt (Abb. 5). Untersuchungen im Screeningmaßstab zeigten eine bisher erstmalige erfolgreiche elektroorganische Synthese in einer BDD/GDE-Elektrolysezelle. Bei Skalierung in den Labormaßstab zeigte sich die Permeation des organischen Elektrolyten durch die GDE zwar als Herausforderung, jedoch konnte mit neuen GDE-Materialien von **Covestro** ein verbessertes Permeationsverhalten erzielt werden, was Grundlage für die weitere Maßstabsvergrößerung der Zellen und folgend der elektroorganischen Prozesse ist.

5. Ausblick

Die industriennahe Forschung an den Bor-dotierten Diamant-Elektroden wird sich im weiteren Projektverlauf auf die Themen Beschichtung großer Elektroden und Beschichtung auf Struktur-Elektroden u.a. unter Berücksichtigung der Schichthomogenisierung und den Bau entsprechend dimensionierter Zellen fokussieren. Für die Gasdiffusions-Elektroden soll das Benetzungsverhalten für die jeweilige Anwendung weiter verbessert werden, und es sollen noch größere Elektroden für die geplanten Pilotzellen hergestellt werden.

Bis zum Projektende sollen die im Projekt entwickelten Pilotzellen fertiggestellt sein und bei den Partnern auf ihre Eignung untersucht und die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden. Im Mittelpunkt stehen dabei:

- Die Übertragung der für die Peressigsäure gewonnenen Erkenntnisse auf die Synthese weiterer Oxidationsmittel.
- Die Anwendung des Zelltyps II für andere elektroorganische Reaktionen.

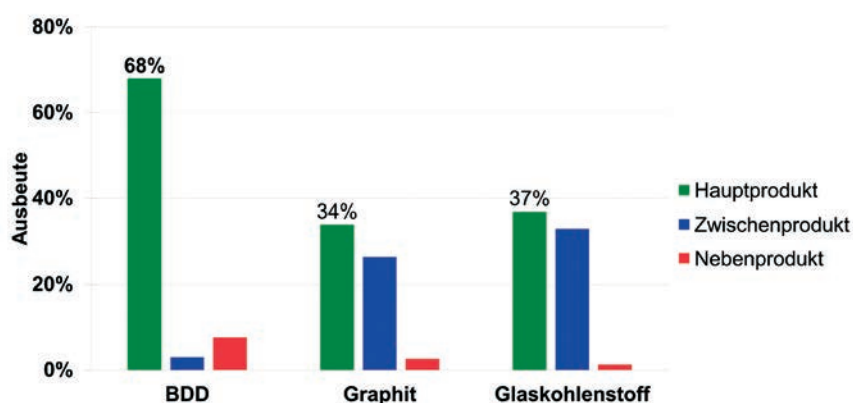
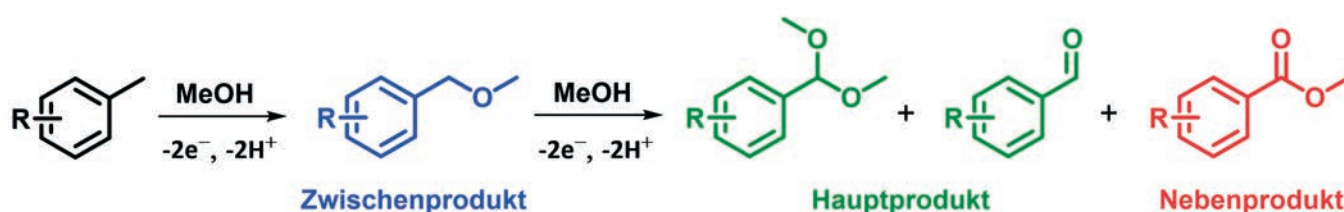


Abb. 5: Vergleich unterschiedlicher Anodenmaterialien: R = 4-tert-Butyl, Kathode: Edelstahl, Elektrolyt: MeOH + H₂SO₄ (0.05 M) + H₂O (0.01 M), T = 50 °C, Q = 5 F, j = 20 mA•cm⁻², Quantifizierung via ¹H-NMR (Johannes Gutenberg-Universität Mainz, J. Herzman).

Energiespeicher

AddESun - Innovative Materialien für stationäre Blei-Säure-Batterien

Autor:

Paul Wulfert-Holzmann¹

¹ Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg

Zusammenfassung

Im Verbundprojekt AddESun werden innovative Materialien und deren Wirkmechanismen in stationären Blei-Säure-Batterien erforscht. Die Blei-Säure Batterie stellt aktuell die gesellschaftlich und wirtschaftlich wichtigste elektrochemische Speichertechnologie dar. Aufgrund der hohen Wiederverwertungsquote von annähernd 100 % ist die Technologie nachhaltig und ressourcenschonend. Günstige Speicherpreise und ein hohes Verbesserungspotential untermauern auch zukünftig die hohe Relevanz der Technologie.

Die elektrochemische Wirkung der Materialien soll auf mikro- und makroskopischer Ebene erforscht werden. Ausgehend von physikalischen, chemischen und elektrochemischen Untersuchungen der Reinstoffe und einer Parametrisierung im Modell soll eine Korrelation zum Verhalten in einem 30-kWh-Batteriedemonstrator hergestellt werden. Das Projektziel sieht vor, anhand dieses Demonstrators eine energieeffizientere Herstellung, ein verbessertes Ladeverhalten, eine höhere Lebensdauer sowie Energiedichte nachzuweisen.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Entwicklung einer Testzelle zur Untersuchung innovativer Aktivmaterialkompositionen und Additive im Labormaßstab.
- Etablierung der Elektrodenpräparation mit geringen Fertigungstoleranzen im Labormaßstab.
- Entwurf einer neuartigen Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials im laufenden Betrieb der Elektrode.
- Modellierung der Potentialverteilung einer Elektrode bei einer Entladung.
- Etablierung einer Methode zur Untersuchung der Impedanz des gelierten Elektrolyten.

1. Einleitung

Das Verbundprojekt hat zum Ziel, mit Hilfe maßgeschneiderter Additive die Eigenschaften stationärer Blei-Säure-Batterien zu verbessern und durch neuartige Methoden bislang ungeklärte Wirkmechanismen zu untersuchen und zu verstehen. Dazu konnte nach ei-

nem Jahr Projektlaufzeit der aktuelle Stand der Technik mit Hilfe des ersten 30-kWh-Batteriedemonstrators abgebildet werden. Um Untersuchungen auch im Labormaßstab durchführen zu können, wurde eine neuartige Testzelle entwickelt und evaluiert. Ebenfalls wurde der Prozess der Elektrodenherstellung im Labormaßstab etabliert, sodass die zur Untersuchung der Additive nötigen Elektroden reproduzierbar und mit geringen Fertigungstoleranzen hergestellt werden können. Außerdem wurden verschiedene Methoden entwickelt, mit Hilfe derer Erkenntnisse über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials gewonnen oder über den Einfluss verschiedener Silica-Materialien auf die elektrischen Eigenschaften des Elektrolyten erhalten werden können.

2. Ausgangssituation

Seit einigen Jahren ist die Automobilindustrie die treibende Kraft für die Entwicklung verbesserter Blei-Säure-Batterien, da durch die Elektrifizierung der Flotten erhöhte Anforderungen an die Autobatterien gestellt werden. Aus diesem Grund ist in der Vergangenheit insbesondere das negative Aktivmaterial in Starterbatterien mit Hilfe von Materialzusätzen weiterentwickelt worden. Es stellt gerade bei Mikrozyklenbetrieb im teilgeladenen Zustand und bei der Ladeakzeptanz den limitierenden Faktor der Batterie dar. Hier hat sich herausgestellt, dass insbesondere durch Einbringen von Kohlenstoffpartikeln im Bereich weniger Gewichtsprozent (<3 Gew.-%) die Zyklusfestigkeit deutlich erhöht werden kann.[1,2] Auch die Ladeakzeptanz kann zumindest anfänglich durch Zugabe solcher Partikel gesteigert werden.

Die Weiterentwicklung der Aktivmaterialien für die Anwendung in stationären Batterien, insbesondere zur Zwischenspeicherung erneuerbarer Energien, ist bisher kaum erfolgt. Die Anforderungen als stationärer Energiespeicher überschneiden sich dabei mit denen der Automobilindustrie nur teilweise. Eine Steigerung der Stromaufnahme während der Ladung ist für beide Systeme essentiell. Allerdings unterscheiden sich die Be- und Entladezyklen deutlich voneinander. Aufgrund

des hohen Ladungsumsatzes im stationären Betrieb, bei welchem die Batterie um mehr als 50 % be- und entladen wird, bestimmt die positive Elektrode das Lebensdauer-Ende aufgrund des Verlusts von mechanischem und elektrischem Kontakt innerhalb des Aktivmaterials.[3]

Für eine wettbewerbsfähige Blei-Batterie im Markt stationärer Speicher gilt es, Masseausnutzung, Zyklensabilität und Ladeakzeptanz mit Hilfe einer innovativen Materialentwicklung deutlich zu verbessern. Für diesen Anwendungszweck steht sie vorrangig im Wettbewerb mit der Lithium-Ionen-Technologie, welche sich durch hohe Energie- und Leistungsdichte, eine hohe Ladeeffizienz und lange Lebensdauer auszeichnet. Die Kosten sind bislang etwa noch doppelt so hoch und die Verfügbarkeit der teilweise kritischen Materialien (Nickel, Kobalt, zukünftig auch Lithium) als problematisch einzuschätzen. Zudem herrscht eine große Abhängigkeit von außereuropäischen Produktionsstandorten für Lithium und Kobalt sowie die Herstellung der Lithium-Ionen-Batteriezellen.

3. Motivation und Ziele

Egal ob als Notstromversorgung in Krankenhäusern und entlegene Mobilfunkstationen oder als Speicher für erneuerbare Energiequellen: Die jährlich über 200.000 t in Deutschland in Verkehr gebrachten Blei-Säure-Batterien stellen ein wesentliches volkswirtschaftliches und gesellschaftliches Moment dar.[4] Im Rahmen des Vorhabens AddESun sollen für diese Speichertechnologie neue Charakterisierungsmethoden und physikalisch-chemische Modelle des Ladevorgangs und der Alterung erforscht werden. Diese neuen Methoden werden im Vorhaben das Fundament für eine gezielte Verbesserung von Funktionswerkstoffen für stationäre Blei-Säure-Batterien darstellen. Bei einigen dieser Werkstoffe (z. B. Kohlenstofffasern und Graphite, Silica als Additive) wurde bislang eine Verbesserung der Systemeigenschaften in diesem hochkomplexen elektrochemischen System nur erratisch festgestellt. Welche Rolle sie speziell für die positive Elektrode spielen, ist noch ungeklärt. Es wundert daher nicht, dass die Ansprüche an stationäre Speicher nicht ausreichend erfüllt werden. Damit Blei-Batterien ihre wichtige Stellung auch zukünftig halten können, soll im Vorhaben ein ganzheitlicher Ansatz von der Simulation auf molekularer Ebene über neue elektrochemische Methoden bis zur Funktionalisierung neuer Materialien verfolgt werden.

Das Konsortium aus Batteriehersteller (Exide Technologies Operations GmbH & Co. KG), Chemieunternehmen (Evonik Resource Efficiency GmbH, PENOX GmbH, SGL Carbon GmbH) sowie dem Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe ISEA der RWTH Aachen (Simulation) und dem Fraunhofer Forschungs- und Ent-

wicklungszentrum Elektromobilität Bayern FZEB des Fraunhofer-Instituts für Silicatsforschung ISC (Methodenentwicklung, experimentelle Validierung) hat zum Ziel, nach drei Jahren anhand neuer Messmethoden und validierter Modellrechnungen die Rolle von Additiven besser zu verstehen. Auf diesem soliden Fundament sollen die Industriepartner in die Lage versetzt werden, gezielt neue und innovative Materialien für neuartige Blei-Batterien zu synthetisieren. Ohne ein hinreichendes Verständnis geht wertvolle Entwicklungszeit durch nicht zielführende Testmatrizen verloren. Eine stärkere Fokussierung durch eine wissenschaftlich fundierte Vorklassierung wird es ermöglichen, besser mit den Entwicklungen in anderen Technologiefeldern konkurrieren zu können.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Die Teilvorhaben werden im übergeordneten Ziel des Verbundes münden, einen Demonstrator mit deutlich höherer Lebensdauer (+30 %), Energiedichte (+30 %) sowie einer energieeffizienten und ökonomischen Herstellung (Formierdauer -30 %) zu konzipieren. Weil die vollständige Produktionskette in Deutschland in vielen kleinen und mittelständischen Unternehmen verankert ist, können die Projektergebnisse umgehend mit bestehenden Anlagen umgesetzt werden. Ein Projekterfolg hätte damit neben einem Wiedererstarken des elektrochemischen Knowhows auch eine Stärkung eines ganzen industriellen Sektors und eine nachhaltige Positionierung im internationalen Vergleich zur Folge.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

In Anbetracht der in den letzten Jahren immer stärker ausgedünnten Zulieferindustrie erwarten die Projektpartner aus dem Vorhaben einen wichtigen Beitrag, um neue Wege zu innovativen Materialien für stationäre Blei-Säure-Batterien zu erschließen und das Netzwerk zwischen Forschung und Herstellern weiter zu vertiefen. Daraus leiten sich die wissenschaftlichen Hauptziele des AddESun-Vorhabens ab, neue elektrochemische Methoden (**ISC**) und Modelle (**ISEA**) zu entwickeln und ein Verständnis für die Wirkmechanismen von Additiven in der Blei-Säure-Batterie zu generieren. Mit diesem Wissen sollen gezielt neue Materialien (**E-RE, PENOX, SGL**) synthetisiert und modifiziert werden. Der Fokus liegt dabei auf der positiven Aktivmasse (PAM). Für diese soll die Rolle von Metalloxiden besser verstanden werden und von **E-RE** gezielt Partikel mit den benötigten Parametern (Partikelgröße, Morphologie und Chemie) synthetisiert werden. Untersuchungen der Keimbildung sollen dabei helfen, den Mechanismus besser zu verstehen und die Erzeugung besserer Additive zu ermöglichen (**ISC und ISEA**). Hochgeordnete, oxidationsstabile Kohlenstofffasern und weitgehend defektfreie synthetische Graphite (**SGL**), Silica (**E-RE**) und Strukturbild-

ner (**PENOX**) werden bezüglich ihrer Morphologie und Oberflächenchemie so optimiert, dass dauerhaft eine hohe mechanische Stabilität, ein guter Ionen-Transport in die positive Aktivmasse und eine höhere Masseausnutzung ermöglicht wird. Jeweils im zweiten und dritten Projektjahr werden die erzielten Materialinnovationen in einem Demonstrator nachgewiesen (**EXIDE**).

4. Ergebnisse

Die in der vergangenen Projektlaufzeit erzielten Ergebnisse umfassen die Entwicklung und Konstruktion eines Labortestzellen-Designs, die Etablierung des Pastenmischprozesses sowie der Elektrodenpräparation im Labormaßstab, die Entwicklung einer Methode zur Vermessung der Impedanz geliertes Elektrolyte sowie den Entwurf einer neuartigen Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials im laufenden Betrieb der Elektrode. Hinzu kommt die erfolgreiche Modellierung der Potentialverteilung einer Elektrode während einer Entladung.

Die Arbeiten zur Konstruktion einer Testzelle waren dadurch motiviert, das Verhalten einer realen Batterie auch im Labormaßstab abzubilden und so kostengünstiger und vor allem effizienter und schneller z. B. die

Auswirkungen verschiedener Additive auf die Eigenschaften der Batterie zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Anforderungen definiert: Zum einen musste die Testzelle aus einer dichten Konstruktion bestehen, um zu verhindern, dass die Zelle während Langzeittests (Wochen bis Monate) austrocknet. Zudem sollte das Gehäuse so gestaltet werden, dass die Anzahl an Elektroden variabel ist, um so auch verschiedene Verhältnisse positiver zu negativer Elektroden untersuchen zu können. Schlussendlich sollte ebenfalls die Möglichkeit gegeben sein, durch die Verwendung einer Referenzelektrode die Potentiale der Elektroden zu messen und so genauere Aussagen über die Abläufe in der Zelle treffen zu können.

Diese Anforderungen konnten mit einem neu entwickelten Testzellen-Design unter Verwendung geeigneter Dichtringe und Schrauben, Abstandshaltern sowie dem Ausfräsen eines Schachts entlang der Elektroden-Außenseite realisiert werden. Die so erhaltene Testzelle ist in Abb. 1 dargestellt. Sie wurde evaluiert und bildet erfolgreich das reale Verhalten von Batterien im Labormaßstab ab, gleichzeitig sorgt der Verschluss für ein Abdichten der Zelle, sodass auch wochenlange Tests ohne ein Austrocknen absolviert werden können.

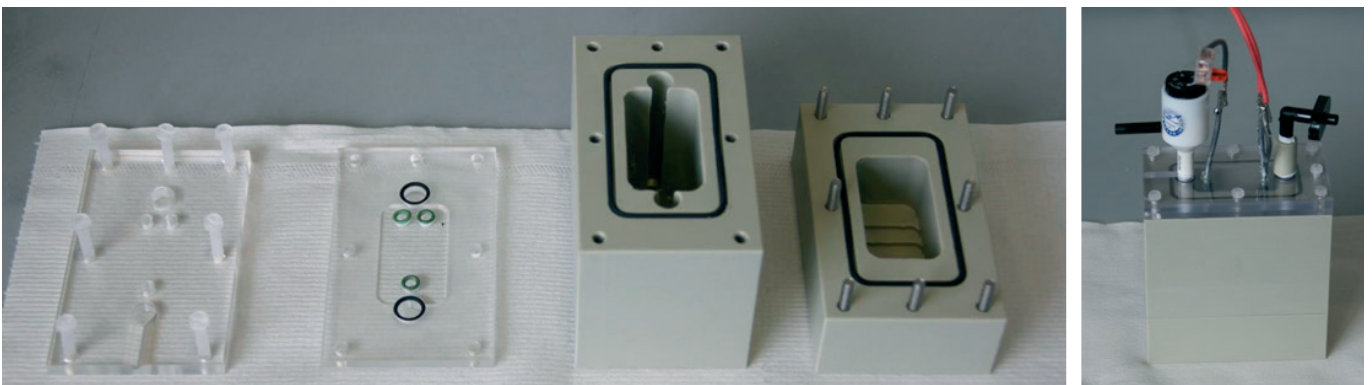


Abb. 1: Übersicht über die einzelnen Komponenten der Labortestzelle. V.l.n.r.: Deckel mit Kunststoffschrauben, Deckel-Unterteil mit Dichtringen, Zellgehäuse, separater Boden mit Dichtring, zusammengesetzte Zelle mit Referenzelektrode und Entgasungsstopfen © Fraunhofer ISC

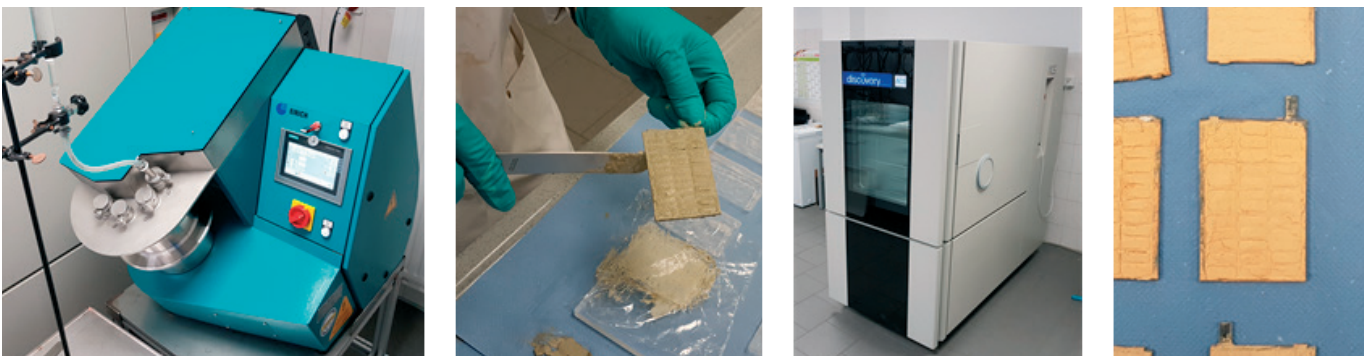


Abb. 2: Übersicht über die einzelnen Schritte der Elektrodenpräparation, v.l.n.r.: Labormischer, Pastierung eines Elektrodengitters, Reifekammer, fertige Elektrode ©PENOX GmbH

Um die Auswirkungen verschiedener Additive auf die Eigenschaften der Batterie zu untersuchen, werden mit jeder individuellen Aktivmaterial-Mischung Elektroden hergestellt, die dann in den oben beschriebenen Testzellen Verwendung finden. Die Herstellung erfolgt dabei über einen Mischprozess mit anschließender Reifung (Lagerung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchte). Dieser Herstellungsprozess (siehe Abb. 2) wurde zunächst evaluiert und bietet nun die Möglichkeit der Elektrodenpräparation im Labormaßstab mit geringen Fertigungstoleranzen. Die Funktion der Elektroden konnte in der in Abb. 1 gezeigten Testzelle erfolgreich bestätigt werden.

Der Elektrolyt in der industriell gefertigten Batterie sowie im Demonstrator liegt geliert vor, d. h. es handelt sich um eine Mischung aus Schwefelsäure und Silica. Unter Einsatz neuer Silica-Materialien soll versucht werden, die Zugabemenge an Silica im Elektrolyt zu verringern, um Produktionskosten zu reduzieren und die Batterieeigenschaften zu verbessern. Zunächst wurde untersucht, inwiefern die Verwendung unterschiedlicher Silica-Materialien die Impedanz des Elektrolyten und somit auch den Innenwiderstand der Zelle beeinflusst. Dazu wurde eine Messzelle (siehe Abb. 3) konzipiert, in der mittels Vierpunktmessung die Impedanz gemessen werden kann. Die Messzelle wurde erfolgreich evaluiert, sodass die ersten Untersuchungen anschließen können.

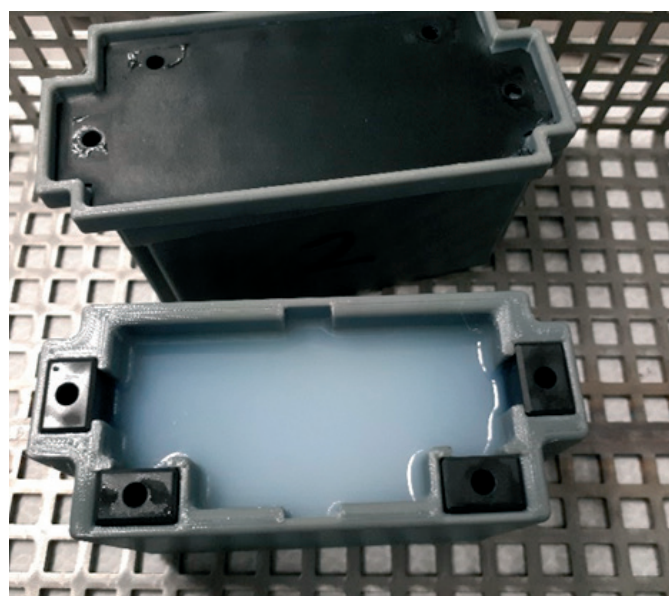


Abb. 3: Messaufbau zur Impedanzspektroskopie an gelierten Elektrolyten. Oben: Verschlussene Messzelle, unten: offene Messzelle ohne Deckel im gefüllten Zustand ©Evonik RE

Zusätzlich zu der oben beschriebenen Methode wurde ein Aufbau konstruiert, mit dem im laufenden Betrieb die elektrische Leitfähigkeit des Elektroden-Aktivmaterials bestimmt werden kann. Die Literatur zeigt dazu Vorarbeiten, diese weisen jedoch entweder Mängel im Messaufbau auf oder es wurden bestimmte Fragestellungen nicht untersucht. Eine solche Fragestellung ist z. B., inwiefern die elektrische Leitfähigkeit der Additive oder des Aktivmaterials im Zusammenhang mit der Performance der Batterie steht. Dazu wurde nun ein Messaufbau entwickelt, der mittels Vierpunktmessung eine in-operando-Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials einer Elektrode möglich macht. In diesem Messaufbau kann das reale Verhalten dieser Elektrode mit hoher Reproduzierbarkeit abgebildet werden.

Zudem konnte die Potentialverteilung einer positiven Elektrode während einer Entladung räumlich und zeitlich modelliert werden. Dazu wurden neben dem reinen Ladungstransport ebenfalls der Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und Elektrolyt sowie vor-/nachgelagerte chemische Reaktionen berücksichtigt. Durch die Modellierung konnte herausgefunden werden, dass die Elektrode vollständig polarisiert ist und der Spannungsabfall primär über den Elektrolyten stattfindet, was sich qualitativ mit den Erwartungen deckt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

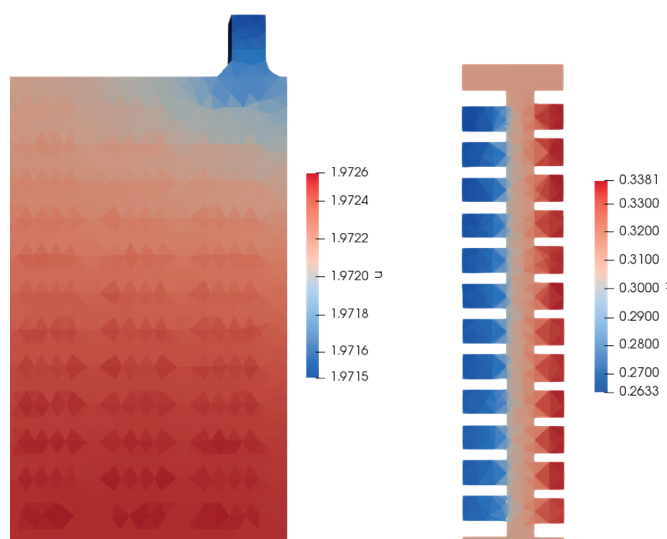


Abb. 4: Potentialverteilung einer positiven Elektrode (links) sowie des Elektrolyten (rechts) bei einer Entladerate von 1C ©RWTH Aachen, ISEA

5. Ausblick

Nachdem der Demonstrator 1 als Stand der Technik im zweiten und dritten Quartal 2018 getestet und als Referenzlinie festgelegt wurde, soll ebenfalls in zweiten und dritten Quartal 2019 der Demonstrator 2 mit angepasster Zusammensetzung der positiven Elektrode getestet werden. Zum Einsatz sollen hier vor allem Metalloxide, Kohlefasern und Mennige kommen, die zunächst unabhängig voneinander als Additive in der positiven Elektrode untersucht werden. Nach Abschluss aller Tests soll mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiment, DoE) die ideale Zusammensetzung dieser drei Additive gefunden werden, die schließlich zur Herstellung der positiven Elektrode Verwendung finden soll.

Nach Abschluss der Tests der positiven Elektrode soll das Hauptaugenmerk auf die negative Elektrode fallen. Hier ist geplant, Metalloxide, Graphite und verschiedene Expander-Materialien als Additive zu verwenden. Wie auch für die positive Elektrode ist hier, nach den individuellen Tests der Materialien, die Durchführung einer DoE geplant.

Zusätzlich zur Untersuchung der positiven und negativen Elektrode steht die Variation des gelierten Elektrolyten und ihre Auswirkung auf die Batterie aus. Hier soll vor allem das Gelmittel variiert werden, um so im Idealfall verbesserte Eigenschaften bei reduziertem Materialverbrauch zu erhalten.

Quellenverzeichnis:

- [1] P. T. Moseley, D. A. Rand, B. Monahov, Journal of Power Sources 2012, 219, 75–79.
- [2] E. Ebner, D. Burow, A. Börger, M. Wark, P. Atanassova, J. Valenciano, Journal of Power Sources 2013, 239, 483–489.
- [3] E. Meissner, Journal of Power Sources 1999, 78, 99–114.
- [4] M. Ittershagen, „Altbatterien“, <http://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/altbatterien>, 2014.



GEP - Grundlagen elektrochemischer Phasengrenzen

Autoren:

Wolfram Jaegermann¹, Thomas Mayer¹, Timo Jacob², Axel Knop-Gericke³, Alexander Auer⁴, Roel van de Krol⁵, David Starr⁵

¹ Technische Universität Darmstadt, Darmstadt

² Universität Ulm, Ulm

³ Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

⁴ Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion CEC, Mülheim a.d. Ruhr

⁵ Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin

Zusammenfassung

Im Verbund „GEP-Grundlagen elektrochemischer Phasengrenzen“ haben sich drei experimentell und zwei theoretisch arbeitende Gruppen zusammengeschlossen, um die elektrochemischen Elementarprozesse an heterogenen Fest/Flüssig-Phasengrenzen auf atomistischer Ebene aufzuklären. Die experimentellen Teilprojekte fokussieren sich auf Halbleiter-Elektroden (GEP-HE: TU Darmstadt), Metallelektroden (GEP-ME: Fritz-Haber-Institut, Berlin) und Elektroden Komplexer Oxide (GEP-KOE: Helmholtz-Zentrum, Berlin). Die beiden Theorie-Gruppen entwickeln Modelle und Simulationen zu Metalloxidzentren (GEP-SimMOZ: MPI, Mülheim) und elektrochemischen Grenzflächen (GEP-THEO: Universität Ulm). Neben der spezifischen Entwicklung der experimentellen und theoretischen Methoden, die auf lange Sicht neue Möglichkeiten in der Analyse von elektrochemischen Phasengrenzen erschließen sollen, sind aus der Kombination Theorie/Experiment in diesem Projekt auch detaillierte Erkenntnisse zu energiewandelnden elektrochemischen Grenzflächenreaktionen mit Wassermolekülen zu entwickeln ((Photo)Elektrolyse, Brennstoffzellen).

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Modellexperimente zur Elektrochemie der Wechselwirkung von Wasser-Molekülen.
- In-operando Photoelektronenspektroskopie von Elektrodenreaktionen.
- Simulationen von dynamischen Strukturvariationen der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze.
- Simulation der Elektronenstruktur der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze.

1. Einleitung

Die Analyse elektrochemischer Ladungstransferreaktionen erfolgt auf der Basis phänomenologischer Konzepte, ohne in vielen Fällen die detaillierten Elementarschritte und die elektronische Kopplung der Zwischenprodukte mit den katalytischen Zentren zu

kennen. Insbesondere die elektronische Struktur der Festkörperoberfläche und die chemische und elektronische Wechselwirkung mit den Reaktanden bestimmen die notwendige Aktivierungsenergie für den Ladungstransfer und die involvierten Reaktionsraten. Die oberflächenphysikalische Charakterisierung der geometrischen und elektronischen Struktur der Grenzflächen von Festkörperelektroden und den Reaktanden im Elektrolyten an der Phasengrenze sowie ihrer dynamischen Variationen während des elektrochemischen Prozesses stellt daher eine Voraussetzung für das Verständnis und die gezielte Optimierung von Katalysatoren dar.

2. Ausgangssituation

Theoretische Dichtefunktionaltheorie-Verfahren (DFT) werden seit einiger Zeit als wichtige Ergänzung zu elektrochemischen Messmethoden eingesetzt. Gleiches gilt für die Entwicklung spezifischer spektroskopischer Messmethoden zur Analyse elektrochemischer Phasengrenzen hin zu einer elektrochemischen „Surface Science“. Wenig beachtet wird allerdings nach wie vor die detaillierte elektronische Charakterisierung der Grenzflächen, die aber zum Verständnis von Ladungstransferreaktionen essentiell ist. Darüber hinaus stehen die vielversprechenden in-situ oder möglichst sogar in-operando oberflächenanalytischen Experimentiermöglichkeiten noch ganz am Anfang ihrer Entwicklung und Einsetzbarkeit. Problematisch ist auch, dass viele theoretische und experimentelle Forschungsansätze noch weitgehend entkoppelt voneinander verfolgt werden.

3. Motivation und Ziele

Für eine gezielte Weiterentwicklung des grundlegenden Verständnisses von Ladungstransferreaktionen müssen die globalen elektrochemischen Messmethoden und die Analytik der Grenzflächen auf atomarer Ebene in integrierten Methodenansätzen zusammengeführt werden. Ziel des Projektes GEP ist, durch in der Komplexität reduzierte Modellexperimente sowie spezi-

fisch angepasste Theorieansätze die Grundlagen zum Verständnis komplexer elektrochemischer Ladungstransferreaktionen, insbesondere für energiewandelnde Systeme, zu erarbeiten. Mit diesem integrativen Ansatz soll eine elektrochemische Surface Science entwickelt werden, zunächst fokussiert auf die chemischen Wandlungsprozesse von Wassermolekülen. Längerfristig können weitere elektrochemische Grenzflächenreaktionen berücksichtigt werden, wie sie z. B. in Batterien, bei der Korrosion oder beim Electroplating auftreten. Die elektrochemische Surface Science will dazu beitragen, auf Basis des detaillierten Verständnisses der atomistischen und elektronischen Struktur der Phasengrenze und deren dynamischem Verhalten im Laufe der Ladungstransferreaktionen, die Effizienz elektrochemischer Prozesse zu optimieren und zielgerichtet geeignete Materialien zu identifizieren und zu entwickeln.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Auf der experimentellen Seite sollten unterschiedliche Methoden zur Verwendung von Photoelektronenspektroskopie als in-situ- und in-operando-Messmethoden für die Aufklärung der Komposition und elektronischen Struktur elektrochemischer Phasengrenzen vor, während und nach der elektrochemischen Reaktion systematisch entwickelt und einer breiten Nutzerschaft zugänglich gemacht werden.

Auf der theoretischen Seite sollte die DFT-Theorie zur Berechnung elektronischer Energiezustände an Grenzflächen und den ablaufenden Ladungstransferreaktionspfaden in Abhängigkeit des anliegenden Potentials fortentwickelt werden.

Als Modellsysteme wurden zunächst die Wechselwirkung und die Reaktion von Wassermolekülen an Metallen, Halbleitern und Oxiden ausgewählt. Ziel ist, die Unterschiede und die Gemeinsamkeiten in den Oxidations- und Reduktionsreaktionen an Wassermolekülen in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Festkörperoberflächen systematisch im elementaren Wechselwirkungsprozess aufzuklären. Die hier zu erwartenden Ergebnisse sollen zusammengeführt und zu einem wissensbasierten Forschungs- und Entwicklungsansatz für die verbesserte Kontrolle der ablaufenden Reaktionen und die zielgerichtete Verbesserung der Wirkungsgrade genutzt werden.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Bei der direkten Herstellung von solaren Brennstoffen als chemischem Speicher für Sonnenenergie werden in einer Halbleiterelektrode Ladungsträger durch Sonnenlicht angeregt, die anschließend mit dem flüssigen Elektrolyten reagieren. Im Teilprojekt **GEP-HE** werden Halbleiter mit und ohne Metalloxidkatalysatoren für die solare Wasserspaltung untersucht. Dabei werden

klassische Methoden wie Cyclovoltammetrie mit oberflächenanalytischen Methoden, insbesondere der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), kombiniert und Modellexperimente zur Elektrolyt-Grenzfläche („cryo photoelectronspectroscopy“) verwendet.

Ziel des Teilprojekts **GEP-ME** ist die Entwicklung einer Messapparatur, die es ermöglicht, die Oberfläche von relevanten Industrieelektrokatalysatoren auf atomarer Ebene unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Insbesondere wird nach Eigenschaften der elektronischen Struktur gesucht, die die katalytische Aktivität in der Wasseroxidationsreaktion bestimmen.

Auch im Teilprojekt **GEP-KOE** liegt der Fokus auf der Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff als chemischem Energiespeicher ($\text{H}_2\text{O} + \text{Sonnenlicht} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$). Während die Wasserstoffentwicklung (HER) inzwischen nur sehr geringe Überspannungen erfordert, stellt die Halbreaktion der Wasseroxidation große Materialanforderungen an die Photoanode (geringe Überspannungen, Langzeitstabilität). Als Prototyp für komplexe halbleitende Mehrkomponenten-Metalloxide, die ein großes Anwendungspotenzial für die solare Wasserspaltung aufweisen, soll für Bismutvanadat (BiVO_4) ein molekulares Verständnis der Grenzfläche BiVO_4 /wässriger Elektrolyt erarbeitet werden.

Im Teilprojekt **GEP-SimMOZ** werden Elektronenstrukturmethoden genutzt, um die atomistischen Strukturen und deren Elektronendichteverteilung zu simulieren. Somit können nicht nur die Abläufe chemischer Reaktionen modelliert, sondern Röntgenphotoelektronen- und Röntgenabsorptionsspektren berechnet werden, um damit die Interpretation der komplexen experimentellen Spektren zu unterstützen. Es werden moderne Berechnungsverfahren zur Elektronenstruktur verwendet und entwickelt, um für die relevanten Katalysatoren auf der Basis oxidischer Materialien die elektrochemischen Reaktionen bei der Sauerstoffentwicklung zu verstehen.

Ziel des Teilprojekts **GEP-THEO** ist es, den dynamischen Charakter von Katalysatoren und Elektrokatalysatoren durch eine enge Verbindung von experimentellen Untersuchungen mit theoretischen Simulationen vertieft zu beleuchten. Katalytische Systeme zeigen unter Arbeitsbedingungen und im Verlauf eines Reaktionsprozesses häufig ein dynamisches Verhalten, das vom üblichen Bild eines starren, sich nicht-verändernden Katalysators abweicht. Die Oberflächen zeigen Veränderungen der Struktur und Zusammensetzung, sobald sie in Kontakt mit der Reaktionsumgebung wie z. B. dem Reaktionsgas oder – in der Elektrochemie – dem flüssigen Elektrolyten kommen. Diese Veränderungen können sich zudem noch lokal und dynamisch der fluktuierenden Reaktionsumgebung anpassen.

4. Ergebnisse

4.1 Teilprojekt GEP-HE

Im Folgenden soll an der Silizium/Nickeloxid/Elektrolyt-Phasengrenze beispielhaft die Vorgehensweise vorgestellt werden. Untersucht wurden Nickeloxidfilme, die bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen, hier der Substrattemperatur, mittels Magnetronspattern auf n-dotiertem Silizium abgeschieden wurden. Nickeloxidschichten mit einer Dicke von 5 nm wurden auf natürlich oxidiertem n-Si(100) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgebracht und anschließend mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) in-situ vermessen, d. h. von der Herstellung bis zur Analyse haben die Proben den Vakuumbereich nicht verlassen. In den Abb. 1 a) und b) sind XP-Spektren der prominenten Nickel- und Sauerstoff-Übergänge Ni2p und O1s der pristinen NiO_x-Filme zu sehen.

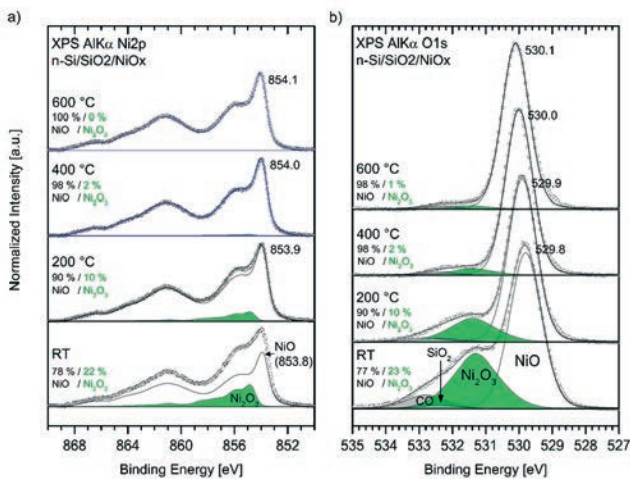


Abb. 1: XP-Spektren der Ni2p (a) und O1s (b) Orbitale dünner NiO_x Filme, die auf n-Si/SiO₂ bei zunehmenden Substrattemperaturen mittels Magnetronspattern abgeschieden wurden. Mit zunehmender Temperatur verschwindet eine zweite Komponente im Ni und O Signal, die als „Ni₂O₃“-Phase bezeichnet wird. Die Bindungsenergie der NiO-Phase ist eingetragen; sie verschiebt sich mit der Temperatur leicht zu höheren Werten.

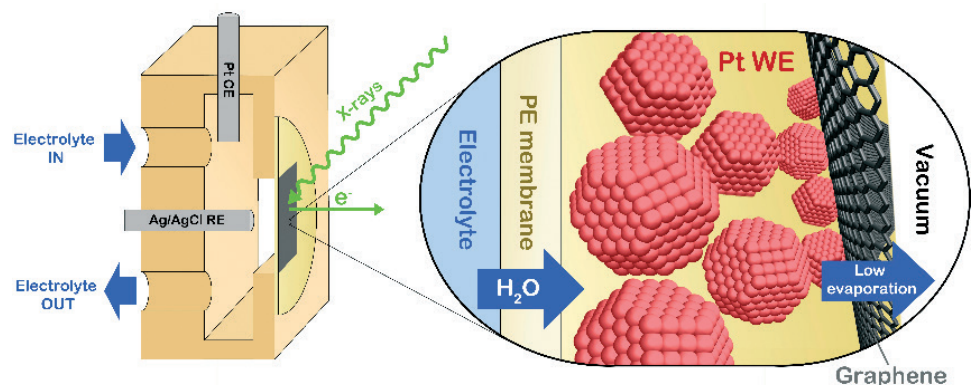
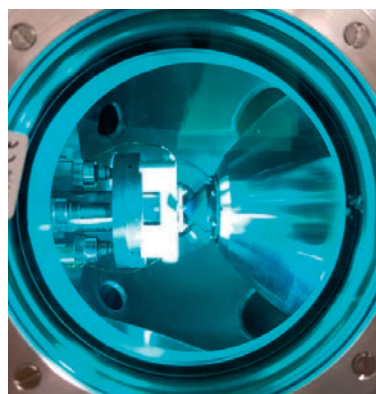


Abb. 2: Neue Messstation im BELChem Labor. Links: eine elektrochemische Reaktionszelle vor dem Elektronenanalysator während einer röntgenphotoelektronenspektroskopischen Messung. Rechts: Neu entwickelte elektrochemische Reaktionszelle für die Untersuchung von Anoden in der Wasseroxidationsreaktion (OER) mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

- [1] Mayer, T.; Schwanitz, K.; Kaiser, B.; Hajduk, A.; Lebedev, M. V.; Jaegermann, W., Semiconductor/Electrolyte Interfaces for Solar Energy Conversion: Interface Studies by Synchrotron Induced Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2017, 221, 116-133.
- [2] Tengeler, S.; Fingerle, M.; Calvet, W.; Steinert, C.; Kaiser, B.; Mayer, T.; Jaegermann, W., The Impact of Different Si Surface Terminations in the (001) n-Si/NiO_x Heterojunction on the Oxygen Evolution Reaction (OER) by XPS and Electrochemical Methods. *Journal of The Electrochemical Society* 2018, 165, H3122-H3130.
- [3] Fingerle, M.; Tengeler, S.; Calvet, W.; Mayer, T.; Jaegermann, W., Water Interaction with Sputter-Deposited Nickel Oxide on n-Si Photoanode: Cryo Photoelectron Spectroscopy on Adsorbed Water in the Frozen Electrolyte Approach. *Journal of The Electrochemical Society* 2018, 165, H3148-H3153.

4.2 Teilprojekt GEP-ME

Die Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut hat ein elektrochemisches Reaktionsmodul entwickelt, das es ermöglicht, elektrochemische Prozesse mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Der Ansatz stellt eine Herausforderung dar, denn für diese aufschlussreiche Methode sind Vakuumbedingungen erforderlich, die mit Flüssigkeiten nicht zu vereinbaren sind.

Mitarbeiter der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts haben verschiedene elektrochemische Zellen entwickelt, in denen die Spektroskopie durch eine ultradünne Membran erfolgt, die den Elektrolyten im Kontakt zum Katalysator auf der Arbeitselektrode von der Vakuumkammer trennt.

Die Sauerstoffspezies auf Iridiumoxiden wurden mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Durch den Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen kann eine Bestimmung der unter OER-Bedingungen auf der IrO_x -Oberfläche präsenten Sauerstoffspezies durchgeführt werden. So konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur des Katalysatormaterials drastisch ändert, wenn das Anodenpotential erhöht wird und es zur Deprotonierung kommt.

Mit der neuen Technologie lässt sich ein weites Spektrum an elektrochemischen Prozessen studieren. Sie ermöglicht die Untersuchung von sehr unterschiedlichen Katalysatoren in der Wasseroxidationsreaktion und damit die Suche nach Struktur-Funktionskorrelationen unter Reaktionsbedingungen. Der entwickelte methodische Ansatz soll auf Reaktionen erweitert werden, die verschiedene Reaktionspfade zeigen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die Kohlendioxid- (CO_2) -Reduktion. Zu diesem Zweck wird eine Online-Massenspektrometrie entwickelt, die mit der Reaktionszelle gekoppelt werden kann. Diese neuen Techniken stehen Wissenschaftlern aus Hochschulen und Forschungsinstituten und der Industrie an der Elektronenspeicherringquelle BESSY in Berlin zur Verfügung.

4.3 Teilprojekt GEP-KOE

Im Rahmen des Teilprojekts **GEP-KOE** können wohldefinierte BiVO_4 -Einkristalle verwendet werden, die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kristallzüchtung in Berlin hergestellt wurden. Durch Vergleich von Studien

an einkristallinem BiVO_4 mit Ergebnissen an polykristallinen BiVO_4 -Schichten, wie sie bei der Wasserspaltung eingesetzt werden, kann ein modellhafter reduktionistischer Ansatz zum Verständnis der Grenzfläche zwischen BiVO_4 und wässrigem Elektrolyten verfolgt werden. Dafür wird modernste Synchrotron-basierte Nahbereichs-Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie mit weicher und harter Röntgenstrahlung benutzt. Neueste Entwicklungen von Elektronenanalysatoren in sogenannten Ambient-Pressure-XPS-Anlagen erlauben uns, Photoelektronenspektroskopie direkt an dünnen, flüssigen Filmen während des Betriebs, also „in-operando“ vorzunehmen.

Licht-induzierte Veränderungen an der Grenzfläche zwischen BiVO_4 und wässrigem Kaliumphosphat-Elektrolyten

Licht kann an einer Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche, wie sie bei der solaren Wasserspaltung verwendet wird, chemische Veränderungen verursachen. Eine polykristalline BiVO_4 -Probe wurde mit einer wässrigen Phosphatpufferlösung in Kontakt gehalten, während die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche mittels Ambient-Pressure-Hard-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy (AP-HAXPES) überwacht wurde. Es wurde beobachtet, dass sich unter Beleuchtung Bismut-Phosphat auf der BiVO_4 -Oberfläche bildet, was zu einer Erhöhung der negativen Oberflächenladung führte. Die Zunahme der negativen Ladung wiederum führte zu einer Umverteilung der wässrigen Ionen in der Nähe der Grenz-

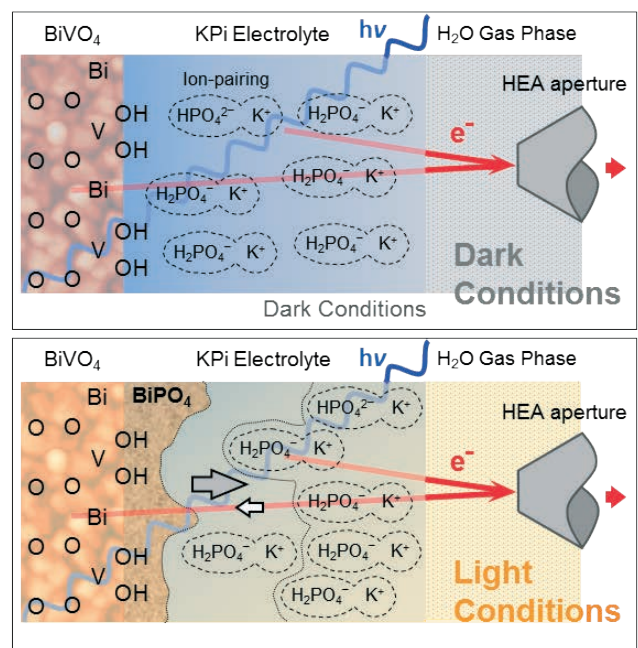
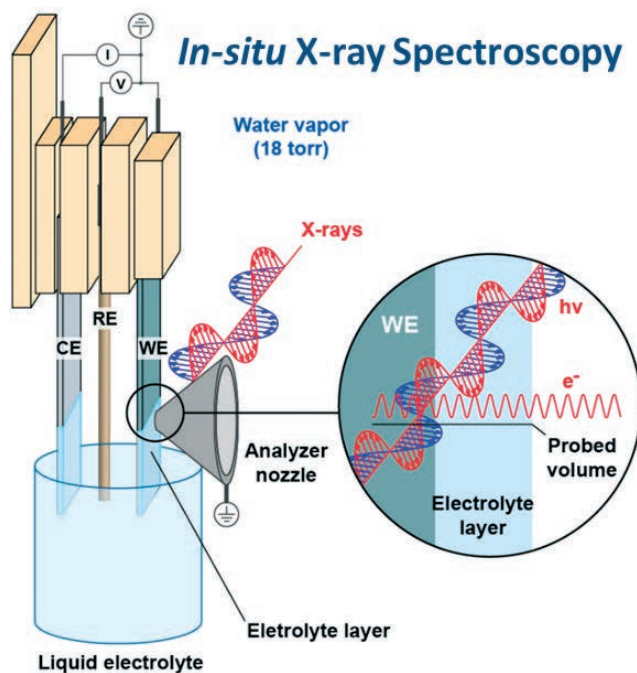


Abb. 3: Links: Schema des 3-Elektrodenaufbaus zur Photoemission an und durch einen emersierten dünnen Elektrolytfilm gemäß der dip-and-pull Methode. Rechts: Skizze der lichtinduzierten Umverteilung der Elektrolytionen und Bildung einer dünnen Bismut-phosphatschicht

fläche: sowohl Phosphat- als auch Kaliumionen wurden von der BiVO_4 -Oberfläche abgestoßen. Zusätzlich wird durch die Bismutphosphat-Schicht eine Passivierung von schädlichen Oberflächenzuständen erreicht, wie bei komplementären photoelektrochemischen Messungen beobachtet werden konnte. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die lichtgetriebenen Veränderungen im Dunkeln reversibel sind.

4.4 Teilprojekt GEP-SimMOZ

Es werden moderne Elektronenstrukturmethoden auf die relevanten Katalysatoren in elektrochemischen Reaktionen angewendet, um die Vorgänge bei der Sauerstoffentwicklung auf oxidischen Materialien in ihren kleinsten Details zu verstehen. Die wichtigsten Schritte hierfür sind:

- **Modellbildung:** In enger Kooperation mit den Experimentatoren wurde eine Reihe von Computermodellen zur Simulation der Sauerstoffreduktion auf Iridiumdioxid-Materialien erstellt.
- **Test der Rechenmodelle und Simulationstechniken:** In einer Serie von Simulationen wurde gezeigt, dass die verwendeten Modelle die wichtigsten Merkmale des Elektrokatalysators abbilden und dass sich spektroskopische Daten aus dem Experiment im Rahmen der Genauigkeit der Methoden reproduzieren lassen.
- **Anwendung der Modelle:** Der Einblick, den Simulationen in die Elektronenstruktur des Systems liefern, wird genutzt, um grundlegende Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität zu verstehen.

Im Computermodell kann nun die Berechnung von Struktur-Funktionszusammenhängen durch Variationen der Struktur erfolgen. Auch die Modellierung von Reaktionsmechanismen und von strukturellen Einflüssen auf den Reaktionsablauf ist „in-silico“, also am Computer, möglich. Zudem können wichtige Intermediate identifiziert werden und im Zusammenspiel von Experiment und Theorie Hypothesen zu den wichtigsten Einflüssen auf die Funktion des Katalysators abgeleitet werden.

4.5 Teilprojekt GEP-THEO

Hinsichtlich der theoretischen Beschreibung des dynamischen Verhaltens elektrochemischer fest/flüssig-Grenzschichten ist es notwendig, zuerst die erforderlichen theoretischen Methoden für die Behandlung derart komplexer Systeme zu entwickeln. Nachdem die Anwendbarkeit der theoretischen Methoden durch den Vergleich mit Experimenten bestätigt wurde, konnte gezeigt werden, dass die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR – oxygen reduction reaction) nicht lediglich einem Reaktionspfad folgt, sondern ein Zusammenspiel mehrerer möglicher Mechanismen darstellt.

Zusätzlich zu den reinen DFT-Betrachtungen wurde ein reaktives Kraftfeld (Reax Force Field) für die unterschiedlichen intermediären Spezies der Sauerstoffreduktion entwickelt. Dieses erlaubte dann die Simulation der gesamten ORR an planaren sowie an gestuften oder defektreichen Platin-Oberflächen.

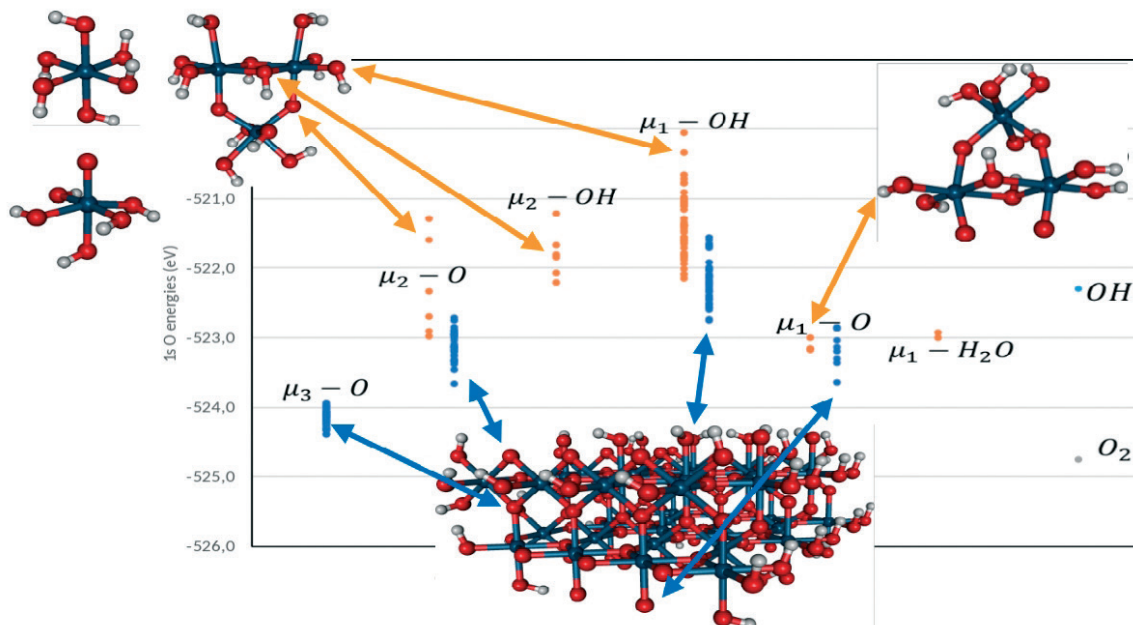


Abb. 4: Clustermodelle zur Untersuchung der wichtigsten Einflüsse auf Parameter der Röntgenspektroskopie (Blau: Iridium, Rot: Sauerstoff, Grau: Wasserstoff). Gezeigt sind die DFT-Orbitalenergien μ der $1s$ -Orbitale der Sauerstoffatome in bestimmten Positionen der Clustermodelle. Diese zeigen eine gute Korrelation zur relativen Lage der spektroskopischen Banden im Experiment.

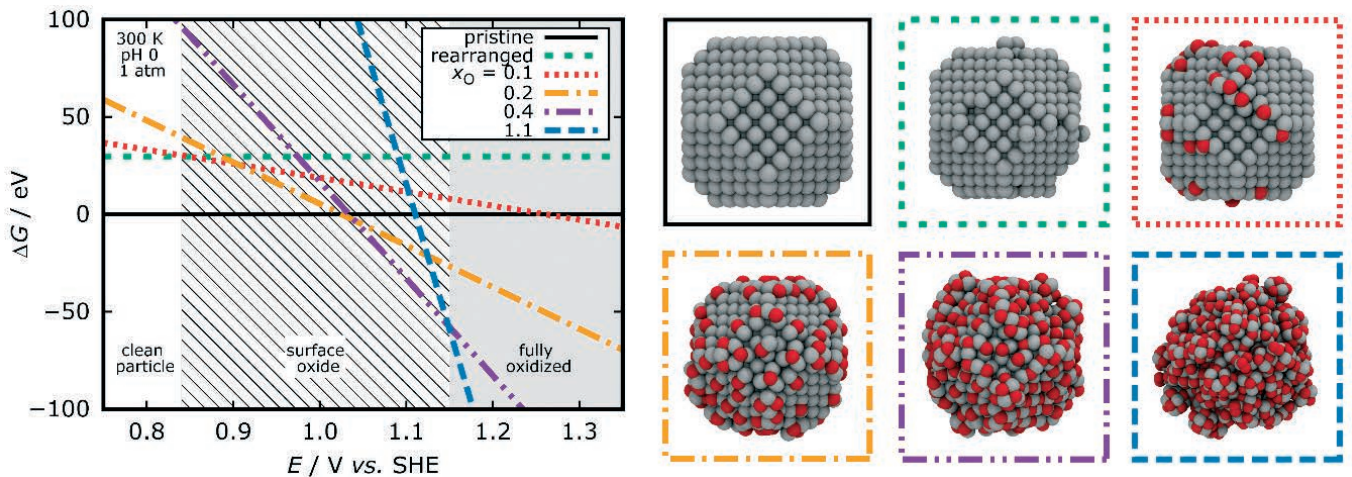


Abb. 5: Elektrochemisches Phasendiagramm eines 3 nm (711 Pt-Atome) großen Kuboktaeders (links), bei welchem die Gibbsche Energie des Gesamtclusters als Funktion des Elektrodenpotentials (vs. SHE) gezeigt ist. Die unterschiedlichen Geraden zeigen nur die Einhüllende vieler unterschiedlicher Systeme und damit nur die stabilsten Konfigurationen. Dabei steigt der Sauerstoffanteil im oxidierten Pt-Oxid Cluster mit steigendem Elektrodenpotential an (repräsentative Modelle, rechts).

- [1] D. Fantauzzi, S. K. Calderon, J. E. Mueller, M. Grabau, C. Papp, H.-P. Steinrück, T. Senftle, A. C. T. van Duin, T. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(10), 2594–2598 (2017).
- [2] S. P. Liu, M. Zhao, W. Gao, T. Jacob, Q. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, 400, 426–433 (2017).
- [3] A. Farkas, D. Fantauzzi, J. E. Mueller, T. Zhu, C. Papp, H.-P. Steinrück, T. Jacob, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 221, 44–57 (2017).
- [4] S. P. Liu, M. Zhao, W. Gao, Q. Jiang, T. Jacob, *Electrocatal.*, 8, 647–656 (2017).
- [5] K. S. Exner, I. S. Eskin, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Chem. Electro. Chem.*, 4, 2902–2908 (2017).
- [6] L. Cai, X. Yu, M. Liu, Q. Sun, M. Bao, Z. Zhao, J. Pan, H. Ma, H. Ju, S. Hu, L. Xu, J. Zou, C. Yuan, T. Jacob, J. Björk, J. Zhu, X. Qiu, W. Xu, *ACS Nano*, 12, 7959–7966 (2018).
- [7] D. Gaissmaier, D. Fantauzzi, T. Jacob, *J. Chem. Phys.*, 150, 041723 (2019)

vorliegen, die Zwischenprodukte stabilisiert und damit die katalytische Wirkung der Oberflächen liefert. Die bisher erhaltenen Daten stellen bereits eine Reihe von wichtigen Einzelergebnissen zu den spezifischen Elektrode/Elektrolyt-Wechselwirkungen dar. Zur angestrebten Entwicklung von generell verwendbaren Konzepten sollen aus den spezifischen Ergebnissen der Teilprojekte die Gemeinsamkeiten herausgearbeitet und die gemeinsamen Prinzipien abgeleitet werden.

5. Ausblick

Das Verbundprojekt GEP befindet sich noch mitten in der Projektdurchführung. Die spektroskopischen Ergebnisse und deren Bedeutung hinsichtlich der theoretischen Berechnung zur Elektronenstruktur wurden und werden in einer Reihe von Projekttreffen diskutiert. Dabei wurden zum Teil ähnliche Wechselwirkungsprozesse identifiziert, wie z. B. die Beteiligung der Katalysator-Sauerstoffatome in der elektrochemisch induzierten Sauerstoffentwicklung aus Wasser. Auch führt die Adsorption von Wasser im Allgemeinen zur Elektroneninjektion in die Elektroden-Oberfläche, die auf der Basis entkoppelter elektronischer Energiezustände nicht zu verstehen ist. Vielmehr muss eine spezifische Wechselwirkung zwischen Elektrode und Wasser-Reaktanden

PrintEnergy - Erforschung von neuartigen Materialien und Rezepturen für gedruckte wieder aufladbare Zink/Luft-Zellen

Autor:

¹ Martin Krebs

¹ VARTA Microbattery GmbH, Ellwangen

Zusammenfassung

Für die Speicherung regenerativ erzeugter Energie werden große Speicher mit Kapazitäten im Bereich von 5 - 1000 kWh gebraucht. Diese können z. B. in Haushalten oder Wohnblocks, aber auch im Niederspannungsnetz oder unmittelbar an Solar- bzw. Windkraftwerken eingesetzt werden

Anforderungen an diese Speicher sind hauptsächlich

- Hohe Lebensdauer.
- Geringe Herstellkosten.
- Langfristige Verfügbarkeit der aktiven Materialien und Katalysatoren.
- Intrinsische Sicherheit durch wässrigen Elektrolyten.
- Recyclingfähigkeit aller Materialien in geschlossenen Stoffkreisläufen.

Bisher kommen in diesen Bereichen hauptsächlich Bleibatterien zum Einsatz. Ein wesentlich günstigeres elektrochemisches System ist das System Zink/Luft. Es gibt seit Jahrzehnten Bemühungen, dieses System wieder aufladbar zu gestalten.

Eine im Vergleich zu konventionellen Herstellungsmethoden günstige Technologie stellt das Drucken von Batterien dar. Ziel von PrintEnergy ist daher der Einsatz einer Drucktechnologie. Letztendlich ist das Ziel, mit den Herstellkosten noch unter das Niveau der Panzerplatten-Bleibatterien zu kommen, um Zink-Luft basierte Batteriesysteme in großen Speichern an Solar- und Windkraftwerken, aber auch an Knotenpunkten der Stromnetze zum Peak-Shaving einsetzen zu können.

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Erforschung einer neuartigen Rezeptur für präparierte Zinkpulver mit dem Ziel der Wiederaufladbarkeit.
- Druckbare Struktur für die Luftkathode.
- Zellenaufbau einer dünnen Zink-Luft-Zelle vollständig in Drucktechnologie hergestellt.
- Übertragung der neuen Technologie auf Standard-Druckmaschinen.

1. Einleitung

Für die Speicherung regenerativer Energie werden große Speicher im Bereich von 5 - 1000 kWh gebraucht. Diese können z. B. in Haushalten oder Wohnblocks, aber auch im Niederspannungsnetz oder unmittelbar an Solar- bzw. Windkraftwerken eingesetzt werden.

Anforderungen an diese Speicher sind hauptsächlich Lebensdauer, Kosten, langfristige Verfügbarkeit der aktiven Materialien und Katalysatoren, intrinsische Sicherheit durch wässrigen Elektrolyten und Recyclingfähigkeit aller Materialien in geschlossenen Stoffkreisläufen.

2. Ausgangssituation

Bisher werden in diesen Bereichen hauptsächlich Bleibatterien eingesetzt. Versuche mit Quartiersspeichern auf Basis von LAB (Lead Acid Battery) sind derzeit bundesweit angelaufen [1], um die Eignung dieser Batterien zu belegen. Ein typisches Peak-Shaving Profil ist in Abb. 1 gezeigt.

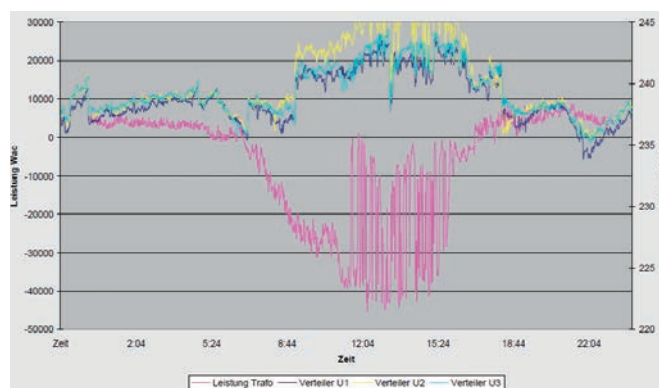


Abb. 1 : Beispielhaftes Leistungs-Profil einer dezentralen Netz-gebundenen PV-Anlage [2]

Die hierfür eingesetzten Panzerplatten-LAB liegen mit Kosten von ca. 50 €/kWh vergleichsweise niedrig [3]. Allerdings ist die Lebensdauer nicht ausreichend und ein wesentliches kostenneutrales Optimierungspotential bisher nicht erkennbar.

Neuerdings wird der Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) diskutiert. Diese haben eine wesentlich bessere Lebensdauer, speziell wenn diese nicht mit Voll-ladezyklen beaufschlagt werden. Allerdings werden deren Kosten nach Ansicht der Fachleute nicht unter 200 €/kWh sinken.

3. Motivation und Ziele

Ein wesentlich günstigeres elektrochemisches System ist das System Zink/Luft. Bisher wird es als Primärzellen mit hoher Energiedichte in Hörgeräten eingesetzt. Es gibt allerdings seit Jahrzehnten Bemühungen, dieses System wieder aufladbar zu gestalten. Derzeitig sind hierzu mehrere Konzepte denkbar, unter anderem solche mit kontinuierlichem Austausch des Elektrolyten oder des Zinks. Für eine kostengünstige Produktion von sekundären Zink-Luft Batterien steht allerdings noch keine geeignete Technologie zur Verfügung. Ziel ist der Einsatz einer Drucktechnologie, die jedoch sowohl auf Seiten der aktiven Masse Zink als auch der bipolaren Luftp Kathode eine umfangreiche Materialentwicklung erfordert, um bei Drucktechnik auf eine signifikant erhöhte volumetrische Batteriekapazität zu kommen. Techniken für druckbare Batterien konnten für das primäre System Zink-Manganoxid entwickelt werden [4], [5], welche nicht für einen stationären Einsatz anwendbar sind. Neue Anforderungen stellt dabei die Druckfähigkeit von wieder aufladbaren Zink-Luft-Zellen dar.

Letztendlich ist das Ziel, mit den Kosten noch unter das Niveau der Panzerplatten-Bleibatterien zu kommen, um Zink-Luft basierte Batteriesysteme in großen Speichern an Solar- und Windkraftwerken, aber auch an Knotenpunkten der Stromnetze zum Peak-Shaving einsetzen zu können.

Die im Rahmen des Projekts erforschten Zellen werden zu großen Batterien assembliert (auch durch VARTA Storage). Sie werden dann in oben genannten Anwendungen eingesetzt.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

In diesem Projekt werden die drei wichtigsten Aspekte einer preisgünstigen wiederaufladbaren Zink/Luft-Zelle behandelt:

- Neue Materialien für formstabile Elektroden und bi-funktionale Sauerstoffelektroden.
- Geräte und Anlagen für innovatives Zelldesign.
- Formulierung der neuen Materialien für den Einsatz in Drucktechnologien.

Voraussetzung für die Wiederaufladbarkeit der Zink-Anode ist die Vermeidung von Passivierung und mechanischer Desintegration der Elektrode durch Volumenänderungen bei der Zyklisierung aufgrund der Dichteabnahme von Zink zu Zinkoxid von 7,1 auf 5,6 g/cm³ [6]. Ein weiteres Problem stellt das Elektrolyt-Management dar: Vermeidung von Wasser-Elektrolyse, von Austrocknung und Karbonisierung des wässrigen alkalischen Elektrolyten durch Luft-CO₂.

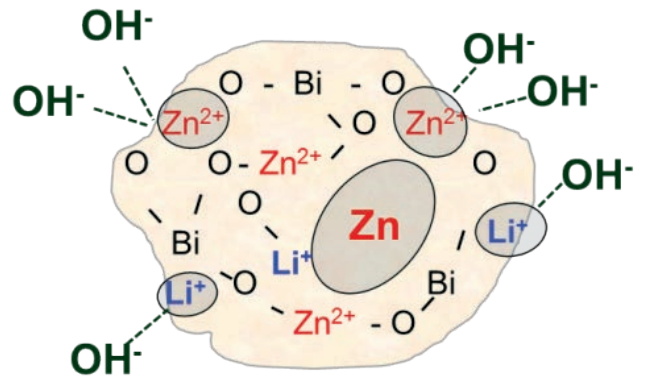


Abb. 2: Schema zinkbasierte Funktionskomposite

Hierzu sollen an der Uni Bayreuth neue Zink-Legierungen untersucht werden, die nicht-passivierende Oxidschichten bilden (Bi-Oxid, Li-Peroxid), eine hohe Wasserstoffüberspannung haben (Bi) und durch gezielte Beschichtung einen Gelelektrolyten ausbilden, der die Anode mechanisch stabilisiert und eine Austrocknung verhindert. Das neue Stoffkonzept ist in Abb. 2 gezeigt.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Das Konsortium orientiert sich klar an der Wertschöpfungskette, vom Materialienhersteller bis zum Endanwender - dem Etikettendrucker Etifix, s. Abb. 3.

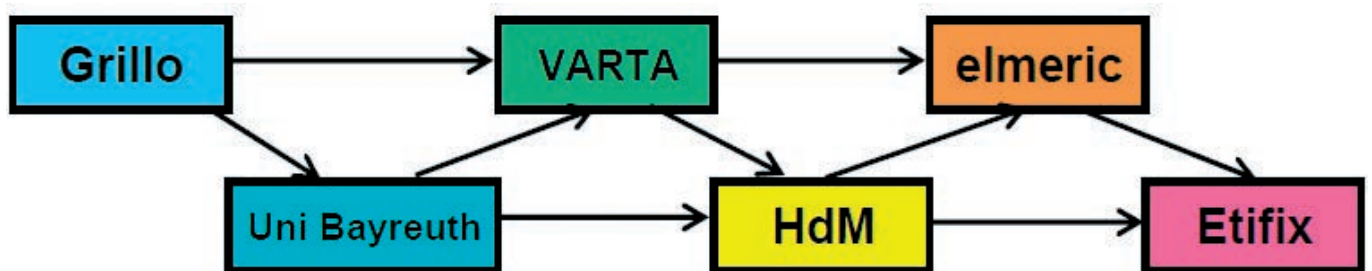


Abb. 3: Partnerstruktur des Projekts

Grillo ist ein bekannter Hersteller von Zinkpulvern für Primärbatterien. Die **Grillo Werke AG** ist seit dem Markteintritt der Alkali-Mangan-Batterie in der Weiterentwicklung von Zinkpulvern als Batterie-Anode aktiv. Viele Pulver sind in Zusammenarbeit mit **VARTA** entwickelt worden und leisten in Alkali-Mangan- und Zink-Luft-Batterien gute Dienste. Sie sind allerdings nicht wieder aufladbar. Im Rahmen des Projekts wird Grillo in enger Zusammenarbeit mit **VARTA** und der **Uni Bayreuth** spezielle Zinkpulver erforschen. Diese werden gezielt in Korngröße und Kornform variiert, um die Anforderungen hinsichtlich des Druckens der Anoden zu erfüllen. In diesem Zusammenhang wird **Grillo** ein geeignetes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Zinkpulvern evaluieren, das sowohl die Anforderungen hinsichtlich der Druckfähigkeit der Anoden als auch die Restriktionen bezüglich der Reinheit, die für eine Anwendung in Batterien erforderlich ist, berücksichtigt. Des Weiteren sind geeignete Legierungen zu entwickeln, welche die Selbstentladung reduzieren und eine gute Basis für die Beschichtung der Partikel bilden. **Grillo** wird außerdem eine geeignete Methode zur Fraktionierung und Charakterisierung der Pulver erarbeiten sowie rheologische Vergleichsmessungen mit den Pulvern durchführen, um den Einfluss der Partikelgröße und -form auf die rheologischen Eigenschaften der Pasten in die Entwicklung mit einzubeziehen.

4. Ergebnisse

Aus den Erfahrungen der Vorjahre ergaben sich folgende Varianten für die Verbesserung der gedruckten Kathode (s. Tabelle 1):

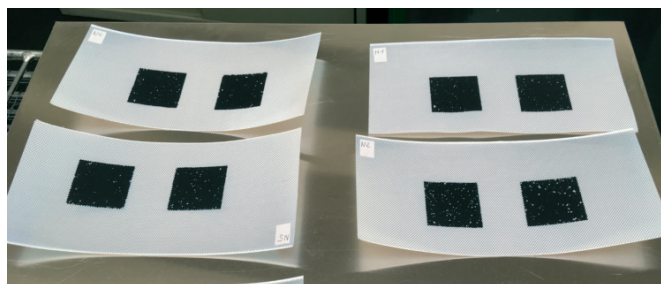


Abb. 4: Kathoden nach Variante 1

Abb. 4 zeigt exemplarisch die nach Variante 1 hergestellten Kathoden. In diesem Fall ergab sich die Herausforderung, dass die Spitzen des verwendeten Streckmetalls (s. Abb. 5) aus der Kathode hervorstehen und einen Kurzschluss mit der Zinkanode bilden. Dies konnte nur verhindert werden unter Einsatz eines 3-lagigen Aufbaus (siehe dazu das am 25.10.2017 angemeldete Patent EP 17198359.6).

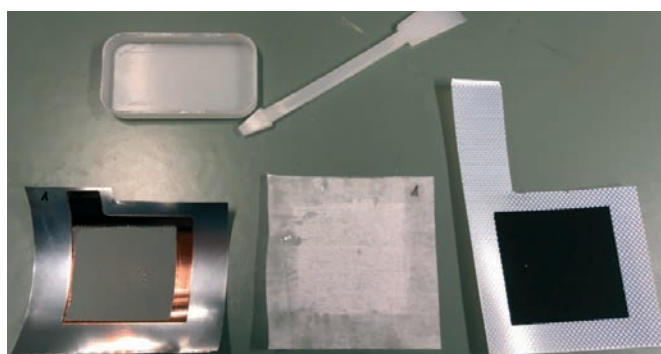


Abb. 5: Komponenten für den Aufbau nach Variante 1

Tabelle 1: Überblick der Varianten des Kathodenaufbaus

Variante Kathodenaufbau	Vorteil	Nachteil
1. PTFE/Steckmetall	Gute Haftung auf PTFE	Leichte Perforation Starr Nicht strukturierbar
2. PTFE/SEFAR	Eher flexibel Keine Perforation	Schlechte Haftung auf PTFE Nicht strukturierbar
3. PTFE, CC und Katalysator gedruckt	Eher flexibel Keine Perforation	Haftung?
4. PTFE-Schicht gedruckt	Leichter Aufbau Strukturierbar	keine
5. Technik 2 mit 4	Eher flexibel Guter Zusammenhalt	SEFAR nicht strukturierbar

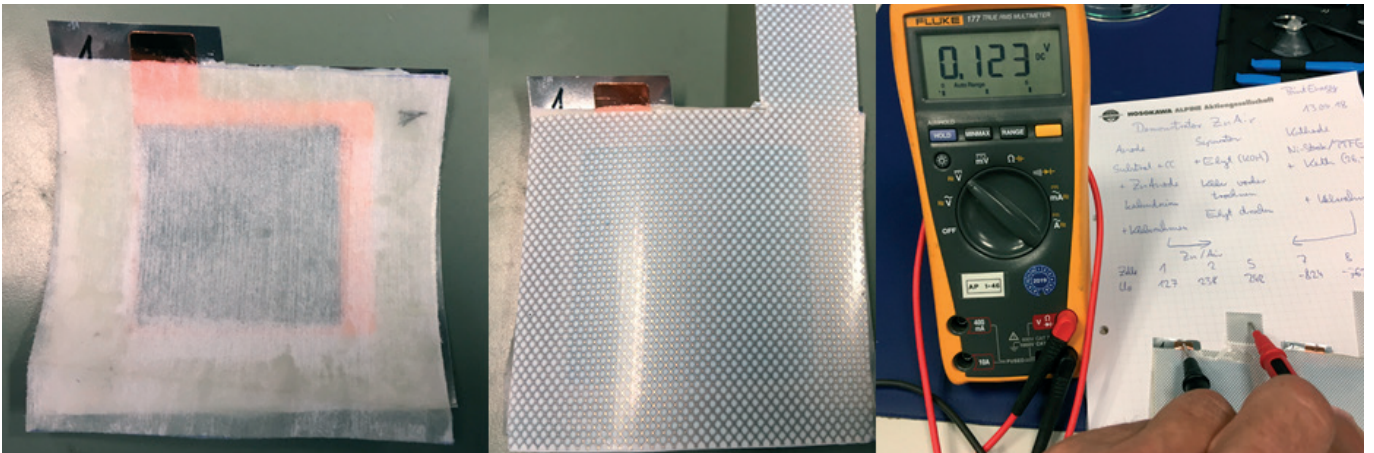


Abb. 6: Erste Muster dieser Variante

Mit diesem 3-lagigen Aufbau konnte der Kurzschluss tatsächlich zuverlässig verhindert werden. Allerdings liegt die Zellspannung mit diesem Aufbau (0,123 V, s. Abb. 6) noch deutlich unter den Erwartungen.

5. Ausblick

Bei der Erforschung von glasummantelten Zinkpulvern konnten große Fortschritte gemacht werden, ebenso bei der Formulierung von Anodenpasten. Diese Ergebnisse können nicht nur bei Zink-Luft-Zellen verwendet werden, sondern auch bei allen anderen Zellsystemen basierend auf einer Zinkanode wie z. B. Zink-Kohle (Zink-Braunstein, neutral).

Es konnte ein funktionierendes Konzept für eine vollständig gedruckte Luftkathode erstellt werden. Die Funktion konnte an ersten Labormustern gezeigt werden. Allerdings konnte das Problem der Austrocknung durch die Teflon-Membran nicht gelöst werden. Dazu wäre eine vollständige Verkapselung notwendig.

Auch beim Transfer der Ergebnisse auf die Rolle-zu-Rolle-Maschine konnten erste Erfolge erzielt werden. Bis zum Abschluss des Projekts wird noch das Drucken auf PTFE-Membran erforscht, was eine absolute Neuerung darstellt.

Quellenverzeichnis:

- [1] Diss. T. Blenk; Quartierspeicher zur Netzstabilisierung in Fehheim [Uni Bayreuth, 2014, unveröffentlicht].
- [2] M. Siller, Netzstabilisierung am Niederspannungsnetz am Beispiel eines Ortsspeichers, IBC-Solar, 24.10.2012.
- [3] A. Jossen, W. Weydanz, Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen, Inge Richardt Verlag, Untermeitingen, 1. Auflage (2006) S 33.
- [4] Hopkins et al. Method of Printed Battery Structures. US 6,780,208 B2, published 24.08.2004.
- [5] G. A. Ghiurcan, C-C. Liu, A. Webber, F.H. Feddrix, Development and characterization of a thick-film printed zinc-alkaline battery, Journal of the electrochemical society, 150(7) A922-A927 (2003).
- [6] Akimitsu Ishihara, Motoko Tamura, Yoshiro Ohgi, Masashi Matsumoto, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Hideto Imai, and Ken-ichiro Ota, Emergence of Oxygen Reduction Activity in Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides: Roles of Deposited Carbon for Oxygen-Reduction-Reaction-Site Creation and Surface Electron Conduction, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 18837–18844.

Sensorik

eDX - Automatisiertes elektrochemisches Verfahren zur Detektion von miRNA und SNPs

Leider ist keine Langfassung für das Projekt eDX verfügbar. Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte direkt an den Projektträger.

FluorousSens - Biostabile ionenselektive elektrochemische Sensoren aus fluorierten Polymeren, Ionophoren und Leitsalzen für Anwendungen in Bioprozesstechnik und Medizin

Autoren:

Katharina Neufeld¹, Simon Werner¹, Boyan Iliev², Michael Hartlep³

¹ Naturwissenschaftliches und Medizinisches Institut der Universität Tübingen NMI, Reutlingen

² Iolitec Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn

³ TRACE Analytics GmbH, Braunschweig

Zusammenfassung

1. Design und Synthese einer neuen Klasse fluoriertes Ionophore, Leitsalze, Matrixpolymere und Weichmacher basierend auf ionischen Flüssigkeiten
2. Entwicklung ionensensitiver Elektroden (ISE) für pH und Acetat
3. Demonstration von Anwendungen der ISE in komplexen biologischen Medien wie z.B. Fermenterbrühen, Zellkulturmedien, Blut

Die wichtigsten Ergebnisse des Verbundprojekts

- Neuartige fluorierte Sensormaterialien wurden hergestellt.
- Labormuster von Acetatsensoren wurden entwickelt.
- Eine reproduzierbare Sensitivität auf Acetat konnte gezeigt werden.

1. Einleitung

Zahlreiche moderne Pharma-Wirkstoffe werden in Bioreaktoren von lebenden Zellen hergestellt. Damit dies zuverlässig gelingt, müssen Eigenschaften der Medien wie z. B. der pH-Wert oder die Konzentration bestimmter Ionen kontinuierlich mit Hilfe von Sensoren überwacht werden. Hier besteht ein Bedarf an trocken lagerbaren, sterilisierbaren, biokompatiblen, langzeitstabilen und dabei kostengünstig herstellbaren Sensoren. Eine neue Klasse an Sensoren, die diese Anforderungen erfüllt und die Vorteile der ionischen Flüssigkeiten beibehält, soll im Rahmen dieses Projektes entwickelt werden.

2. Ausgangssituation

Seit der Entdeckung selektiver Ionophore werden ionenselektive Elektroden als Sensoren für die Blutgasanalytik, Umweltanalytik sowie in der Biotechnologie eingesetzt.[1] Wegen des flüssigen Innenelektrolyten sind sie für viele Anwendungen und für eine Miniaturisierung nicht geeignet. Solid contact ion selective electrodes (SC-ISE) nutzen daher anstelle des Innenelektrolyten einen Festkörperelektrolyten als Ion-zu-Elektron-Trans-

ducer.[1] Allerdings basieren die im Stand der Technik verfügbaren SC-ISE auf unfluorierten Polymermembranen wie zum Beispiel PVC, in denen sich amphiphile und hydrophobe Bestandteile komplexer Messmedien lösen und dadurch zu einer Potentialdrift führen können. Daher sind diese SC-ISE dort entweder nicht anwendbar oder müssen in kurzen Abständen recalibriert werden.

3. Motivation und Ziele

Bisher nicht befriedigend adressierbare, elektrochemische Sensor-Langzeitanwendungen in komplexen biologischen Medien benötigen einen grundsätzlich neuen Ansatz der hierfür benötigten Komponenten. Gesamtziel dieses Verbundprojekts ist daher die Entwicklung einer völlig neuen Klasse fluoriertes Materialien, die zu fundamental verbesserten Eigenschaften führen und insbesondere neue Anwendungsfälle in der Ionenanalytik erschließen sollen.

3.1 Übergeordnete Ziele des Verbundprojekts

Die Entwicklung neuartiger ionenselektiver Sensoren, sogenannter „solid contact ion selective electrodes“ (SC-ISE), auf der Basis fluoriertes Polymere, Weichmacher, Ionophore und Leitsalze für die Anwendung in komplexen, biologischen Medien erweitert die wirtschaftliche Bedeutung bestehender und erstmals adressierbarer Anwendungen. Der Einsatz von SC-ISE wird vor dem Hintergrund einschlägiger Trends in der Biotechnologie zur Anwendung von Einwegfermentern, gesteigerten regulatorischen Auflagen in der Umweltanalytik und in der medizinischen Diagnostik absehbar in Zukunft ansteigen und eröffnet den beteiligten KMU mithin ausgezeichnete Verwertungsmöglichkeiten.

3.2 Ziele/Beiträge der Teilprojekte

Im Projekt werden fluorierte und stark hydrophobe ionische Flüssigkeiten als neuartige Sensormaterialien von der Firma **Iolitec Ionic Liquids Technologies** entwickelt und diese dem **Naturwissenschaftlichen und**

Medizinischen Institut der Universität Tübingen bereitgestellt. Am **Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut der Universität Tübingen** werden diese Ausgangsstoffe zu Materialmischungen und zu Labormustern ionenselektiver Sensoren weiterverarbeitet sowie charakterisiert. Die Firma **Trace Analytics** mit langjähriger Erfahrung in der Analytik auf dem Gebiet der Bioreaktoren koordiniert das Verbund-

ander löslich sind und nicht in den Analyten austreten, was eine lange Lebensdauer des Sensors ermöglicht. Im Projekt wurde von der Firma **TRACE Analytics** ein Funktionsmuster aufgebaut (Abb. 2), mit dem die verschiedenen solid-state ionenselektiven Sensoren im Durchfluss getestet wurden. An diesem System sind seitlich zwei Fließzellen zur Messung von bis zu zwei Analyten angebracht.

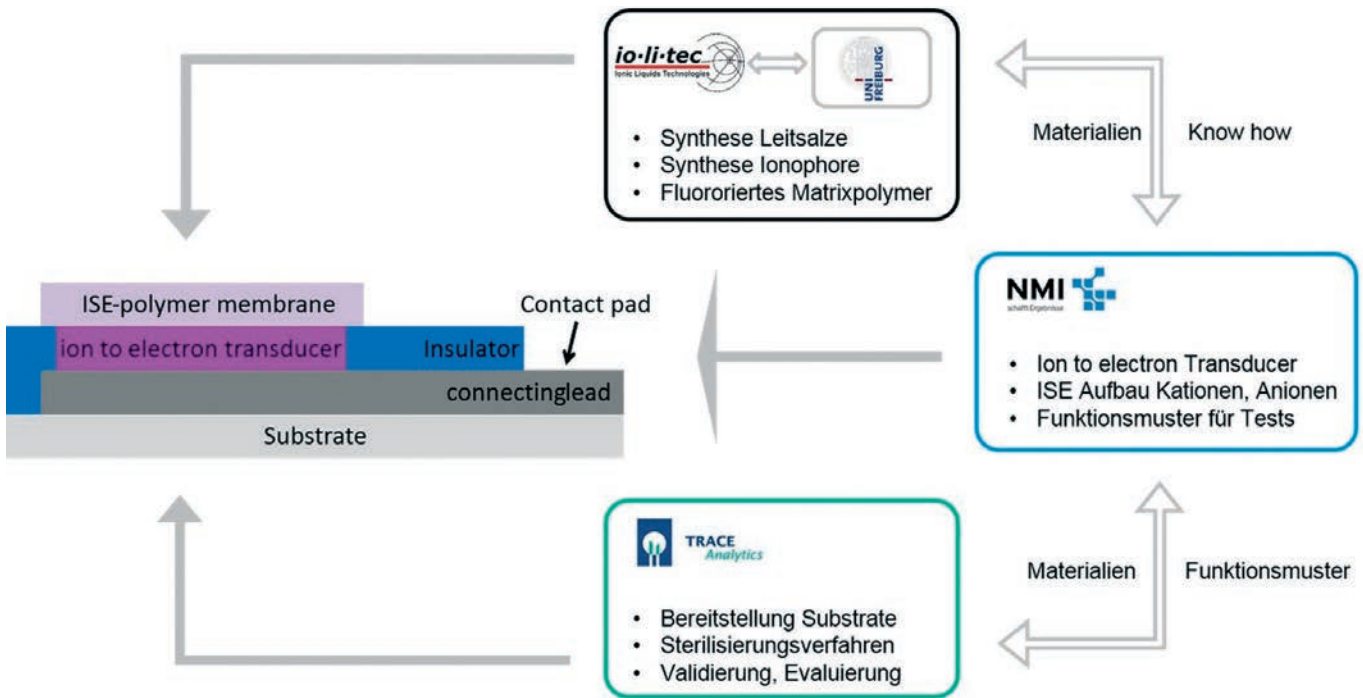


Abb. 1: Übersicht Projektmodule und Aufteilung nach Projektpartnern ©S. Werner, 2018

projekt und sichert durch entsprechende Anwenderanforderungen eine marktorientierte Ausrichtung der Entwicklungen. **Trace Analytics** evaluiert in Anwendungstests die vom **NMI** bereitgestellten Sensormuster in realen Medien und Anwendungsumgebungen.

4. Ergebnisse

Von der Firma Iolitec Ionic Liquids Technologies wurde eine Reihe geeigneter hochfluorierter ionischer Flüssigkeiten sowie auch fluorierter Ionophore hergestellt. Hierbei konnten bereits einige interessante Kombinationen aus langkettigen Phosphonium-Kationen und hochfluorierte Anionen identifiziert werden. Aufgrund ihrer hohen chemischen, thermischen und elektrochemischen Stabilität und des sehr niedrigen Dampfdrucks sind solche Materialien als Matrixkomponenten sehr gut geeignet. Durch Variationen der Kation-Anion-Kombinationen können die Eigenschaften bzw. die Kompatibilität und Selektivität der ionischen Flüssigkeiten an die Analyten gut angepasst werden. Die starke Fluorierung aller Komponenten in der Matrix gewährleistet, dass diese gut inei-



Abb. 2: Funktionsmuster mit zwei Messkammern ©M. Hartlep, 2018

Für das Funktionsmuster wurde ein spezielles Schlauchsystem entwickelt. Dadurch war z.B. die Messung des pH-Wertes gegen eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode möglich. Mit Hilfe der hergestellten pH-Sensoren konnte das Funktionsmuster überprüft werden. Für alle SC-ISE pH-Sensoren ergab sich ein linearer Zusammenhang im Bereich zwischen pH 4 und pH 10. Auch nach einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur zeigten die SC-ISE pH-Sensoren noch eine gute Linearität in dem Messbereich zwischen pH 4 und pH 10.

Die Abbildung 3 zeigt die Charakterisierung einer Acetat-ISE (N = 3) in unterschiedlichen Konzentrationen an Natriumacetat in Wasser gemessen. Die gemittelte Elektromotorische Kraft (EMK) nach Henderson wurde

gegen die jeweilige Ionenaktivität, korrigiert nach Debye-Hückel, aufgetragen.

Die Steigung der Acetat-ISE liegt bei ca. -61 mV / Dekade und liegt somit nahe dem theoretisch zu erwartenden Wert der Elektrodensteilheit, auch Nernst-Steigung genannt, von -59mV / Dekade.[1] Ein Ansprechen der acetatsensitiven Membran auf Acetat konnte erfolgreich und reproduzierbar erreicht werden.

5. Ausblick

Im bisherigen Projektverlauf wurde die Charakterisierung der acetatsensitiven Membran mit flüssigem Innenelektrolyten durchgeführt (Abb. 4: Messaufbau links und Mitte). Im nächsten Schritt wird die SC-ISE für Acetat aufgebaut und charakterisiert.

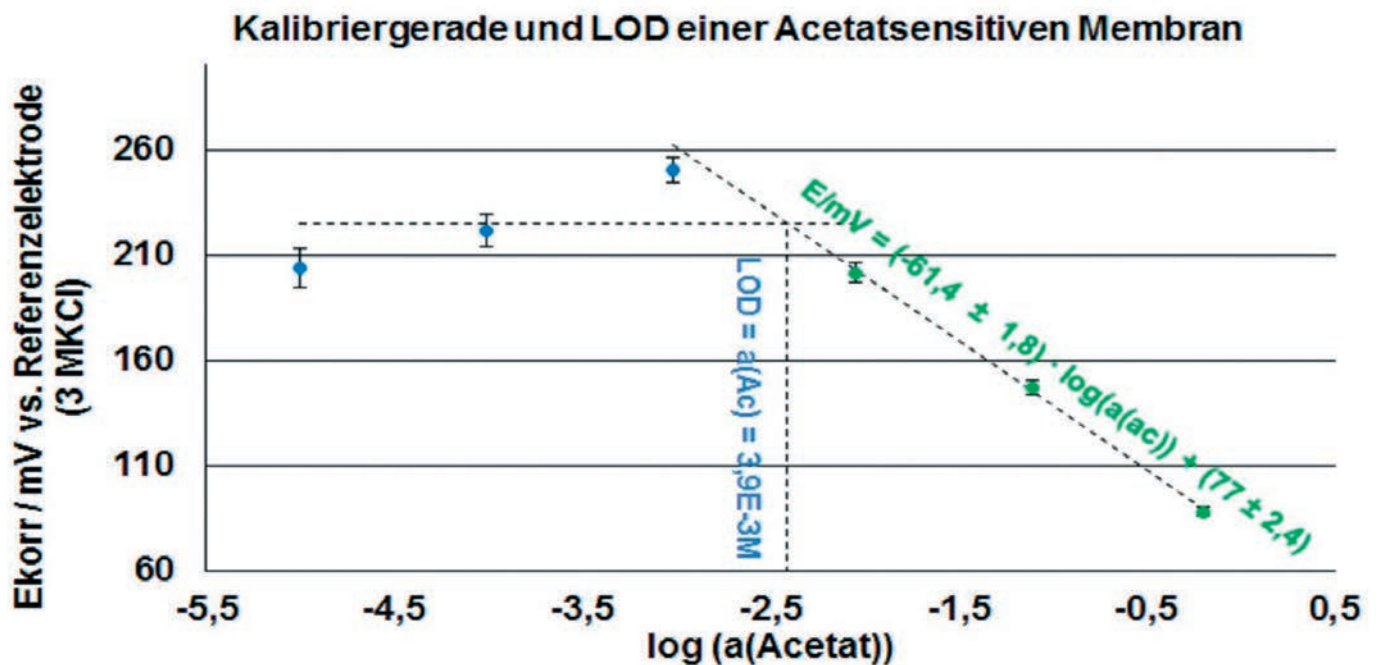


Abb. 3: Kalibriergerade und Limit of Detection (LOD) einer Acetat-ISE. (N = 3). Liquid-junction potential nach Henderson und Aktivitäten berechnet nach Debye-Hückel ©K. Neufeld 2019

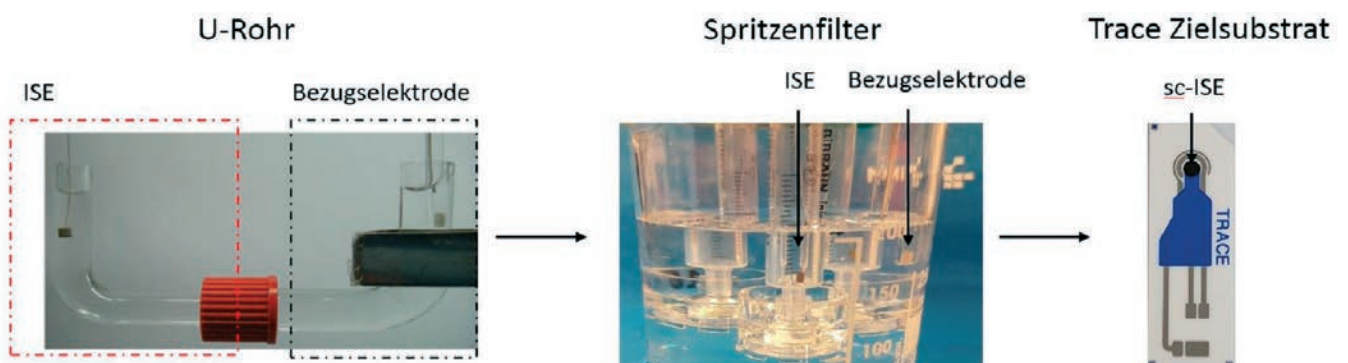


Abb. 4: Entwicklungsverlauf des Messaufbaus zur Charakterisierung von acetatsensitiven Membranen. Links: Acetatsensitive Membran wird zwischen zwei Glasschenkeln eingespannt. Mitte: In einem Spritzenfilteraufsatz eingebracht. Rechts: Aufbau SC-ISE, auf das Zielsubstrat aufgebracht.

Nach erfolgreicher Charakterisierung der Acetat-SC-ISE werden diese Anwendertests in realen Medien und Anwendungsumgebungen durchgeführt.

Quellenverzeichnis:

- [1] Mikhelson, K. (2013). Ion-Selective Electrodes. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Faulkner, L. and Bard, A. (2001). Electrochemical methods and applications. New Yor: Wiley.



