Anodische Auflösung und Passivierung von Aluminium in ionischen Flüssigkeiten auf Basis von [EMIm]Cl

Von Rene Böttcher, Adriana Ispas und Andreas Bund, Arbeitsgruppe Elektrochemie und Galvanotechnik, TU Ilmenau

Die anodische Auflösung von Aluminium in Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten, bestehend aus Aluminiumchlorid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, wurde mittels linearer Polarisation und zyklischer Voltammetrie, der elektrochemischen Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM) und Chronopotentiometrie bei Umgebungstemperatur untersucht. In einem 2:1-Elektrolyten wurde eine anodische Passivierung der Arbeitselektrode beobachtet, während in einem 1,5:1-Elektrolyten keine Passivierung auftrat. Die Chronopotentiometrie belegt, dass die Passivierung durch eine lokale Verfestigung des Elektrolyten aufgrund einer Erhöhung der Aluminiumkonzentration in der Nähe der Anode verursacht wird. EQCM-Daten unterstützen diese Ergebnisse.

Zum online-Artikel

Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids
The anodic dissolution of aluminum in Lewis acidic ionic liquids consisting of $AlCl_3$ and 1-ethyl-3-methylimi-dazolium chloride was studied using linear sweep and cyclic voltammetry, an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and chronopotentiometry at ambient temperature. Anodic passivation of the working electrode was observed in a 2:1 electrolyte while no passivation was found in a 1.5:1 electrolyte. Chronopotentiometry proves the passivation to be caused by local solidification of the electrolyte due to an increase in the aluminum concentration near the anode. EQCM data support these results.

1 Einleitung

Elektrochemisch abgeschiedenes Aluminium beziehungsweise Aluminiumlegierungen stellen sehr interessante Beschichtungen dar. Vor allem die Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten hat sich als erfolgversprechend herausgestellt [1]. Mischungen aus Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) mit Salzen auf Basis von Imidaozolium, beispielsweise 1-Ethyl-3- methylimidazolchlorid ([EMIm]Cl), wurden intensiv untersucht. Die Elektrolyte zeigen eine gute Löslichkeit für unterschiedliche Metallsalze, was die Abscheidung von Aluminium und zahlreichen Aluminiumlegierungen erlaubt [2–5]. Die Lewis-Azidität der Schmelze kann über eine Änderung des Molverhältnisses von [EMIm]Cl und $AlCl_3$ eingestellt werden, wodurch die vorherrschenden Anionen in der Schmelze bestimmt werden (*Abb. 1*). Es muss eine Lewis-saure Schmelze vorliegen, um die Abscheidung von Aluminium gemäß *Gleichung <1>* zu ermöglichen [1-6, 8]:

$$4Al_2Cl_7^- + 3e^- \rightarrow Al + 7AlCl_4^- \qquad <1>$$

Zur Erzielung eines kontinuierlichen Abscheidevorgangs sowie zur Vermeidung der anodischen Zersetzung der ionischen Flüssigkeit können lösliche Aluminiumanoden eingesetzt werden. Allerdings nimmt die Abscheidespannung bei der Verwendung von löslichen Aluminiumanoden während der galvanostatischen Abscheidung aus einem 2:1-Elektrolyten bei Raumtemperatur zu, wenn eine kritische anodische Stromdichte von 8,5 mA/cm² überschritten wird. Der Abscheideprozess wird unterbrochen, sobald die Maximalspannung der Spannungsversorgung erreicht ist. Dieser Effekt kann umgangen werden, wenn Anoden mit großer aktiver Fläche verwendet werden oder der Elektrolyt stark gerührt wird [9]. Aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung des elektrischen Felds auf der Anode können trotzdem lokale Bereiche vorliegen, bei denen der kritische Wert der Stromdichte überschritten wird. Dies führt ebenfalls zum Anstieg der Abscheidespannung.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Auflösung von Aluminium in Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten aus [EMIm]Cl/$AlCl_3$ mit dem Ziel, den oben angesprochenen Mechanismus der Anodenpassivierung besser zu verstehen. Potentiodynamische Polarisationsuntersuchungen sowie zyklische Voltammetriemessungen wurden durchgeführt, um den Grund für die Begrenzung der anodischen Stromdichte bei der Abscheidung aufzuklären. Die Kombination aus elektrochemischen Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM) und der Anwendung der Theorie von Sand zum Konzentrationsprofil an der Elektrode bei konstanter Stromdichte [10] wurden

Hull-Bleche in Top-Qualität
mit Premium-Service

METATLAB
met-at-lab.com

QR-Code scannen und direkt zum Shop!

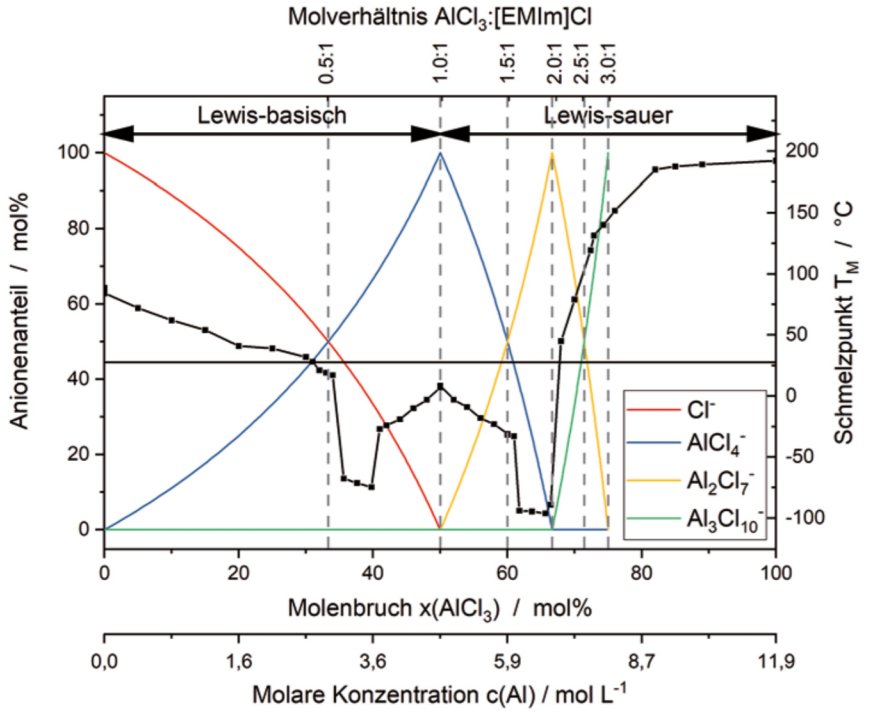

Abb. 1: Theoretische ionische Zusammensetzung (farbige Kurven) und Phasendiagramm (schwarze Linie mit ausgefüllten Quadraten) von [EMIm]Cl und $AlCl_3$ [22–24]; die vertikalen, gestrichelten Linien stellen die Elektrolytzusammensetzung dar, ausgedrückt als Molverhältnisse von $AlCl_3$ zu [EMIm]Cl, und die horizontale, durchgezogene Linie markiert den Wert für die Umgebungstemperatur in der Handschuhbox (die Interpretation der Farbverweise in der Abbildungslegende kann der Webversion dieses Artikels entnommen werden)

herangezogen, um den Anstieg der Zellspannung bei hohen anodischen Stromdichten bei den verwendeten löslichen Aluminiumanoden zu erklären.

Galvanostatische Sprungexperimente sind leistungsstarke Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften der Metallabscheidung und Metallauflösung. Abhängig von der Höhe des Stromsprungs liefert der resultierende Transient wertvolle Informationen über den Diffusionskoeffizienten der elektrochemisch aktiven Spezies [10, 11], das Keimbildungsverhalten [6, 12] und den Ladungstransfer [13].

Die EQCM ist eine *in-situ* Methode, die es ermöglicht, elektrochemische Messungen mit einer genauen Bestimmung der abgeschiedenen Masse zu kombinieren. Die Abnahme der Resonanzfrequenz Δf eines Quarzkristalls hängt mit der Zunahme der flächenbezogenen Massendichte m gemäß der Sauerbrey-Gleichung (*Gl. <2>*) zusammen [14, 15]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{(\rho_q \cdot \mu_q)^{1/2}} \cdot \Delta m \qquad <2>$$

Berührt eine Seite des Resonators eine Flüssigkeit der Dichte ρ_1 und Viskosität η_1, so kommt es zu einer zusätzlichen Frequenzabnahme gemäß der Kanazawa-Gleichung (*Gl. <3>*) [14, 16]:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \cdot \left(\frac{\rho_l \cdot \eta_l}{\pi \cdot \rho_q \cdot \mu_q} \right)^{1/2} = -\frac{\Delta w}{2} \qquad <3>$$

In *Gleichung <2>* und *<3>* ist f_0 die Resonanzfrequenz des unbeladenen Quarzes und ρ_q und μ_q sind die Dichte beziehungsweise der Schermodul des Quarzes. Um *Gleichung <2>* anwenden zu können, muss die Dämpfungsänderung des Schwingquarzes $\Delta\omega$ kleiner sein als die Änderung der Resonanzfrequenz Δf. Im Ansatz der Autoren des vorliegenden Beitrags wird die Änderung der Dämpfung des Quarzkristalls als Änderung der Halbwertsbreite (full width half maximum, FWHM) des Quarzkristalls nahe seiner Resonanzfrequenz gemessen [17]. Nach *Gleichung <3>* bewirkt eine Zunahme der Viskosität der Flüssigkeit η_l in Kontakt mit dem Quarzkristall eine Abnahme der Frequenz und eine Zunahme der Dämpfung.

2 Versuchsdurchführung

1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, [EMIm]Cl, (> 98 %, Iolitec, Deutschland) wurde über einen Zeitraum von zwei Tagen bei 60 °C getrocknet, um einen Feuchtigkeitsgehalt unter 100 ppm zu erreichen (bestimmt durch Karl-Fischer-Titration, Modell 831 KF-Coulometer, Metrohm, Deutschland [18]). Wasserfreies Aluminiumchlorid ($AlCl_3$; Granulat, 99 %, abcr, Deutschland) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Elektrolyte wurden durch langsame Zugabe von Aluminiumchlorid zu [EMIm]Cl in Molverhältnissen von 0,5:1 bis 2,0:1 hergestellt, die im Folgenden als x:1-Elektrolyte bezeichnet werden (x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0). Das Rühren der Mischung über einen Zeitraum von 24 Stunden ergab je nach Zusammensetzung transparente bis leicht gelbe Flüssigkeiten.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (VAC Atmospheres, USA, O_2 < 0,5 ppm, H_2O < 0,5 ppm) unter Verwendung eines SP300- oder VSP-Potentiostaten/Galvanostaten (BioLogic, Frankreich) durchgeführt. Als Arbeitselektrode (AE) wurde ein Aluminiumdraht (99,999 %, Alfa Aesar) von 1 mm Durchmesser verwendet, der in ein Glasröhrchen eingeschoben und mit Epoxidharz (Epoxy 2000 Plus, Cloeren Technology, Deutschland) fixiert wurde. Als ringförmige Gegenelektroden (GE) wurden Aluminiumbleche von 2 mm Dicke (99,0 %, Goodfellow) und als Referenzelektrode (RE) ein Aluminiumdraht (99,999 %, Alfa Aesar) verwendet. Im Folgenden sind alle Potenziale in Bezug auf diese Referenz angegeben. Vor jedem Experiment wurde die Arbeitselektrode mit Schleifpapier (SiC, 800–4000 Körnung) bearbeitet, um eine reproduzierbare Qualität der Elektrodenoberfläche zu erhalten.

Für die EQCM-Messungen wurden polierte Quarze im AT-Schliff mit einer Resonanzfrequenz von 10 MHz und Goldelektroden von etwa 100 nm Dicke (KVG, Deutschland) verwendet. Die Resonanzfrequenz und die Dämpfung des Quarzkristalls wurden mit einem Netzwerkanalysator (Agilent E5100A) gemessen, während für die elektrochemischen Messungen ein Potentiostat/Galvanostat Modell 263A (EG&G Princeton Applied Research) verwendet wurde [19].

3 Ergebnisse und Diskussion

Aus zyklischen Voltammetrieuntersuchungen im Potentialbereich von -800 mV bis +500 mV (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s) in einem 2,0:1-Elektrolyten (nicht gezeigt) kann eine Coulomb-Effizienz von > 98 % berechnet werden, was die Reversibilität der Abscheidung und Auflösung von Aluminium belegt. Potentiodynamische Polarisationsexperimente zeigen, dass die Strom-

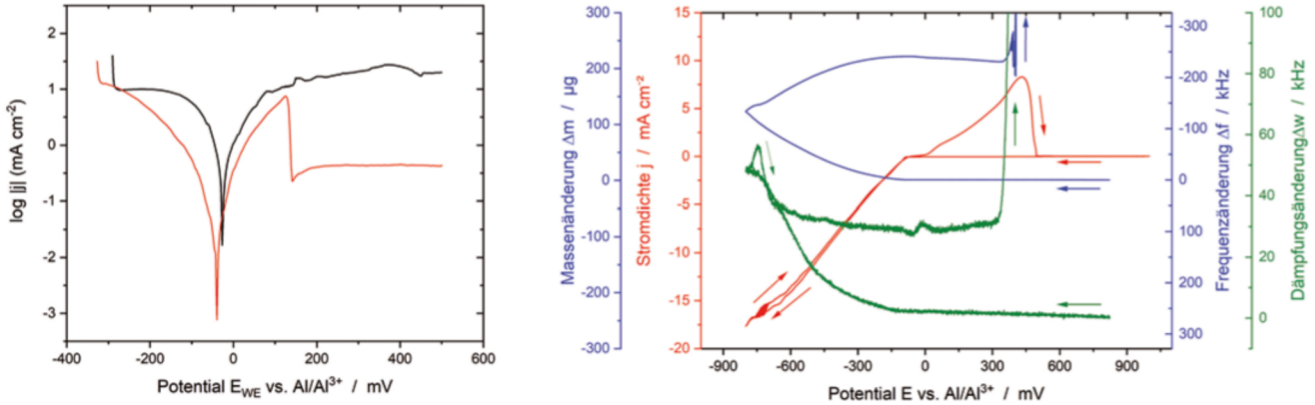

Abb. 2: Potentiodynamische Polarisationskurven einer Aluminiumelektrode in einem 1,5:1 (schwarz) bzw. 2,0:1 (rot) Elektrolyten (Vorschubgeschwindigkeit 0,1 mV/s) (a) und zyklisches Voltammogramm und Änderung von Frequenz, Dämpfung und Masse aus EQCM-Messungen (Vorschubgeschwindigkeit 1 mV/s) in einem 2,0:1-Elektrolyten (b) (die Interpretation der Farbverweise in der Abbildungslegende kann der Webversion dieses Artikels entnommen werden)

dichte bei +150 mV stark abnimmt und ein plateauartiger Bereich für einen 2,0:1-Elektrolyten folgt (*Abb. 2(a), rote Kurve*). Dieser Kurvenverlauf ist charakteristisch für die Passivierung der Oberfläche.

In einem 1,5:1-Elektrolyten (*Abb. 2(a), schwarze Kurve*), in dem die Gleichgewichtskonzentration von Al^{III} deutlich niedriger ist als in einem 2,0:1-Elektrolyten – was zu einer besseren Löslichkeit für weitere Aluminiumionen führt – erfolgt dagegen keine anodische Passivierung.

Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit verschiebt sich das Passivierungspotential in anodische Richtung und die Spitzenstromdichte steigt (*Abb. 2(a)* und *(b)*). Die Abscheidung von Aluminium setzt bei –80 mV ein (*Abb. 2(b)*). Die abgeschiedene Masse nimmt im Potentialbereich von –80 mV bis –800 mV kontinuierlich zu. Die durchschnittliche Steigung der Kurve von Masse m gegen Ladung Q beträgt (84,3 ± 0,1) µg/C, was nahe am theoretischen Wert von 93,2 µg/C für reines Aluminium liegt.

Lesen Sie weiter unter womag-online.de

WOMag-online-Abonnenten steht der gesamte Beitrag zum Download zur Verfügung. Im Weiteren wird detailliert dargelegt, welche Eigenschaften der Elektrolyt aufweist und aus welchen Kenngrößen der durchgeführten Experimente diese abgeleitet werden können. Der Gesamtumfang des Beitrags beträgt etwa 6 Seiten mit 4 Abbildungen und 28 Literaturhinweisen.