

Abscheidung von Metallen aus Ionischen Flüssigkeiten

IONMET-Übungskurs an der Universität Leicester

Das Projekt *IONMET*, an dem unter anderem auch die *DGO* beteiligt ist, umfasst regelmäßig stattfindende Kurse zur Anwendung von Ionischen Flüssigkeiten. Eine der viel versprechendsten Anwendungen ist die Abscheidung von Aluminium, wobei noch eine Reihe von ungelösten Problemen besteht. Der Kurs wird von der Universität Leicester ausgerichtet und legt sein Hauptaugenmerk auf dieses Thema sowie die zukünftigen Möglichkeiten.

Mit den intensiven Arbeiten zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Art und mit unterschiedlichem Aufbau sind die Möglichkeiten zur Nutzung für die galvanische Abscheidung deutlich gestiegen. Von besonders großem Interesse ist die Anwendung beispielsweise für die Abscheidung von Metallen wie Aluminium, Titan oder Tantal, die sich aus wässrigen Lösungen nicht abscheiden lassen.

So ist die Abscheidung von Aluminium aus aprotischen Lösungen bereits vor etwa 50 Jahren entwickelt worden, allerdings sind die entsprechenden Lösungsmittel sehr schwer zu handhaben, weshalb eine großtechnische Anwendung erst seit kurzem angeboten wird und mit einem hohen apparativen Aufwand verbunden ist. Hier versprechen die Ionischen Flüssigkeiten, vor allem auf Grund der einfacheren Handhabung, deutliche Vorteile gegenüber den bisher bekannten organischen Lösemitteln.

In einem ersten Schritt wurden deshalb Ionische Flüssigkeiten herangezogen, die eine Abscheidung von Aluminium zulassen, wie beispielsweise 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ([EMIm]Cl). Als Träger des Metalls dient Aluminiumchlorid. Für die Herstellung ist es besonders wichtig, den Eintrag von Wasser zu vermeiden, sowohl durch entsprechende Präparation der Ionischen Flüssigkeit als auch durch sorgfältiges Entwässern des Aluminiumchlorids. Hintergrund ist die Erhaltung des Abscheidefensters. Während wässrige Lösungen nur einen Potentialbereich zwischen etwa -1 V und +1V zulassen, reicht das Abscheidefenster bis zu -6 V und ermöglicht so die Abscheidung der interessanten Metalle wie Lithium, Magnesium, Titan,

Aluminium oder Tantal. Während bei Überschreiten des Abscheidefensters in wässrigen Lösungen nahezu nur noch Wasserstoff abgeschieden wird, findet bei den Ionischen Flüssigkeiten die Zersetzung der organischen Komponenten statt.

Ein wichtiger Punkt bei der Abscheidung aus einer Ionischen Flüssigkeit ist die Auswahl der Art und Konzentration des verwendeten Metallsalzes. So liegt das Aluminiumion als abscheidbare Form (Al_2Cl_7^-) erst bei einem molaren Verhältnis $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIm}]\text{Cl}$ von mehr als 1 vor. Durch die angelegte Stromdichte (beziehungsweise die Abscheidespannung) lässt sich die Struktur der Abscheidung beeinflussen (*Abb. 1*).

Eine interessante Anwendung von Aluminiumschichten ist der kathodische Korrosionsschutz, den heute Zink- und Zinklegierungsschichten beispielsweise im Automobilbau oder Kadmiumschichten in der Luftfahrt erfüllen. Vor allem in der Luftfahrt wird seit längerem nach Alternativen für das giftige Kadmium gesucht. Abscheideversuche auf Stahl führen zwar zu einer Aluminiumschicht, die allerdings bei konventioneller Vorbehandlung nicht

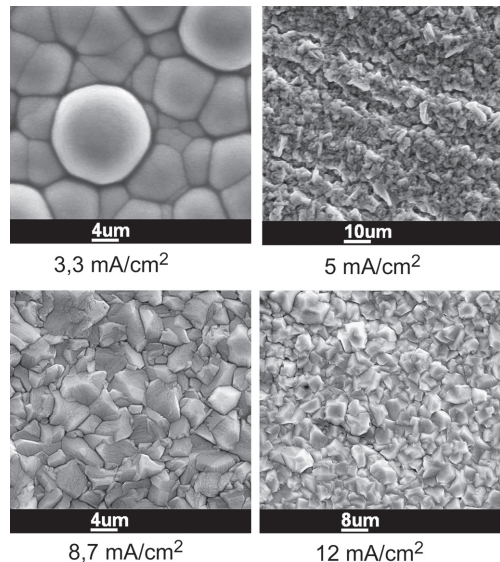


Abb. 1: Struktur der Aluminiumschichten

haftet, da zwischen Stahlsubstrat und Aluminiumschicht stets eine Eisenoxidschicht vorhanden ist. Dies lässt sich auch nicht durch einen sehr raschen Übergang zwischen konventioneller Vorbehandlung und Glove Box vermeiden. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man auch bei der aprotischen Abscheidung nach dem *Sigal*-Verfahren, weshalb hier mit einer Nickelhaftschiicht gearbeitet wird. Für hochfeste Stähle besteht dann allerdings die Gefahr der Wasserstoffversprödung.

Eine Lösung stellt die anodische Belastung des Stahlsubstrats in einer Ionischen Flüssigkeit dar. Aus der selben Lösung, die Aluminiumchlorid als Metalllieferant enthält, wird in-situ die Aluminiumschicht aufgebracht. Diese Schicht zeigt eine sehr gute Haftung, so dass es auch im Kratztest zu keiner Ablösung der Aluminiumschicht kommt (*Abb. 2*).

Eine Schicht, die bei einer Arbeitstemperatur von 100 °C unter potentiostatischen Bedingungen über einen Zeitraum von drei Stunden abgeschieden wurde, zeigt eine ausgeprägte nanokristalline Struktur (*Abb. 3*). Diese Struktur mit Kristallgrößen zwischen 20 und 50 nm lässt der Theorie zufolge eine höhere Härte als bei mikrokristallinem Aufbau erwarten. Die Schicht zeigt allerdings aufgrund der Eigenspannungen Mikrorisse innerhalb der Aluminiumschicht.

Im Rahmen einer Trainingsveranstaltung an der Universität von Leicester wurden die Herstellung eines Elektrolyten aus Ionischer Flüssigkeit und Metallsalz und die Abscheidung von Aluminium demonstriert. Durch Übersichten der Ionischen Flüssigkeit mit *Dodecan* kann der Zutritt von Luft und Feuchtigkeit auch beim Arbeiten außerhalb

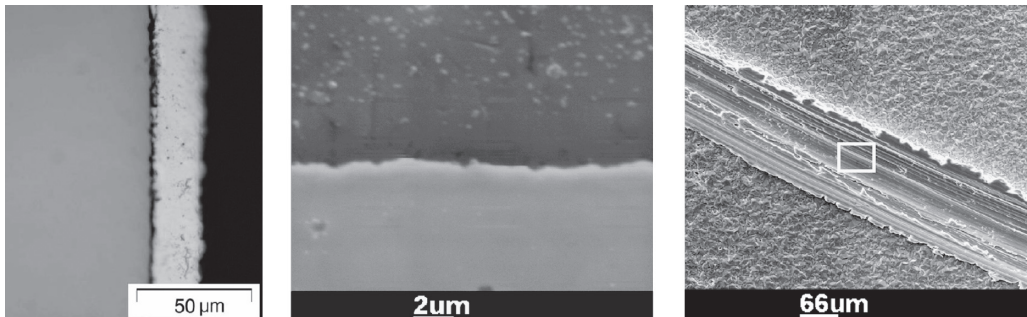


Abb. 2: Haftung der Schicht ohne Vorbehandlung (links), mit einer Behandlung in Ionischer Flüssigkeit (Mitte) und nach Ausführen des Kratztests (rechts)

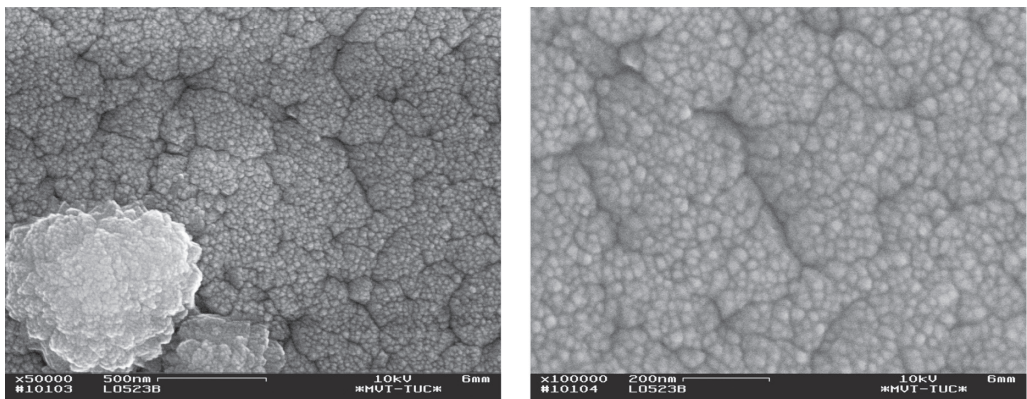


Abb. 3: Struktur der abgeschiedenen Schichten

der Glove Box gewährleistet werden. Unter diesen Bedingungen war der Elektrolyt über mehrere Tage an Luft stabil. Ebenso wurde die Abscheidung von Aluminium auf einem Stahlsubstrat nach einem Ätzschritt vorgeführt. Durch die Ätzung wird nicht nur das störende Oxid entfernt, sondern auch die Rauheit der Oberfläche erhöht, was sich positiv auf die Haftung auswirkt. Allerdings ist darauf zu achten, dass der Materialabtrag nicht zu hoch wird. In weiteren Untersuchungen werden der Abscheidemechanismus und vor allem die Wirkung der Arbeitstemperatur sowie der Parameter Stromdichte und Abscheidespannung auf die Struktur der Schicht untersucht.

Um den Verhältnissen in der Praxis näher zu kommen, soll mit größeren Elektrolytvolumina in der Größenordnung von 10 bis 15 Litern gearbeitet werden. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Änderung der Morphologie der Schicht. So erfolgt die

Abscheidung nach bisherigen Erkenntnissen in drei Stufen: Nach einer anfänglichen Bildung von Kristallinseln wird zunächst eine relativ glatte und geschlossene Schicht aufgebaut. In der dritten Stufe bilden sich nadelförmige Kristalle, durch die die Rauheit drastisch zunimmt. Dabei spielt die Art der anwesenden Kationen eine große Rolle. Neben deren Einfluss soll der Zusatz von Einebnern oder Glanzbildnern untersucht werden. Dabei spielt sehr wahrscheinlich auch die Art der Stromform (Gleich- oder Pulsstrom) eine Rolle, ebenso wie die Temperatur.

In Bezug auf die Ionische Flüssigkeit selbst ist auf eine möglichst hohe Leitfähigkeit und eine geringe Viskosität zu achten; die Leitfähigkeit beeinflusst beispielsweise die Abscheidegeschwindigkeit und Metallverteilung, die Viskosität wirkt sich auf die Menge an ausgeschleppter Lösung sowie die Benetzbarkeit der Kathodenoberfläche aus. -hk-