

Aluminiumabscheidung mit ionischen Flüssigkeiten

Elegant Deposition of Aluminum from Ionic Liquids

Von K. Jopp, Ludwigshafen

Die Beschichtung von Oberflächen hat große technische und wirtschaftliche Bedeutung. So werden oberflächentechnische Verfahren nicht nur in klassischen Bereichen wie dem Maschinen- und Anlagenbau, in der Luft- und Raumfahrt, in der Automobil- und Medizintechnik eingesetzt, sondern sind auch in allen anderen industriellen Feldern eine Schlüsseltechnologie. Durch das Aufbringen von Funktionsschichten können die Oberflächeneigenschaften eines Materials, wie zum Beispiel Härte, Rauheit, chemische Beständigkeit oder Benetzbarkeit verändert und den jeweiligen technischen Erfordernissen angepasst werden. Vor allem der Korrosions- und Verschleißschutz hat ein besonderes Gewicht.

Bisherige Prozesse zur Herstellung metallischer Oberflächenbeschichtungen mittels Galvanotechnik basieren insbesondere auf der elektrochemischen Abscheidung von Metallen aus wässrigen Elektrolytlösungen. Doch mit dieser konventionellen Technik lassen sich reaktive Metalle wie Aluminium und seine Legierungen nicht abscheiden, weil das elektrochemische Fenster wässriger Elektrolyte hierfür zu klein ist und deshalb vor der Abscheidung der Metalle die Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff einsetzt. Alternativ kommt die Physical Vapour Deposition (PVD) in Frage. Diese Vakuummetallisierung ermöglicht zwar das Aufdampfen verschiedenster Materialien, darunter auch Aluminium, weist aber eine geringe Abscheidungsrate auf, die eine schlechte Raum-Zeit-Ausbeute mit sich bringt. Zudem setzt dieses Verfahren eine relativ teure Anlagentechnik voraus. Alternativ haben *Ziegler* und *Lehmkuhl* in den späten 50er Jahren des letzten Jahrhunderts das Galvanisieren mit aluminiumorganischen Verbindungen entwickelt. Die Handhabung dieser Verbindungen ist allerdings ausgesprochen anspruchsvoll, weil sie einerseits feuchtigkeits- und luftempfindlich, andererseits pyrophor und selbstentzündlich sind. Um im industriellen Maßstab dennoch ein sicheres Verfahren gewährleisten zu können, sind daher zusätzliche Investitionen in Sicherheitseinrichtungen erforderlich. Vor diesem Hintergrund hat die *BASF SE* (Ludwigshafen) im Labormaßstab ein neues Verfahren entwi-



Surface coating is of major importance technically as well as economically. Surface finishing processes are used not only in classic fields like mechanical and plant engineering, aircraft and spacecraft, automotive and medical technology, but they are a key technology in many other industries as well. The application of functional coatings can modify the properties of material surfaces, for example, their hardness, roughness, chemical resistance or wettability, to adapt them to the specific technical requirements they must meet. Of special importance in this respect is their protection against corrosion and wear and tear.

To date, the electroplating processes used to produce metallic surface coatings were based mostly on electrochemical deposition of metals from aqueous solutions of electrolytes. However, reactive metals like aluminum and aluminum alloys cannot be deposited by these traditional techniques because the electrochemical window of aqueous electrolytes is too narrow; water starts to decompose forming hydrogen and oxygen before the metal begin to deposit. An alternative option to be considered is physical vapor deposition (PVD). While this vacuum-based metal-coating process allows a broad range of materials to be deposited by means of vapor, including aluminum, its deposition rate is low which implies poor space-time yield and requires investment in expensive plants and equipment. In the late nineteen-fifties, *Ziegler* and *Lehmkuhl* developed an alternative electroplating process using alumino-organic compounds. The major drawback is that handling these compounds is extremely difficult because they are sensitive to humidity and air on the one hand, and pyrophoric and self-igniting on the other. It is therefore necessary to invest in additional safety devices to guarantee safe industrial-scale processes.

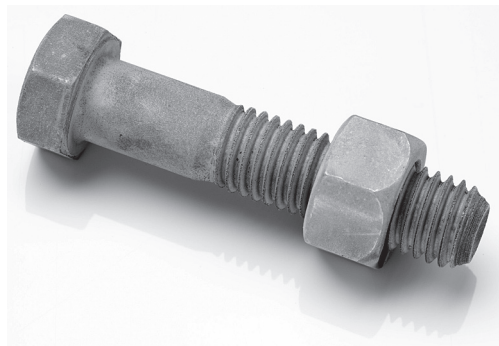
BASF SE of Ludwigshafen, Germany, has developed a new lab-scale process that is based on the use of

ckelt, das auf der Verwendung Ionischer Flüssigkeiten basiert und eine ganze Reihe von Vorteilen bietet. So lässt sich Aluminium schneller als bei Verfahren auf Basis von Aluminiumtrialkylen abscheiden, das System ist gut handhabbar und kosteneffektiv durch die Zurückgewinnung der Ionischen Flüssigkeit. Zudem haftet die entstehende Schicht sehr gut auf dem Substrat, ist dicht und gleichmäßig. Darüber hinaus ist die Schicht optisch ansprechend. Besonders günstig ist die Tatsache, dass bereits etablierte galvanische Verfahren in ihrem Ablauf nicht stark verändert werden müssen. Vielmehr setzt sich der neue Prozess aus weitgehend bekannten Schritten zusammen.

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die aufgrund ihrer chemischen Struktur mit meist eher voluminösen, organischen Kationen und verschiedensten Anionen schon bei tiefen Temperaturen flüssig sind. Dabei bestehen sie nur aus Ionen, enthalten also keine weiteren nichtionischen Komponenten wie organische Lösemittel oder Wasser. Im gewissen Sinne vereinen flüssige Salze gleichermaßen die Eigenschaften von Feststoffen und Flüssigkeiten. Im Ergebnis führt das zu einzigartigen Merkmalen, die so von keinem anderen Material erzielt werden und den Weg zu vielen innovativen Lösungen sowohl bei Prozessen als auch bei Produkten öffnen. Inzwischen wurden bereits einige Verfahren bzw. Produkte etabliert, die Ionische Flüssigkeiten erfolgreich nutzen. Besonders bemerkenswert ist dabei die überaus große Breite an Anwendungsgebieten, in denen die Ionischen Flüssigkeiten ihren Einsatz finden. Schon 2003 hatte *BASF* mit dem *Basil™*-Verfahren erstmals die flüssigen Salze gezielt und erfolgreich in einem chemischen Prozess eingesetzt. Aufbauend hierauf wurden in Zusammenarbeit mit Kunden weitere Anwendungen entwickelt, die die Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyten nutzen. Einen weiteren Schwerpunkt in der aktuellen Entwicklung bilden Prozesse zum Auflösen und Verformen von Cellulose. Mit dem hier vorge-

ionic liquids and offers a range of advantages. It allows aluminum to be deposited faster, the system can be easily and safely managed, and it is cost-efficient because the ionic liquid is captured and recycled. The coating applied in this way adheres exceptionally well to the substrate and is both solid and homogeneous. Moreover, its finish quality is attractive too. A crucial benefit is that the process does not require any major changes in the flow of established electroplating processes. It is, in fact, a new process made up of mostly well-known process steps.

Ionic liquids are salts that are liquid at low temperatures due to their chemical structure, comprised of mostly voluminous, organic cations and a wide range of anions. These liquids consist solely of ions; they do not contain any other non-ionic components like organic solvent or water. In a way, liquid salts combine the properties of solids and liquids in a single material resulting in unique characteristics and physical properties that no other material achieves. These characteristics pave the path to many innovative solutions in terms of processes and products, some of which have already been successfully established. The overwhelmingly broad range of applications that use ionic liquids is remarkable indeed. As early as 2003 *BASF* had successfully applied these liquid salts for the first time in a chemical process, now known as the *Basil™* process. Building upon this, in collaboration with customers additional applications for use ionic liquids as electrolytes has been developed. Another focus currently in development is a process that dissolves and reshapes cellulose. The process for the electrodeposition of aluminum described here adds another new field of application to *BASF's* portfolio.



stellten Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Aluminium wird ein zusätzliches Feld geöffnet.

Der neue Prozess der Aluminiumabscheidung umfasst im Einzelnen drei Schritte. Zunächst wird in einer klassischen, bereits etablierten Vorbehandlung das Substrat gereinigt, entfettet und angeätzt (gebeizt). In einer für die klassische Galvanotechnik neuen Vorgehensweise schließt sich die Trocknung des Substrates an. Danach erfolgt der eigentliche Beschichtungsschritt mit der Ionischen Flüssigkeit als Elektrolyten. Zur Erzielung einer guten Ionenbeweglichkeit und einer hoher Abscheidungsrate erfolgt die Beschichtung bei Temperaturen zwischen 60 und 100 °C. Als Aluminiumquelle für die Beschichtung dient eine Aluminiumanode. In jedem Fall resultiert die Abscheidung, die mit hoher Geschwindigkeit abläuft, aus intermediär gebildeten Chloroaluminat-Komplexen. Im Gegensatz zur Handhabung von aluminiumorganischen Verbindungen, die den strikten Ausschluss von sowohl Luftsauerstoff als auch Feuchtigkeit bedingen, sind bei dieser Art der Aluminiumbeschichtung lediglich Vorkehrungen zu treffen, die den Ausschluss von Feuchtigkeit weitgehend gewährleisten, denn das System bleibt bis zu 0,1 Gewichtsprozenten Wasser stabil. Bei noch höheren Gehalten bilden sich im Elektrolyten allerdings störendes Aluminiumoxychlorid sowie ebenso unerwünschte Salzsäuredämpfe. Durch den Einsatz von Stickstoff als Schutzgas wird der Eintrag von Wasser und damit die Entstehung dieser unerwünschten Nebenprodukte verhindert.

Basis für den Elektrolyten ist mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chlorid (EMIM Chlorid) ein Produkt aus dem *Basionic™*-Portfolio der *BASF*. Dieses ist daher bereits heute in industriellen Mengen verfügbar. Eine spezielle und damit teure Aufreinigung des Basiselektrolyten ist nicht erforderlich. Ganz entscheidend ist jedoch die Additivierung des Basiselektrolyten. Zusätzlich zu 1,5 Mol-Äquivalenten Aluminiumchlorid werden weitere Additive zugesetzt.

Die Abscheidengeschwindigkeit beträgt bis zu einem Mikrometer pro Minute, ab fünf Mikrometern Dicke ist die Schicht bereits dicht. Ganz entscheidende Bedeutung für die Qualität der Beschichtung besitzen wiederum die Additive. Bei der Abscheidung aus additivfreiem Elektrolyten entstehen dendritartige Strukturen, die verhältnismäßig schlecht haften, keine hohe Dichtigkeit aufweisen und keine hohe Oberflä-

The new aluminum deposition process comprises three individual steps. First, the substrate is cleaned, degreased and pickled in a classic pre-treatment process. However, as opposed to classic electroplating methods, the substrate is then dried. Second, the electrodeposition step that uses an ionic liquid as its electrolyte is undergone. To achieve high ion mobility and a high deposition rate, the process is run at temperatures ranging from 60 to 100 °C. The aluminum that is deposited in this process comes from an aluminum anode. In all cases, the deposition – which occurs fast – results from chloroaluminate complexes that are formed as intermediaries. In contrast to processes using aluminorganic compounds, which require a strict separation from atmospheric oxygen and moisture, this type of aluminum coating process requires simple precautions to ensure that moisture is largely – excluded as the system remains stable up to a water content of 0.1 percent by weight. At higher water content however, the electrolytic bath does form interfering aluminum oxychloride compounds and undesirable hydrochloric acid vapors. Nitrogen gas is therefore used as a protective *blanket* to prevent water from being introduced into the system thereby suppressing the formation of these undesirable by-products.

The electrolyte is based on 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIM chloride), a product from *BASF's Basionic™* portfolio and is currently available on an industrial scale. Special – and expensive – purification of the basic electrolyte is unnecessary. By contrast, the choice of additives used with the basic electrolyte is decisive where specifically 1.5 molar equivalents of aluminum chloride is used along with other additives.

The coating grows at a speed of up to one micron per minute and forms a solid film with a varying thickness and quality that is dependent upon the additives in the system. For example, deposition from additive-free electrolyte produces dendrite-like structures that have poor adhesion, lack solidity and do not produce a good finish quality. Inclusion of these additives, developed by *BASF*, ensure that the film deposited is

chengüte besitzen. Dagegen sorgen die zur Verfügung stehenden Additive dafür, dass dendritfreien Strukturen mit hoher Dichte entstehen, die exzellent auf dem Substrat haften. Zudem zeichnen sich die entstehenden Oberflächen durch eine hohe Güte aus. Diese positiven Resultate werden im Übrigen erreicht, ohne dass Additive in die Schicht eingelagert werden. Die Abscheidung kann auf unterschiedlichen Metallen wie Kupfer, Eisen, Stahl oder Nickel erfolgen.

Im letzten Prozessschritt erfolgt dann die Nachbehandlung des beschichteten Werkstücks. Hierbei wird zunächst die anhaftende Ionische Flüssigkeit entfernt und wieder in den Prozess zurückgeführt. Daran anschließend wird die Aluminiumoberfläche ggf. passiviert und nach Bedarf weiter modifiziert.

Damit hat *BASF* einen Prozess der Aluminiumbeschichtung entwickelt, der eine ganze Reihe von Vorteilen vereint:

- Standardprozeduren bei der Vorbehandlung,
- Stromdichten von 400 bis 800 Ampere pro Quadratmeter,
- Elektrolyse unter 100 °C,
- Verwendung eines robusten Elektrolytsystems, das bis zu 0,1 Gewichtsprozent Wasser toleriert sowie
- ein geringer Verlust an ionischer Flüssigkeit.

Im Ergebnis besticht der neue Prozess durch die hohe Reinheit und Dichte der gebildeten Aluminiumschicht, die exzellente Haftung der Schicht auf dem Substrat sowie Möglichkeiten zur nachträglichen Modifizierung der Oberfläche.

BASF unterstützt ihre Kunden aktiv bei der Entwicklung und Umsetzung eines Verfahrens zur Abscheidung von Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten auf verschiedene Werkstoffe. Diese Unterstützung beinhaltet das Bereitstellen des benötigten Elektrolyten sowie die Beratung bei der Handhabung der Ionischen Flüssigkeit und bei der Entwicklung des galvanischen Verfahrens.

Kontakt

BASF SE, CZ/K - G200, D-67056 Ludwigshafen; Internet: www.basf.com

free of dendrites, highly solid and adheres superbly to the substrate. In addition, the coatings resulting from this process are distinguished by excellent finish quality. The process achieves these excellent results without incorporating the additives into the coating. Substrates coated in this manner may include a range of metals like copper, iron, steel or nickel.

Finally, the third step of the process consists of finishing the work piece that has been coated. First, any ionic liquid still clinging to the work piece is removed and recycled back into the electrolytic process. The aluminum surface is then passivated if necessary and further modified as required.

In summary, *BASF* has developed an aluminum deposition process that combines a number of advantages:

- standard pre-treatment procedures,
- current density range from 400 to 800 amperes per square meter,
- electrolysis at less than 100 °C,
- use of a robust electrolyte system that tolerates up to 0.1 percent by weight of water, and
- minimal loss of ionic liquid

The appeal of the new process lies in the high purity and density of the aluminum coating it produces, in the excellent adhesion between the coating and the substrate, and in the options it offers for modifying the surface finish.

BASF is positioned to help its customers to actively develop and implement processes for the deposition of aluminum from ionic liquids on a number of substrate materials. This assistance includes supply of the electrolyte along with advice on how to handle ionic liquids and how to design the customer specific electrolytic process.