

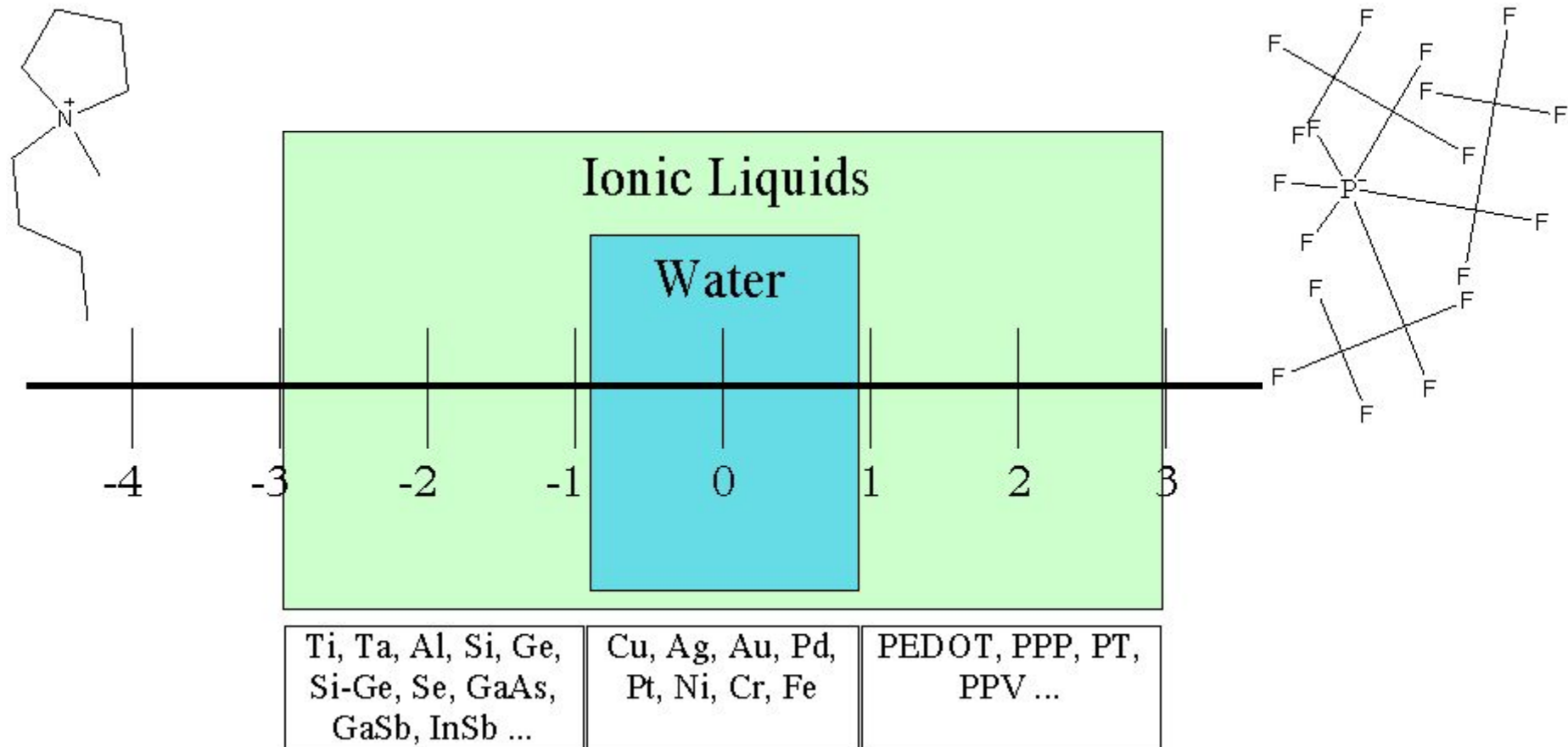


## Elektrochemische Abscheidung von Aluminium in luft- und wasserstabilen Ionischen Flüssigkeiten

- Elektrochemische Aspekte: Potentialfenster und Leitfähigkeit
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 1. Generation
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 3. Generation
- Ausblick



# Ionische Flüssigkeiten: weite elektrochemische Fenster

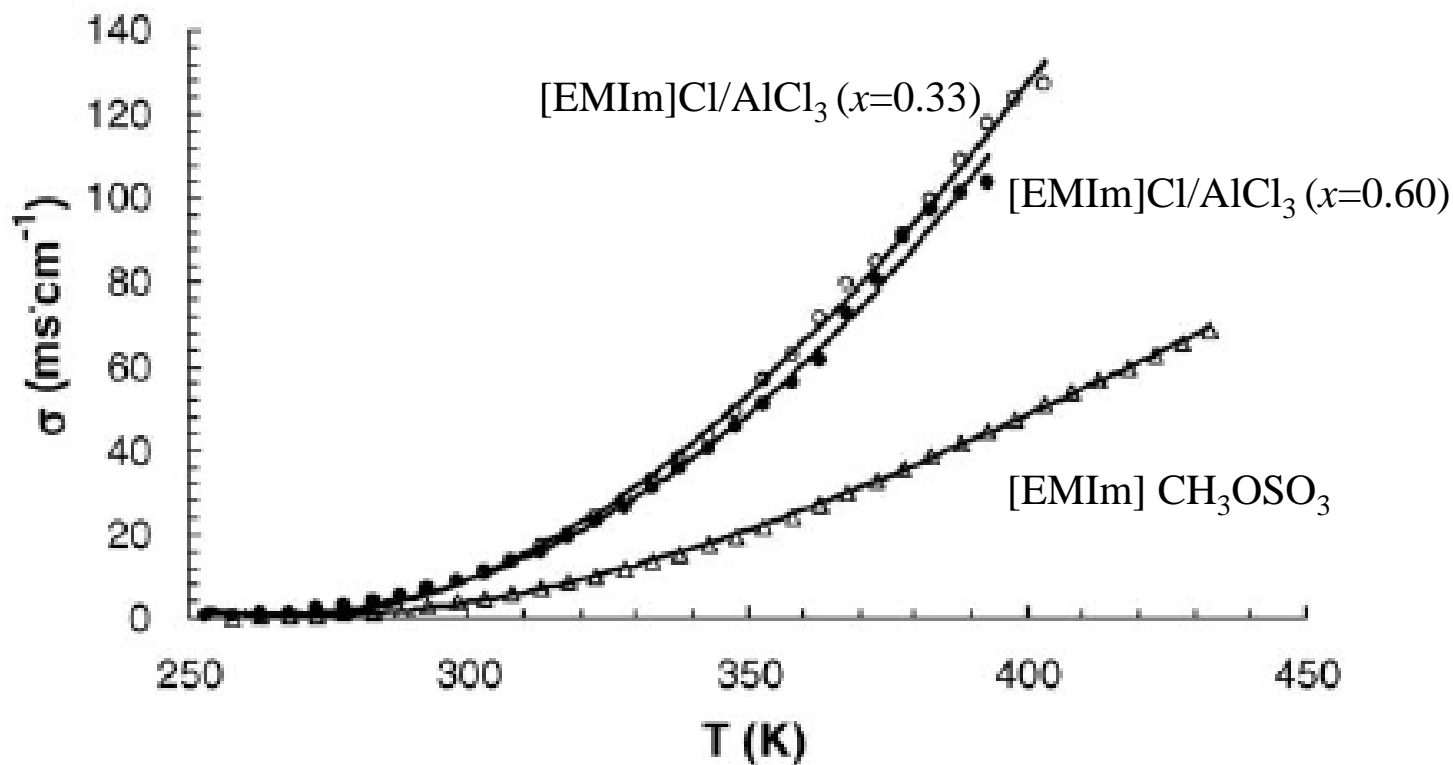


Die Potentialfenster können **bis zu 6 Volt** betragen

F. Endres, ChemPhysChem, 3 (2002) 144 and 7 (2006) 58  
M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, ChemPhysChem, 5 (2004) 1106



# Ionische Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur an



Bei Temperaturen um 100 °C können 0,1 – 0,2 S/cm erreicht werden.



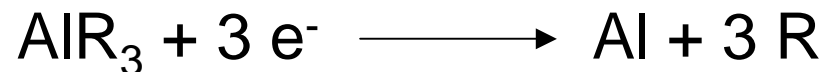
# Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten

- Elektrochemische Aspekte: Potentialfenster und Leitfähigkeit
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 1. Generation
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 3. Generation
- Ausblick



# Industrielle Aluminierung: der SIGAL-Prozess

**Dünne Aluminiumschichten sind von großer technischer Bedeutung in der Industrie (Schrauben, Zierteile, Kugellager, Rostschutzschichten usw.)**



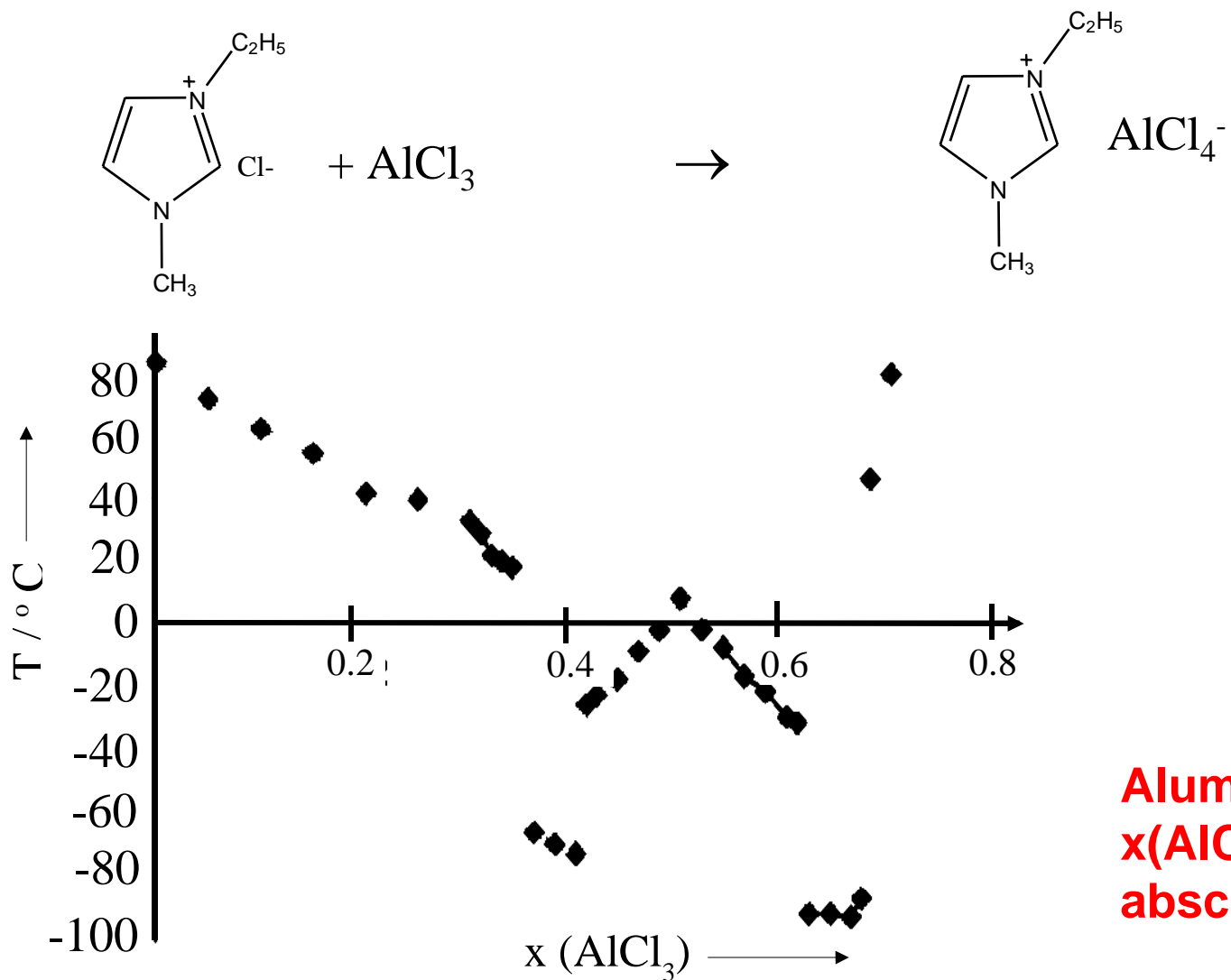
Lösemittel: Toluol  
Temperatur: 100 °C

## **Der SIGAL-Prozess hat Nachteile:**

- Aluminiumalkyle sind selbstentzündlich
- Stahl kann nur schwer direkt aluminieren werden (Haftschicht notwendig)
- Die Schichten sind immer mikrokristallin



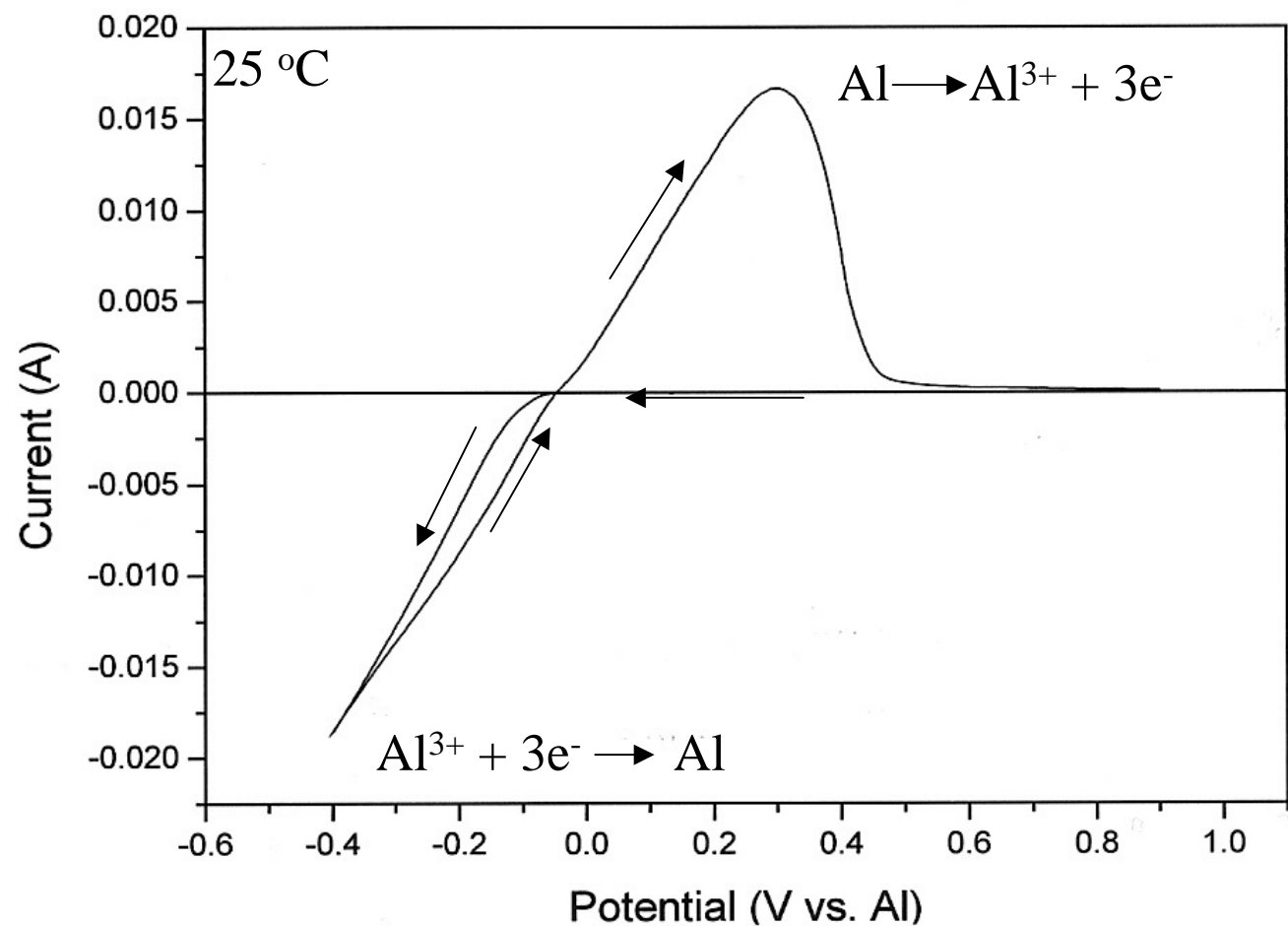
# Ionische Flüssigkeiten der ersten Generation



**Aluminium nur bei  $x(\text{AlCl}_3) > 50 \text{ mol-\%}$  abscheidbar**



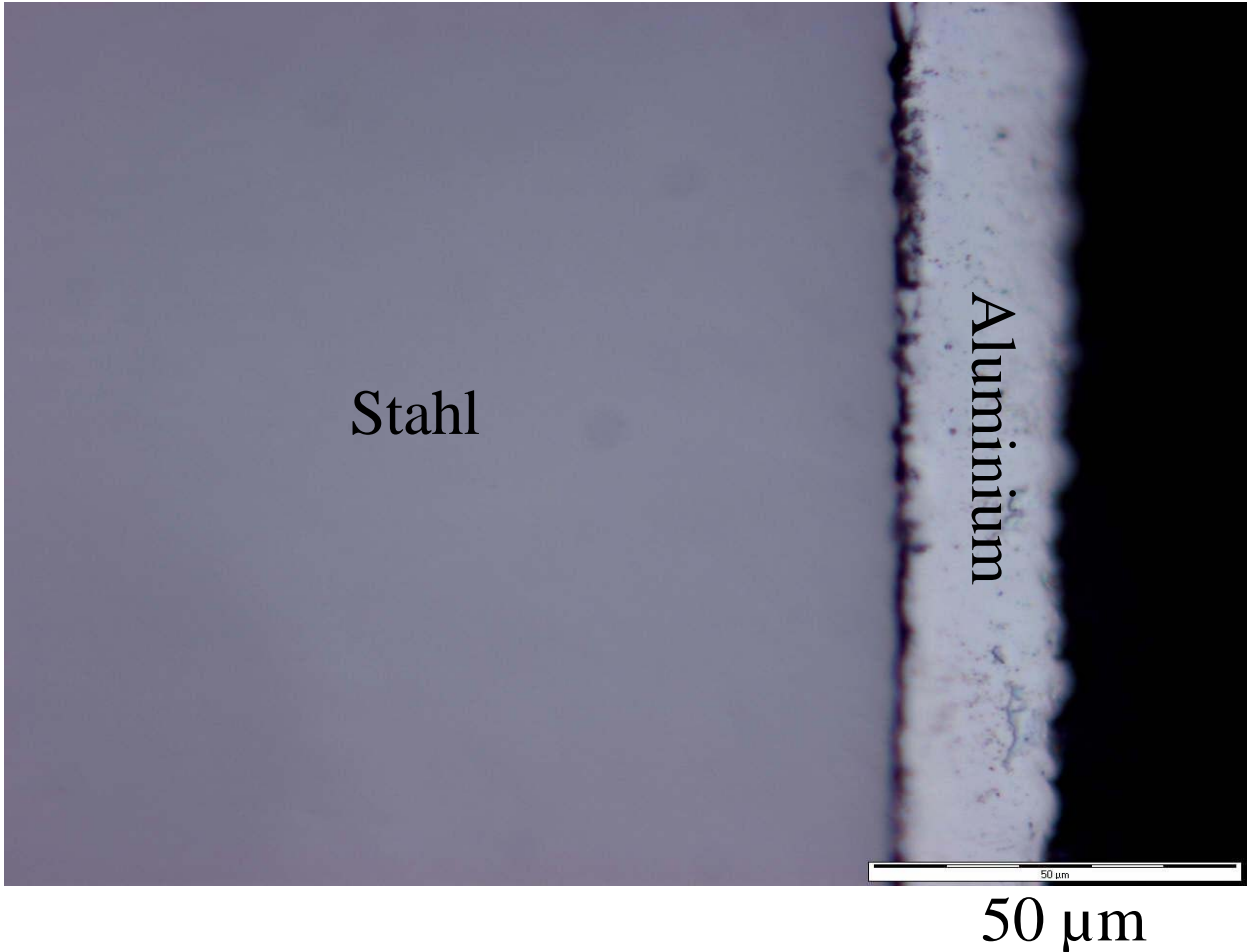
# Aluminiumabscheidung auf Karosseriestahl



**Reversible Abscheidung von Aluminium möglich**



# Aluminiumabscheidung auf Karosseriestahl

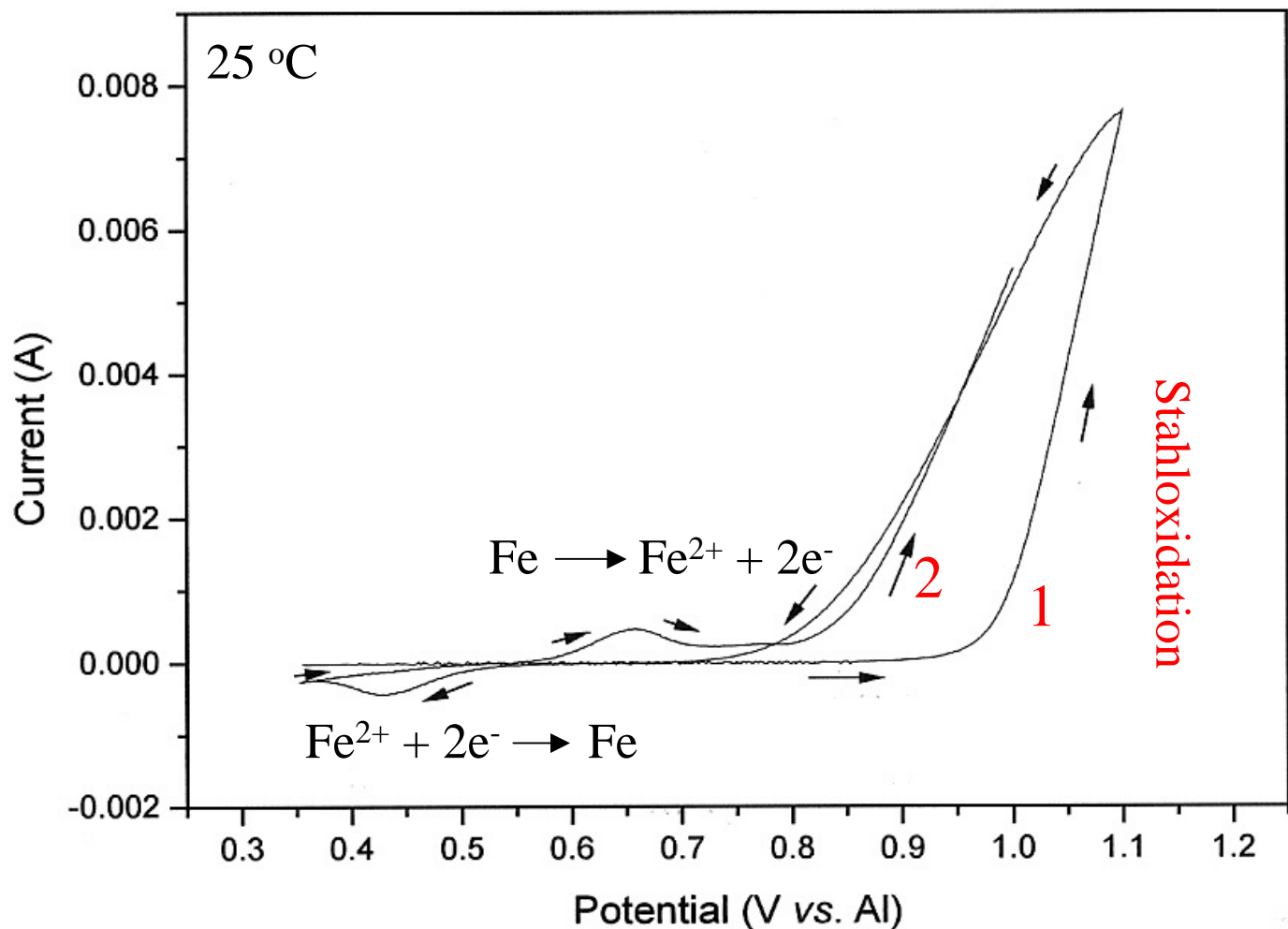


**Reversible Abscheidung von Aluminium möglich, die Schichten haften wegen der Eisenoxide leider aber überhaupt nicht !**





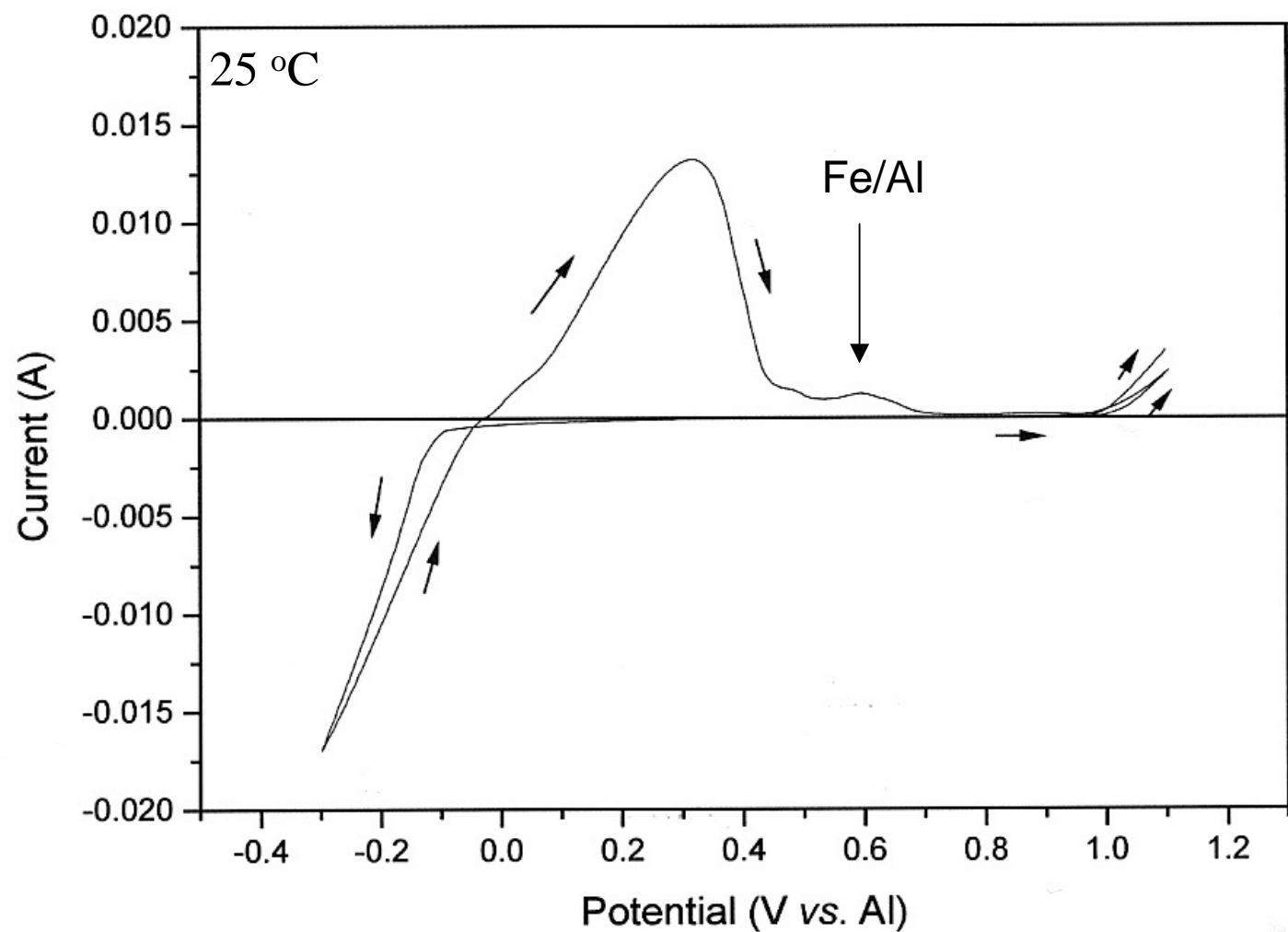
# Elektrochemisches Ätzen von Karosseriestahl



**Mit der oberflächlichen Oxidation von Stahl werden auch die Oxidschichten entfernt !**



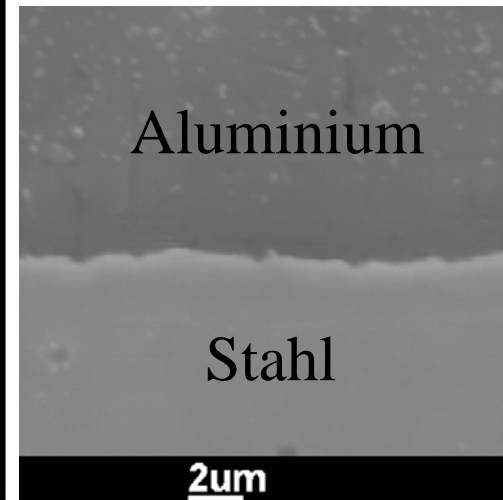
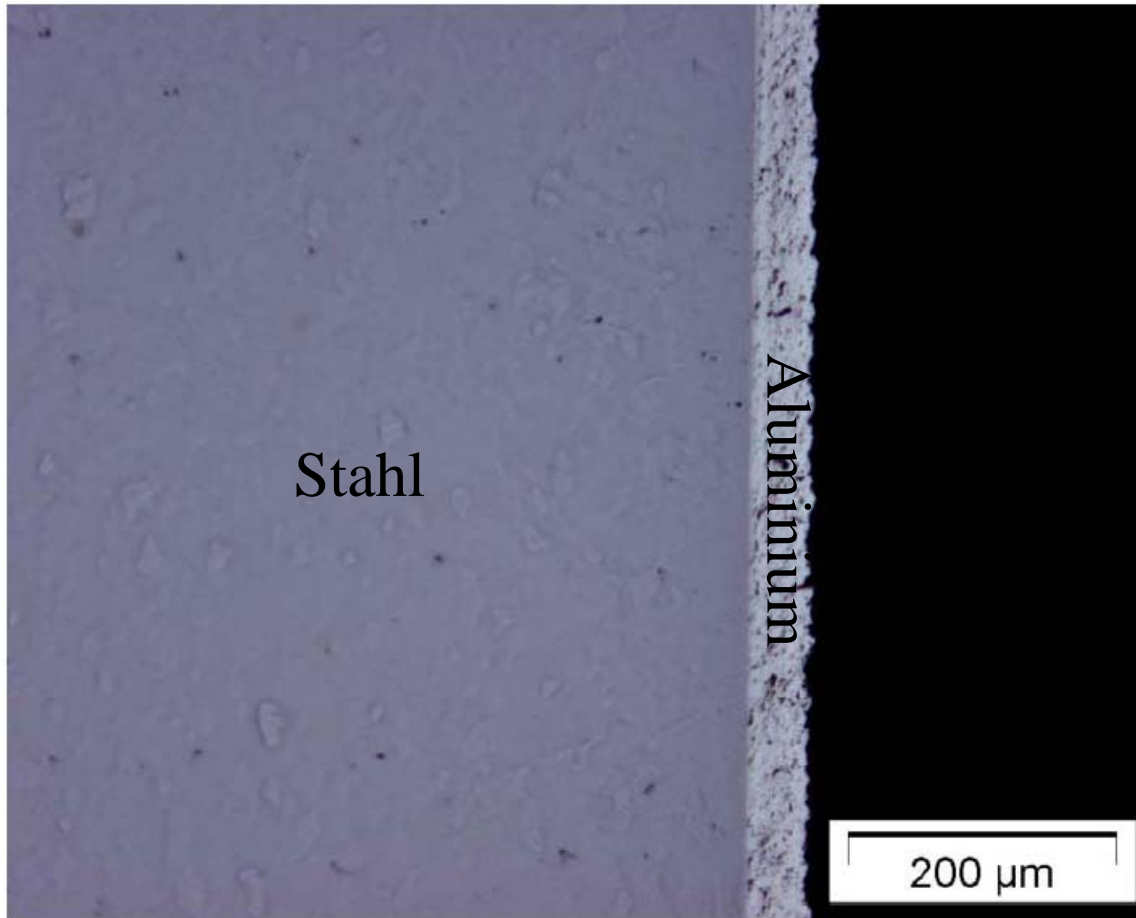
# Aluminiumabscheidung auf Karosseriestahl (geätzt)



**An der Grenzfläche Stahl/Aluminium wird Eisen codeponiert.**

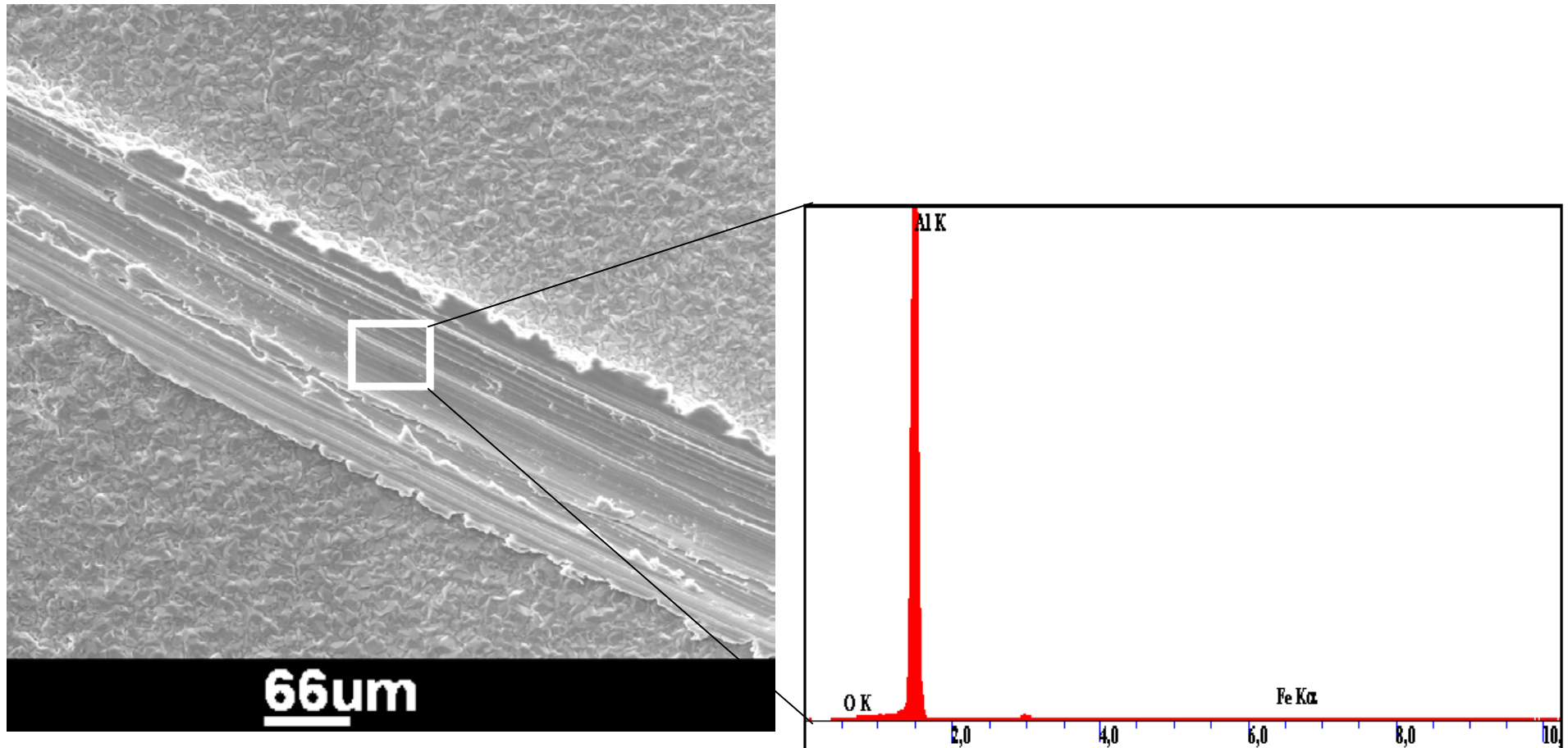


## Aluminiumabscheidung auf Karosseriestahl (geätzt)



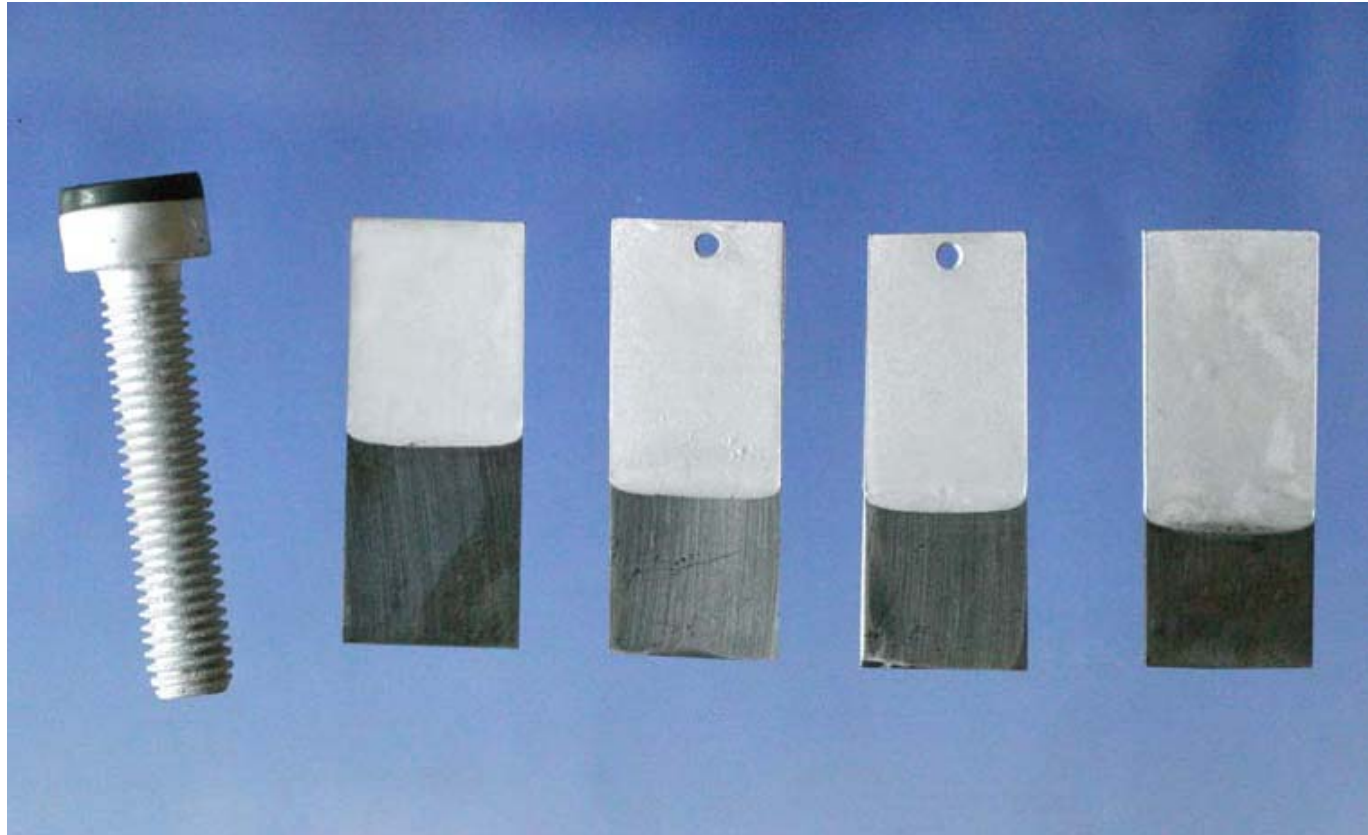
Nach einer elektrochemischen **in situ** Ätzung von Karosseriestahl in der ionischen Flüssigkeit wird Aluminium **haftfest** auf Stahl abgeschieden !

# Aluminiumabscheidung auf Karosseriestahl (geätzt)



Aluminium haftet auf Stahl so fest, dass ein mechanischer Kratzer das darunter liegende Eisen **nicht** freilegt.

# Veraluminierte Stahlbauteile nach IL-Verfahren



Das neuartige Verfahren zur Veraluminierung von Stahl in ionischen Flüssigkeiten könnte **prinzipiell** den SIGAL-Prozess ablösen.

Q.X. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Surf. Coating Techn*, 201 (2006) 1352

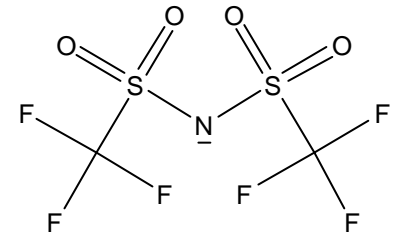
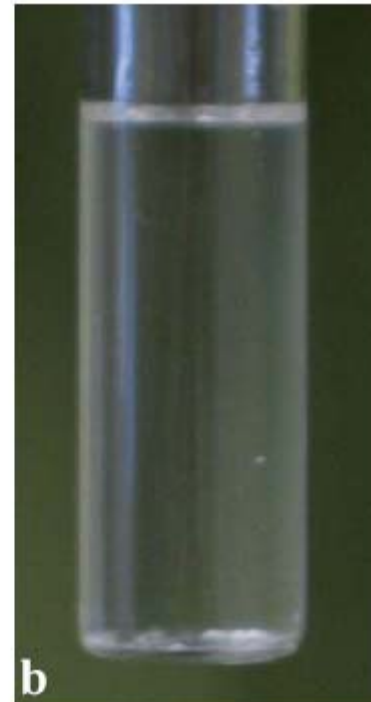
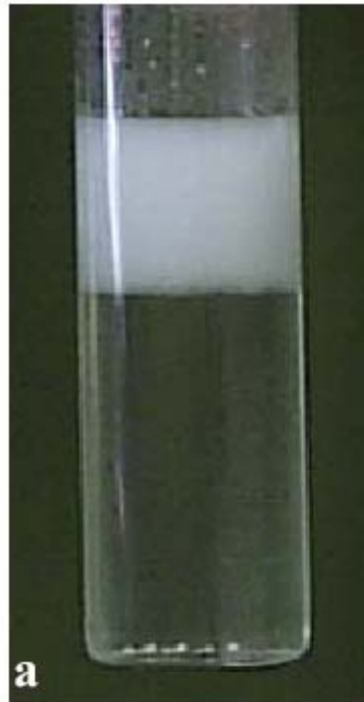
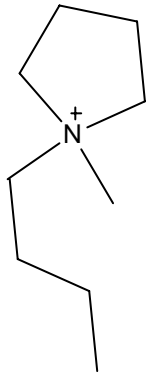


# Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten

- Elektrochemische Aspekte: Potentialfenster und Leitfähigkeit
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 1. Generation
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 3. Generation
- Ausblick



# Phasenverhalten von $\text{AlCl}_3$ in $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$



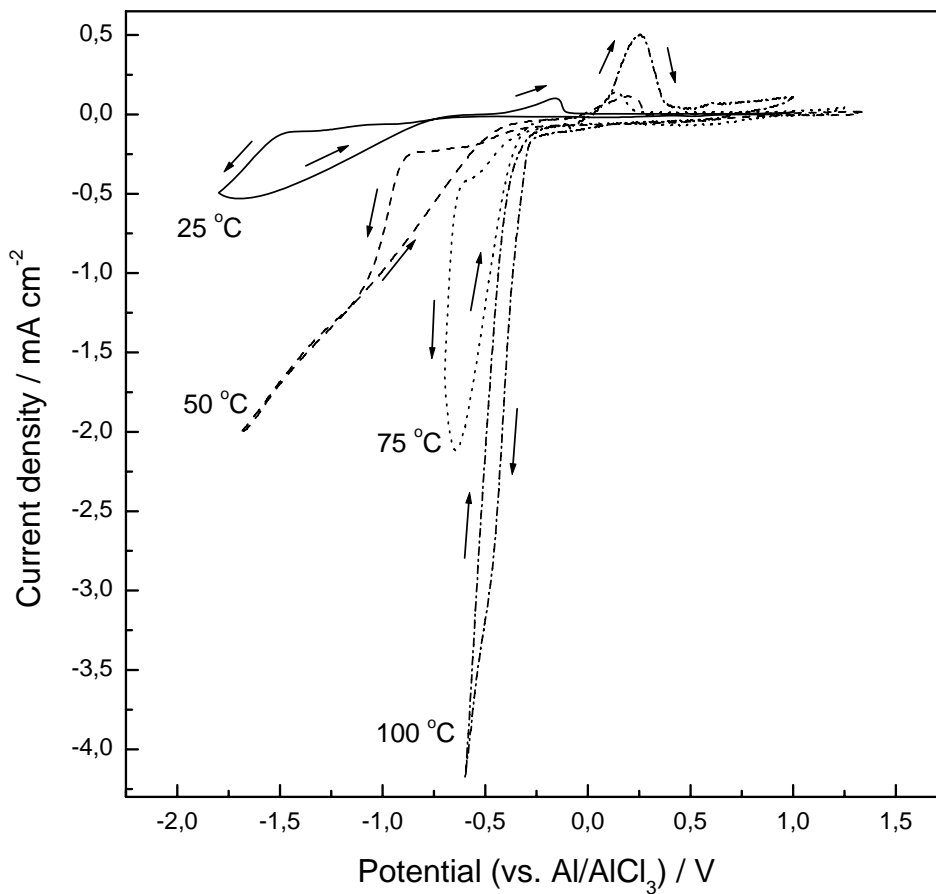
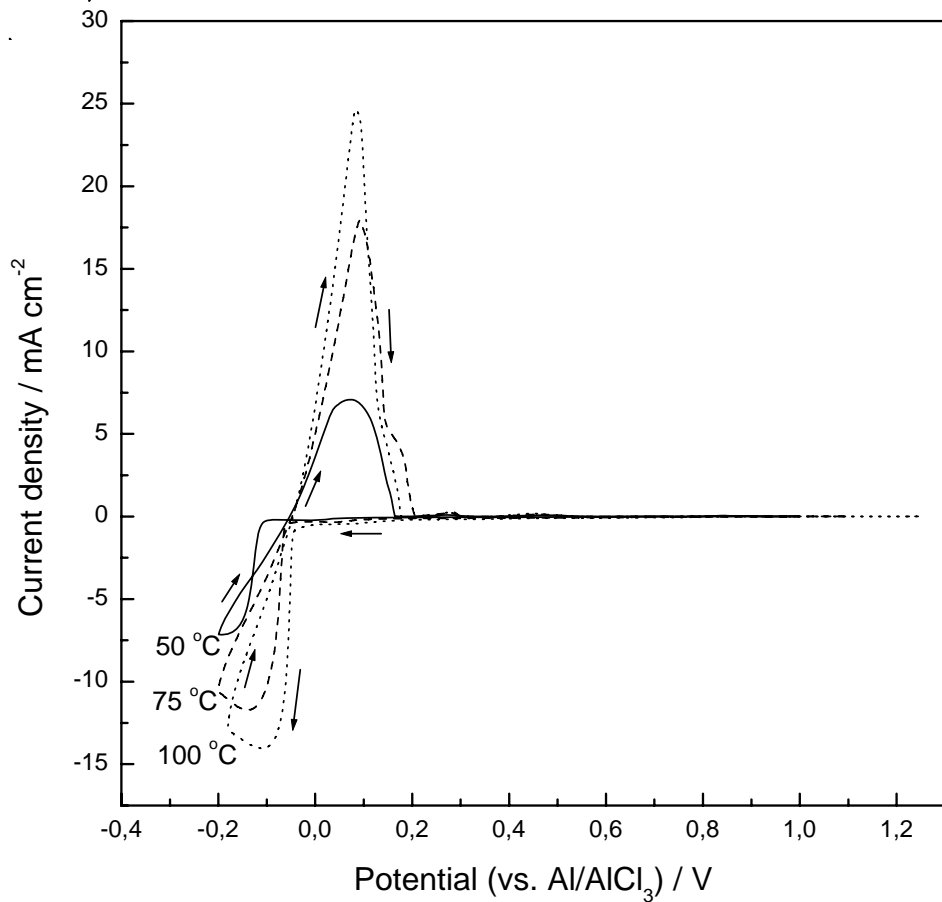
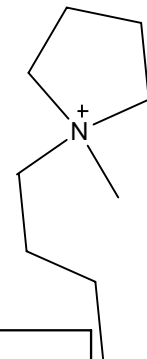
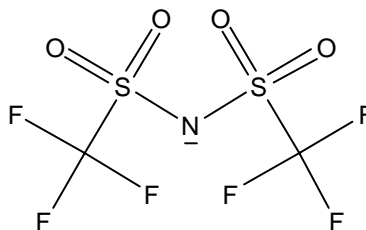
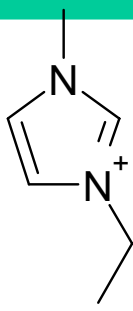
25 °C,  $1.6 \text{ mol/l} < c < 2.7 \text{ mol/l}$

100 °C,  $c < 4 \text{ mol/l}$

**Durch die Addition von  $\text{AlCl}_3$  zu  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  bilden sich 2 flüssige Phasen oberhalb einer IL-abhängigen Grenzkonzentration.**



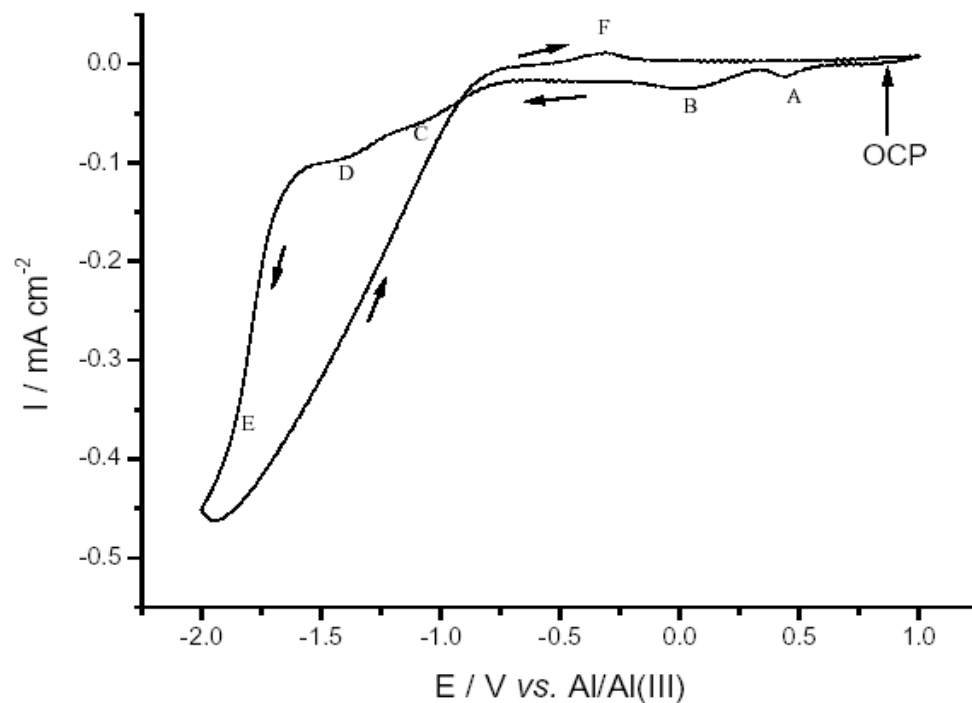
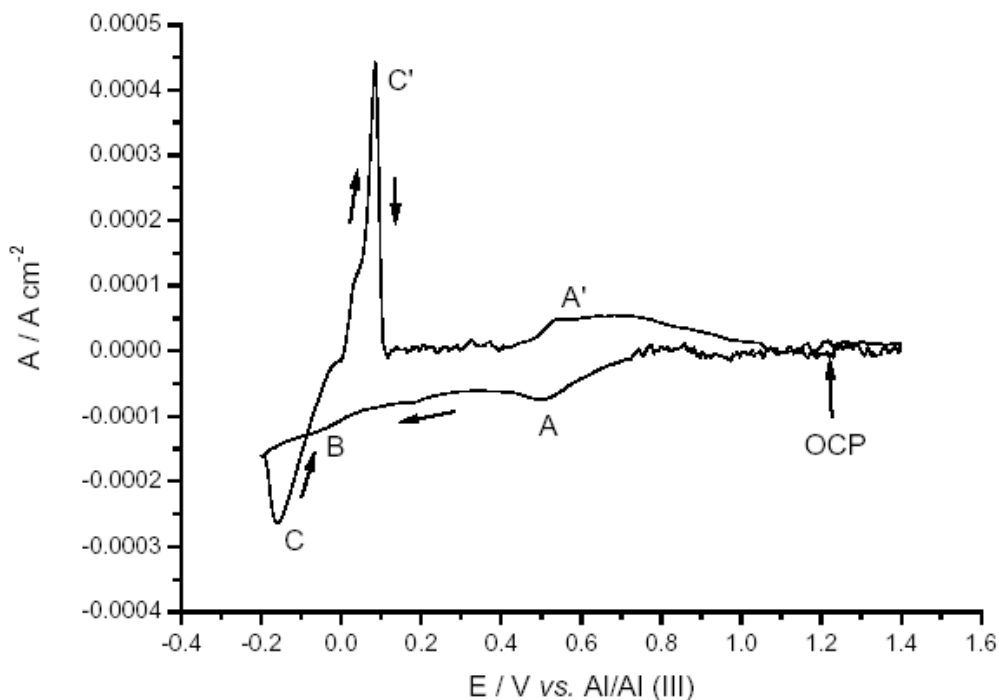
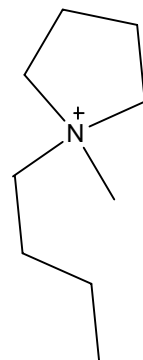
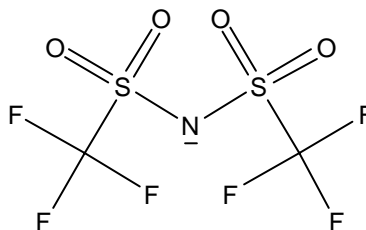
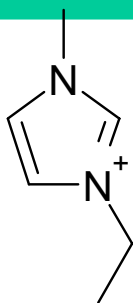
# Einfluss der Flüssigkeit auf die Aluminium-Elektrochemie





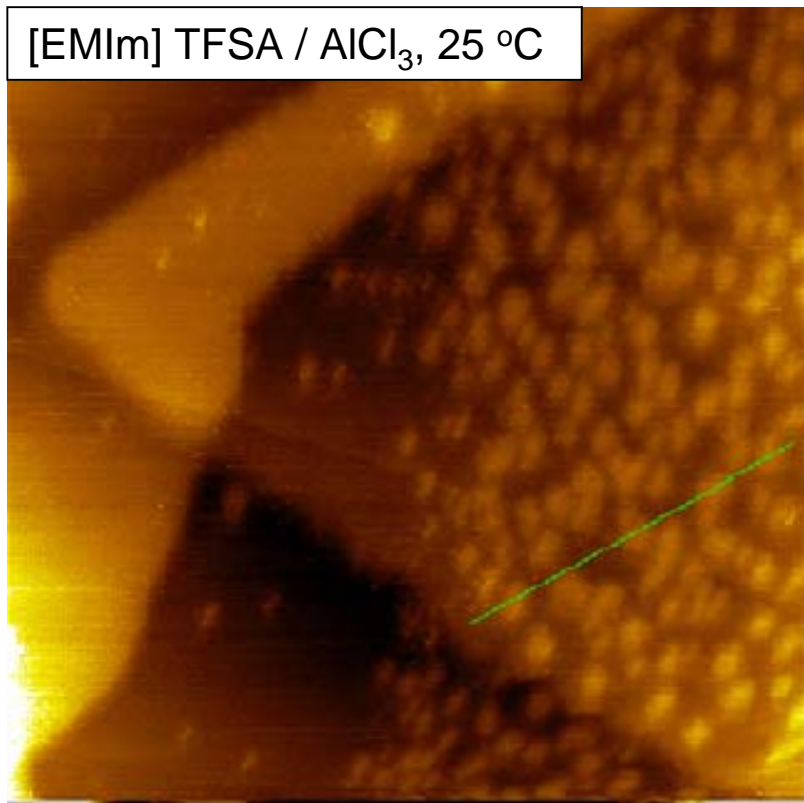


# Einfluss der Flüssigkeit auf die Aluminium-UPD



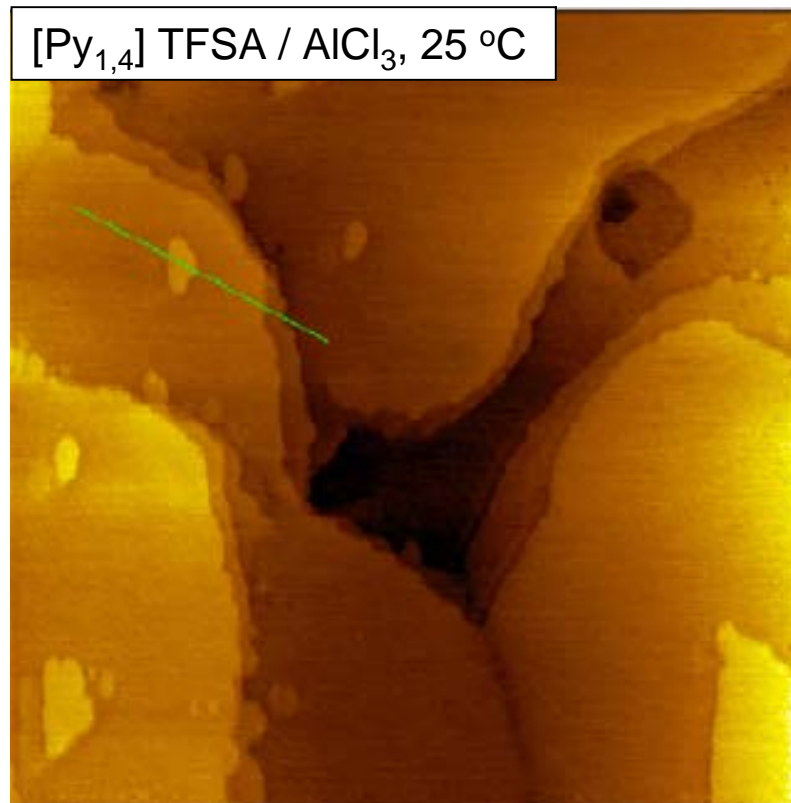
# In situ STM der Aluminium-Unterpotentialabscheidung

[EMIm] TFSA /  $\text{AlCl}_3$ , 25 °C



500 nm x 500 nm

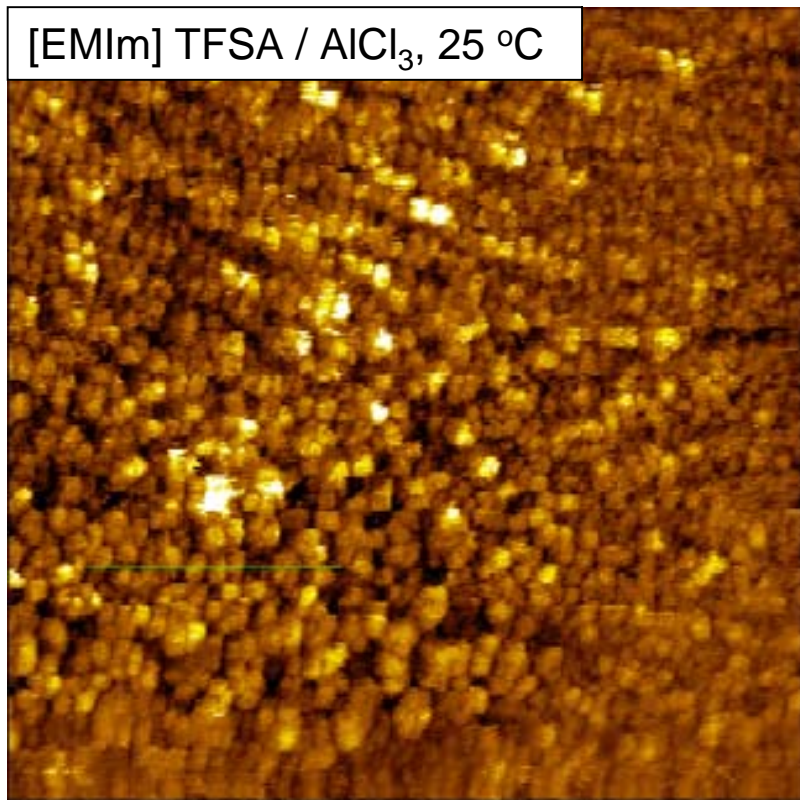
[Py<sub>1,4</sub>] TFSA /  $\text{AlCl}_3$ , 25 °C



1000 nm x 1000 nm

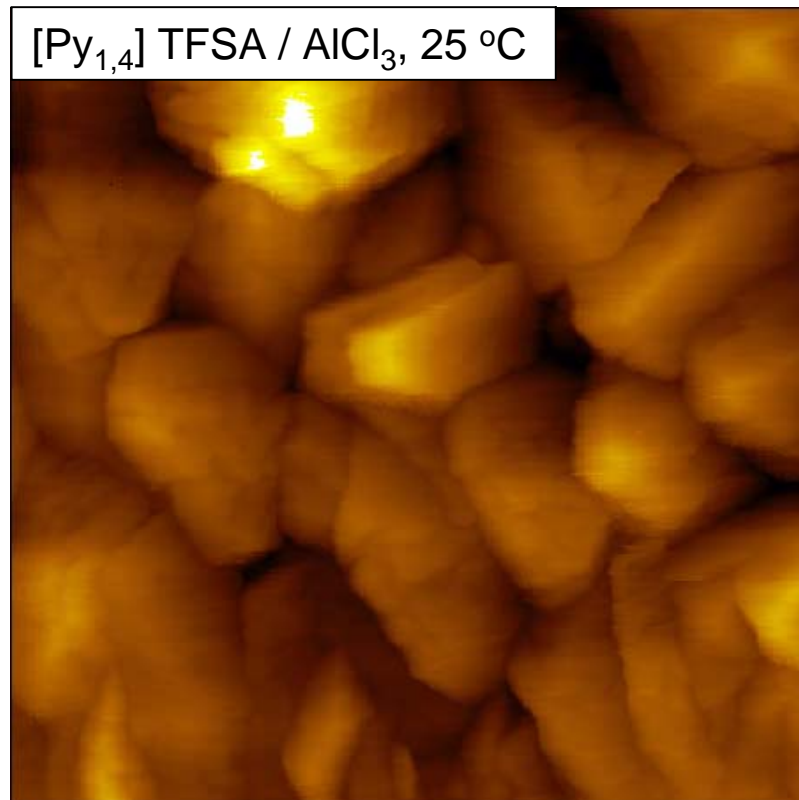
# In situ STM der Aluminium-*bulk*-Abscheidung

[EMIm] TFSA /  $\text{AlCl}_3$ , 25 °C



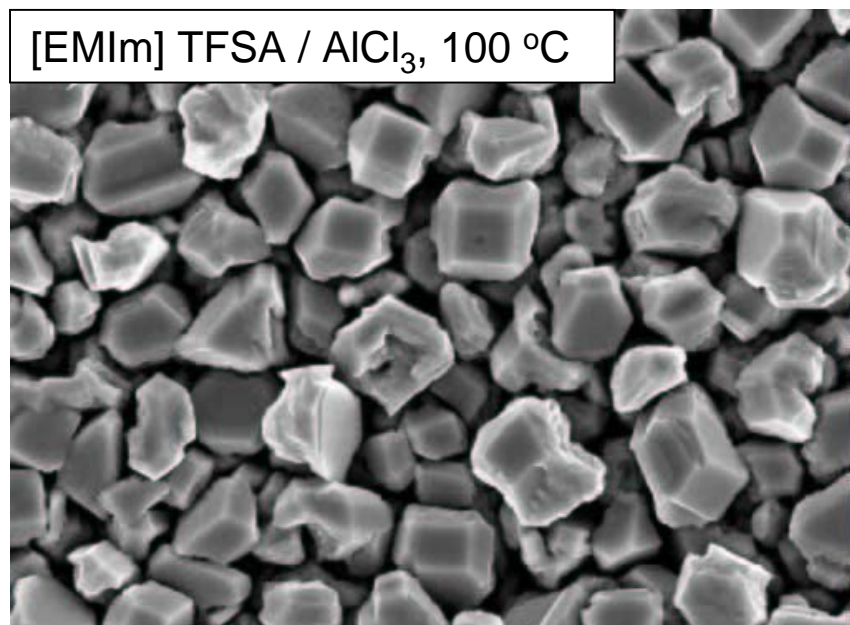
500 nm x 500 nm

[Py<sub>1,4</sub>] TFSA /  $\text{AlCl}_3$ , 25 °C

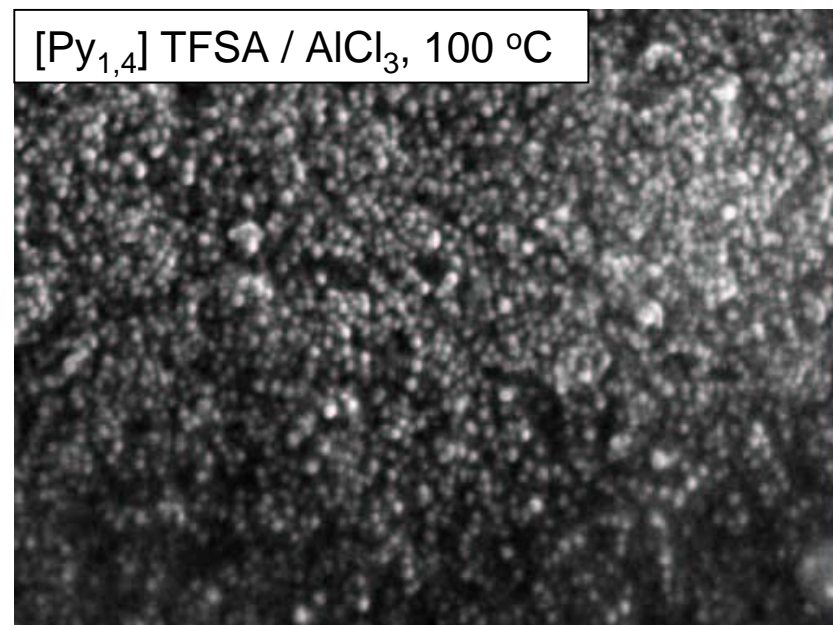


500 nm x 500 nm

# Einfluss der Flüssigkeit auf die Korngröße



10  $\mu\text{m}$

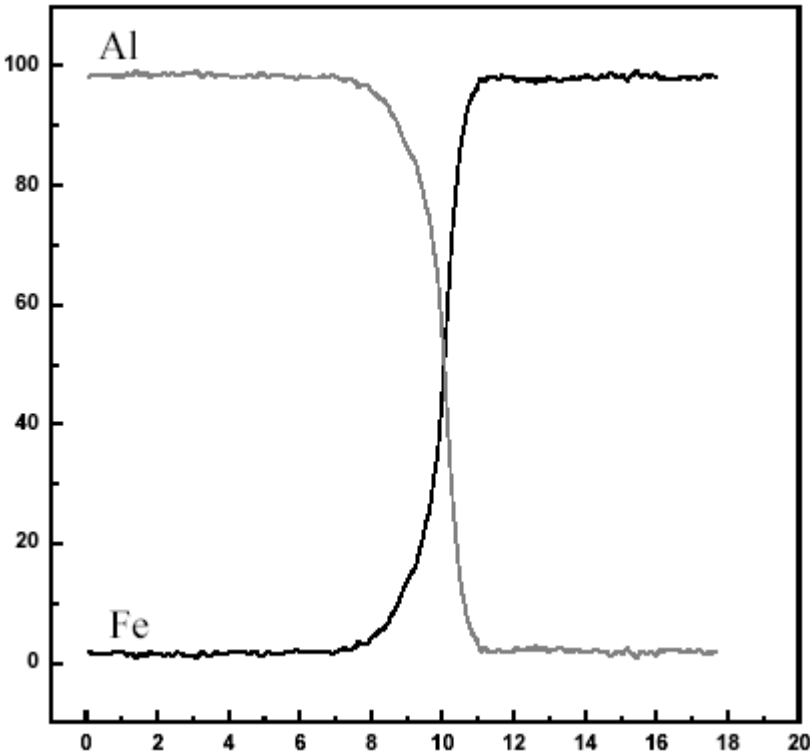
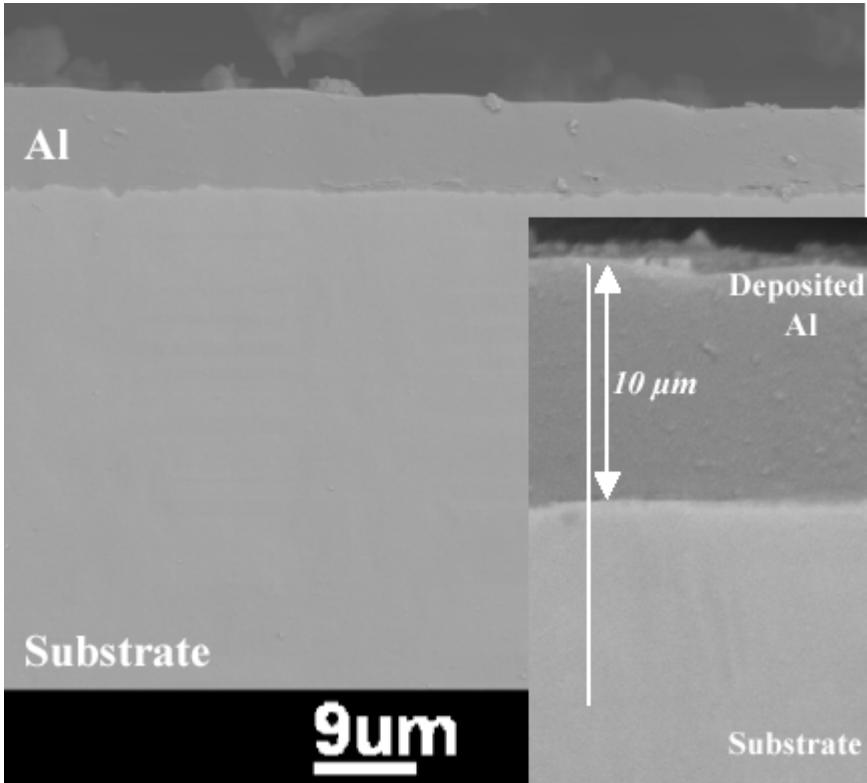


200 nm

**Das Kation hat offenbar einen dramatischen Einfluss auf die elektrochemische Phasenbildung.**

E.M. Moustafa, S. Zein El Abedin, H. Natter, R. Hempelmann, F. Endres,  
ChemPhysChem 7 (2006) 1535

# Aluminium-Abscheidung auf Stahl in $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{TFSA}$



**Die Aluminiumschicht haftet fest auf dem Karosseriestahl !**



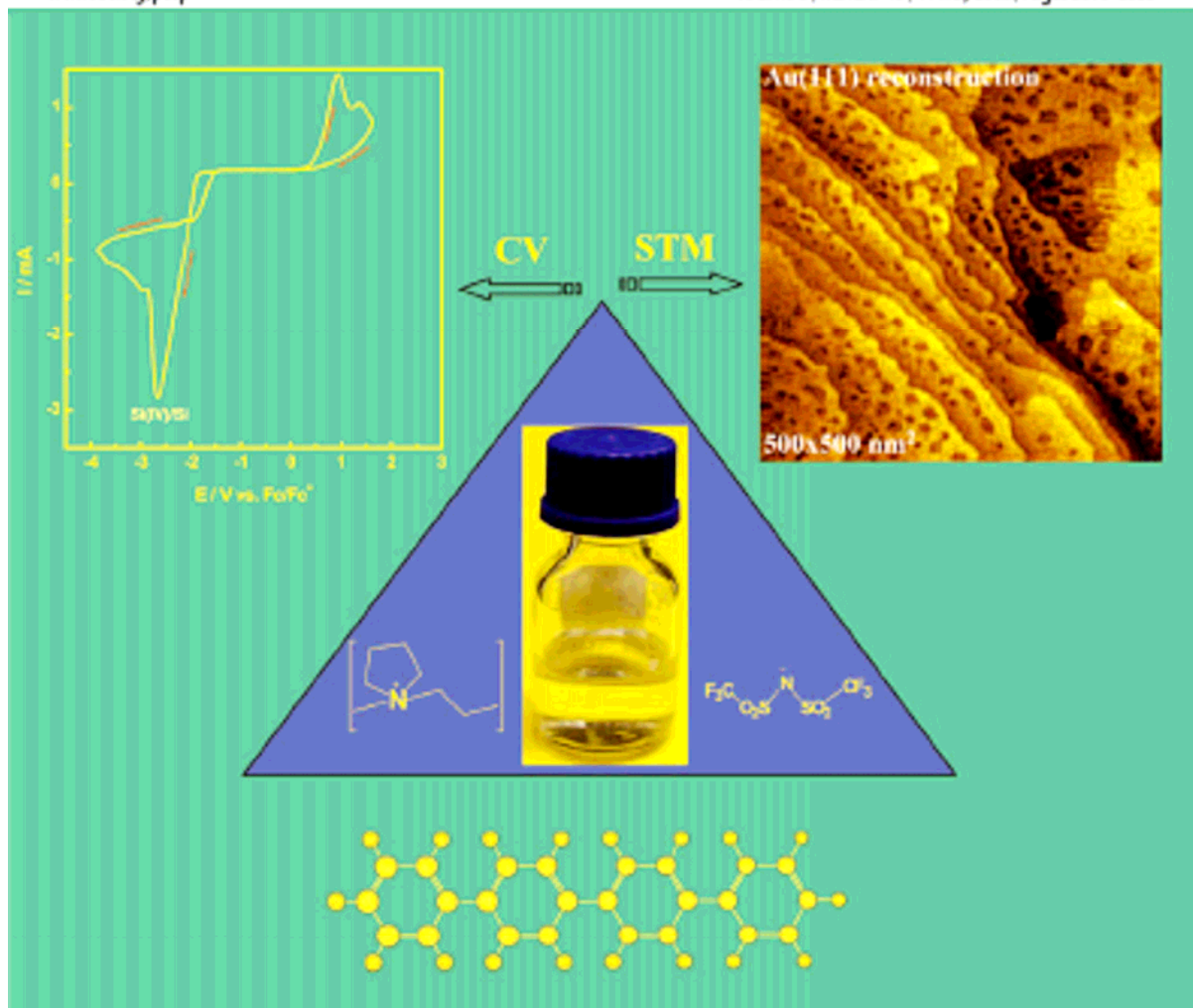


# Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten

- Elektrochemische Aspekte: Potentialfenster und Leitfähigkeit
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 1. Generation
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 3. Generation
- Ausblick



- Aluminium kann auf technisch interessanten Substraten aus ILs abgeschieden werden.
- Abscheidung von Aluminium in Flüssigkeiten der 3. Generation führt zu interessanten Effekten: Beeinflussung der Korngröße durch das Kation.
- Systematische Untersuchung der Aluminiumabscheidung in Abhängigkeit vom Kation einer Ionischen Flüssigkeit.



**Hot Article:** F. Endres and S. Zein El Abedin, "Air and water stable ionic liquids in Physical Chemistry", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101 - 2116