

Elektrochemische Abscheidung von
Aluminium und Aluminiumlegierungen
aus ionischen Flüssigkeiten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

von
M.Sc. René Böttcher

Ilmenau, **Januar** 2021

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Herr Univ.–Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c. Andreas Bund

Technische Universität Ilmenau

2. Gutachter: Herr Univ.–Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Endres

Technische Universität Clausthal

3. Gutachter: Herr apl. Prof. Dr.–Ing. habil. Lothar Spieß

Technische Universität Ilmenau

Prüfer im Rahmen des Promotionskolloquiums

Vorsitz: Herr Univ.–Prof. Dr.-Ing. Jens Müller

Technische Universität Ilmenau

die genannten Herren Gutachter, sowie

Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Technische Universität Ilmenau

Herr Dr. rer. nat. Thomas Kups

Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 12. Januar 2021

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Mai 2021

"Umwege erhöhen die Ortskenntnis."

– Unbekannter Autor

Kurzfassung

Die galvanische Abscheidung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten (ILs) hat großes Potential für den Ersatz umweltbedenklicher Cd-Beschichtungen. Aufgrund der Ausbildung der natürlichen Al_2O_3 -Schicht bei Kontakt mit Luftsauerstoff, ist Al nur bedingt für den kathodischen Korrosionsschutz geeignet. Um die Bildung der Oxidschicht einzuschränken, muss Al legiert werden. Trotz intensiver Forschung ist die Al-Abscheidung aus ILs noch nicht gänzlich verstanden. Der Einsatz löslicher Al-Anoden ist weit verbreitet, die anodische Passivierung bei hohen Stromdichten ist aber ein limitierender Faktor, dessen Ursache noch nicht eindeutig geklärt wurde. Die Abscheidung von Al-Legierungen wurde intensiv untersucht, ihre Eignung für den kathodischen Korrosionsschutz unter Umgebungsbedingungen wurde allerdings noch nicht ausreichend thematisiert.

In dieser Arbeit wird die Abscheidung von Al, AlCr, AlZn und AlSn aus Chloraluminat-ILs untersucht. Die Elektrodenkinetik der Al-Auflösung und -Abscheidung sowie die Raten-bestimmenden Schritte wurden mittels zyklischer Voltammetrie (CV), Impedanzspektroskopie und Chronopotentiometrie (CP) untersucht und Reduktions- bzw. Oxidationsmechanismen wurden vorgeschlagen. Mittels linearer Polarisation (LSV), elektrochemischer Quarzmikrowaage (EQCM), CV und CP konnte die Ursache anodischer Passivierung ermittelt werden. Die Wirkungsweise der Vorbehandlung von Stahl mit anodischer Polarisation in der IL wurde untersucht und die Haftungsverbesserung wurde mit der mechanischen Verzahnung der Schicht im Substrat begründet. Die Abscheidung von AlCr, AlZn und AlSn auf Stahl wurde mittels CV, EQCM, REM, EDX und XRD charakterisiert. Ihr Korrosionsverhalten wurde in Hinblick auf den kathodischen Korrosionsschutz mittels LSV, neutralem Salzsprühnebeltest (NSS-Test) und Freibewitterung (EE-Test) untersucht. Al und AlZn bieten hervorragenden Korrosionsschutz im NSS-Test. AlCr und AlSn versagen binnen weniger Tage. Im Gegensatz zu den anderen Beschichtungen, verzögert AlZn im EE-Test die Bildung von Rotrost für mehr als ein Jahr, was es zu einer vielversprechenden Alternative zu Cd macht. Die Komplexbildung der Metallionen in den Elektrolyten wurde mittels RAMAN-Spektroskopie und DFT aufgeklärt. Es wurde gezeigt, dass sich Komplexe der Struktur $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Sn}$) bilden.

Abstract

The electrodeposition of Al from ionic liquids (ILs) has great potential for the replacement of environmentally harmful Cd coatings. However, due to the natural Al_2O_3 layer that forms on contact with atmospheric oxygen, Al is not suitable for cathodic corrosion protection. Alloying is necessary to impede the formation of the oxide layer. Despite intensive research, the deposition mechanism of Al from ILs is not yet fully understood. Although soluble Al anodes are widely used, anodic passivation at high current densities is still a limitation, the cause of which has not yet been clarified. The deposition of Al alloys has also been intensively investigated, but their suitability for cathodic corrosion protection under ambient conditions has not yet been sufficiently addressed.

Therefore, this work investigates the deposition of Al, AlCr, AlZn and AlSn from AlCl_3 /1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-ILs. The electrode kinetics of Al dissolution and deposition are investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy and chronopotentiometry (CP). The electrode kinetic parameters and rate-determining steps are deduced. Based on data from linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), CV and CP, anodic passivation was attributed to the solidification of the electrolyte due to supersaturation. The pretreatment of steel in the IL is investigated. The adhesion improves due to the cleaning and roughening of the surface. The deposition of AlCr, AlZn and AlSn on steel is characterized by CV, EQCM, SEM, EDX and XRD. The corrosion behavior of the coatings is investigated by LSV, neutral salt spray test (NSS test) and environmental exposure (EE). Al and AlZn provide excellent corrosion protection in the NSS test. AlCr and AlSn fail within a short time. AlZn significantly delays the formation of red rust in the EE test for more than a year, in contrast to the other coatings, which makes it a promising alternative to Cd. The complexation of the metal ions in the electrolytes is elucidated by RAMAN spectroscopy and DFT. It was shown that complexes $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ (Me = Zn, Sn) are formed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Abkürzungsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
1 Motivation und Zielstellung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 Elektrochemische Abscheidung von Aluminium	5
2.1.1 Hochtemperatursalzschnmelzen	5
2.1.2 Organische Lösungsmittel	6
2.1.3 Tiefeutektische Lösungsmittel und Dimethylsulfon	7
2.1.4 Ionische Flüssigkeiten	8
2.2 Elektrochemische Grundlagen	10
2.2.1 Strom- und potentialkontrollierte Sprungexperimente	10
2.2.2 Überspannungen in elektrochemischen Systemen	13
2.2.3 Das Konzept des Raten-bestimmenden Schrittes	14
2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	15
2.2.5 Die elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage	17
3 Experimentelle Durchführung	21
3.1 Elektroden	21
3.2 Elektrolyte	22
3.3 Verwendete Methoden	23
3.4 Legierungsabscheidung und Korrosionsmessungen	25
4 Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Elektrolytcharakterisierung	27
4.1.1 Dichte und Konzentration	27
4.1.2 Elektrische Leitfähigkeit	28
4.1.3 Massentransport	30
4.1.4 Zwischenfazit	39

4.2	Galvanische Abscheidung und Auflösung von Aluminium	40
4.2.1	Elektrodenkinetik	40
4.2.2	Löslichkeitsverhalten von Aluminiumanoden	52
4.2.3	Vorbehandlung von Stahl	60
4.2.4	Zwischenfazit	64
4.3	Galvanische Abscheidung von Aluminiumlegierungen	66
4.3.1	Komplexierung in Legierungselektrolyten	66
4.3.2	Abscheidung von Aluminium–Chrom–Legierungen	74
4.3.3	Abscheidung von Aluminium–Zink–Legierungen	79
4.3.4	Abscheidung von Aluminium–Zinn–Legierungen	84
4.3.5	Korrosionsverhalten der Aluminium–Legierungen	89
4.3.6	Zwischenfazit	94
5	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis	I
	Anhang	XXIII
A.1	Materialien, Chemikalien und Geräte	XXIII
A.2	Zusatz zu theoretischen Grundlagen	XXX
A.3	Zusatz zur Ergebnisdiskussion	XXXV
	Abbildungsverzeichnis	XLIII
	Tabellenverzeichnis	XLIX
	Danksagung	LI
	Publikationsliste	LIII

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AE	Arbeitselektrode
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atom Force Microscopy)
AP	Anodische Polarisation
au	willkürliche Einheit (engl. Arbitray Unit)
[BMP]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[BP]	N-(n-butyl)pyridinium
CPE	Konstantphasenelement (engl. Constant Phase Element)
CV	Zyklische Voltammetrie (engl. Cyclic Voltammetry)
DES	Tiefeutektische Lösungsmittel (engl. Deep Eutectic Solvents)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. Density Functional Theory)
[DMEPA]	Dimethylethylphenylammonium
DMSO ₂	Dimethylsulfon
ECTFE	Ethylenchlorotrifluorethylen (Halar [®])
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. Electron Backscattering Diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-Ray spectroscopy)
EE	Freibewitterung (engl. Environmental Exposure)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
[EMIm]	1-Ethyl-3methylimidazolium
EQCM	Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (engl. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
engl.	englisch
FWHM	Halbwertsbreite (engl. Full Width Half Maximum)
GE	Gegenelektrode
Gl.	Gleichung
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. Highest Occupied Molecular Orbital)
HTMS	Hochtemperatursalzschnmelzen (engl. High Temperature Molten Salts)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. Ionic Liquid)

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Fortsetzung.

Abkürzung	Bedeutung
IMN	Institut für Mikro- und Nanotechnologie
LSV	Potentiodynamische Voltammetrie (engl. Linear Sweep Voltammetry)
Me	Ein Metall (Me = Cr, Zn, Sn)
NSS	Neutraler Salzsprühnebeltest (engl. Neutral Salt Spray Test)
OCP	Leerlaufpotential (engl. Open Circuit Potential)
Ox	Oxidierter Spezies
PCM	engl. Polarizable Continuum Model
PDF	engl. Powder Diffraction Files
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas [®])
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVC-R	Polyvinylchlorid-Lack (in dieser Arbeit Enplate Stop-Off Nr. 1)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RDS	Ratenbestimmender Schritt (engl. Rate Determining Step)
RE	Referenzelektrode
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REAL	Room Temperature Electroplated Aluminum
Red	Reduzierte Spezies
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCF	Self-Consistent Field
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode (engl. Standard Hydrogen Electrode)
SIGAL	Siemens Galvano-Aluminium
SMD	Solvation Model based on Density
SVHC	Substances of Very High Concern
Tab.	Tabelle
[TFSI]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
THF	Tetrahydrofuran
[TMPA]	Trimethylphenylammonium
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
A	Fläche
a	(Vibrations-) Aktivität (RAMAN)
a_1, a_2, a_3	Fit-Parameter für $\rho_{IL}(x(\text{AlCl}_3))$
A_{RR}	Rotrostbedeckung
B_r	Verhältnis der Ionenradien
B_{η_d}	Verhältnis der Elektrolytviskositäten
b	Reziproke TAFEL-Steigung
Δb	Fehler der TAFEL-Näherung bzgl. b
b_a	Anodische reziproke TAFEL-Steigung
b_c	Kathodische reziproke TAFEL-Steigung
C_{DL}	Doppelschichtkapazität
$C_{DL,eq}$	Äquivalente Doppelschichtkapazität
c	Konzentration
c_{crit}	Kritische Konzentration
$c_{Ox}(0, t)$	Oberflächenkonzentration von Ox zum Zeitpunkt t
c^*	Bulkkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_{abs}	Absoluter Diffusionskoeffizient (STOKES-EINSTEIN)
D_{rel}	Relativer Diffusionskoeffizient (STOKES-EINSTEIN)
D_0	Präexponentieller Term des Diffusionskoeffizienten (ARRHENIUS)
d	(Schicht-) Dicke, Durchmesser
E	Potential
E_A	Aktivierungsenergie (ARRHENIUS)
E_{Corr}	Korrosionspotential
E_h	Hartree-Energie
E_{OCP}	Leerlaufpotential
$E_{P,a}$	Anodisches Peakpotential (CV)
$E_{P,c}$	Kathodisches Peakpotential (CV)
ΔE_P	Peakseparation (CV)
e	Elementarladung
F	FARADAY-Konstante ($96\,485,332 \text{ A s mol}^{-1}$)
f	Frequenz

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Fortsetzung.

Symbol	Bedeutung
f_N	Nullphasenfrequenz (EIS)
f_0	Frequenz eines unbeladenen Quarzes (EQCM)
Δf	Frequenzänderung (EQCM)
ΔG	Freie Enthalpie
ΔG_F	Freie Bildungsenthalpie
ΔG_R	Freie Reaktionsenthalpie
ΔG_S	Freie Solvatationsenthalpie
ΔH	Enthalpie
ΔH_F	Bildungsenthalpie
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{R,corr}$	Korrigierte Reaktionsenthalpie
ΔH_S	Solvatationsenthalpie
$\Delta H_{S,ad}$	Solvatationsenthalpie adsorbierter Spezies
$\Delta H_{S,corr}$	Korrigierte Solvatationsenthalpie
$\Delta H_{S,sol}$	Solvatationsenthalpie solvatisierter Spezies
Ha	Hartree (1 Ha = 27,2 eV = 628 kcal mol ⁻¹)
h	Höhe
I	Intensität
I_N	Normierte Intensität
i	Imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)
j	Stromdichte
j_a	Anodische Stromdichte
j_c	Kathodische Stromdichte
j_{crit}	Kritische Stromdichte
$j_{P,a}$	Anodische Peakstromdichte
$j_{P,c}$	Kathodische Peakstromdichte
j_0	Austauschstromdichte
$j_{0,a}$	Austauschstromdichte, basierend auf anodischer Tafel-Gerade
$j_{0,c}$	Austauschstromdichte, basierend auf kathodischer Tafel-Gerade
Δj	Fehler der TAFEL-Näherung bzgl. j
$\Delta \lg j $	Fehler der TAFEL-Näherung bzgl. $\lg j $
K	Zellkonstante (Leitfähigkeit)
k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
k_f	Geschwindigkeitskonstante einer Hinreaktion
k_b	Geschwindigkeitskonstante einer Rückreaktion
L	Induktivität

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Fortsetzung.

Symbol	Bedeutung
L_{EL}	Induktivität elektrischer Leitungen
M	Molmasse
M_{app}	Scheinbare Molmasse
m	Masse
m_{IL}	Masse der IL
Δm	Massenänderung
N_A	AVOGADRO-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
n	Stoffmenge
Q	Ladung
Q_a	Anodische Ladung
Q_c	Kathodische Ladung
Q_0	Modellparameter eines CPE (EIS)
ΔQ	Übertragene Ladungsmenge
R	Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_a	Mittlere Rautiefe
R_{CT}	Durchtrittswiderstand
$R_{CT,eq}$	Äquivalenter Durchtrittswiderstand
R_{EL}	Widerstand elektrischer Leitungen
R_{Ers}	Ersatzwiderstand
R_K^2	Korrelationskoeffizient
R_q	Quadratischer Mittelwert der Rauheit
R_z	Mittenrauwert
R_Ω	OHM'scher (Elektrolyt-) Widerstand
p, q	Ganzzahlige Laufvariablen
r	Anzahl während des RDS übertragener Elektronen
r_I	Ionenradius
s	Strecke, Abstand
T	Temperatur
T_M	Schmelztemperatur
ΔS	Entropieänderung
t	Zeit
t_E	Expositionszeit (EE-Test)
t_{RR}	Zeit bis Rotrostbildung
V	Volumen
ΔV	Volumenänderung
V_{IL}	Volumen der IL

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Fortsetzung.

Symbol	Bedeutung
V_{Max}	Maximalvolumen
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit (CV, LSV)
w	Massenanteil
Y	Elektrische Admittanz
x	Stoffmengenanteil
x_{An}	Anionenanteil
x_{crit}	Kritischer Stoffmengenanteil
Δx	Differenz im Stoffmengenanteil
Z	Elektrische Impedanz
Z_W	WARBURG-Impedanz
Z_{CPE}	Impedanz eines CPE
z	Anzahl übertragener Elektronen
z_{app}	Scheinbare Anzahl übertragener Elektronen
α	Transferkoeffizient
α_a	Anodischer Transferkoeffizient
α_c	Kathodischer Transferkoeffizient
α_0	Modellparameter eines CPE (EIS)
β	Symmetrie- oder Tafel-Faktor
β_a	Anodischer Symmetrie-Faktor
β_c	Kathodischer Symmetrie-Faktor
γ_f	Anzahl nach dem RDS übertragener Elektronen
γ_p	Anzahl vor dem RDS übertragener Elektronen
δ	Gleitreibungskoeffizient (SUTHERLAND)
η	Überspannung
η_C	Konzentrationsüberspannung
η_{Coul}	COULOMB'scher Wirkungsgrad
η_{CT}	Durchtrittsüberspannung
η_d	Dynamische Viskosität
$\eta_{d,L}$	Dynamische Viskosität einer Flüssigkeit
$\eta_{d,IL}$	Dynamische Viskosität einer ionischen Flüssigkeit
η_K	Kristallisationsüberspannung
η_Ω	OHM'scher Spannungsabfall
Θ	SUTHERLAND-Faktor
2θ	Beugungswinkel (XRD)
κ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit
κ_0	Präexponentieller Term der spez. elektrischen Leitfähigkeit (ARRHENIUS)

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Fortsetzung.

Symbol	Bedeutung
λ	Wellenlänge
μ_Q	Scherm modul von Quarz ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$)
ν	Stöchiometriefaktor des RDS
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (RAMAN-Spektroskopie)
ρ	Massendichte
ρ_{IL}	Massendichte der ionischen Flüssigkeit
ρ_L	Massendichte einer Flüssigkeit
ρ_Q	Massendichte von Quarz ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$)
σ	Modellparameter für WARBURG-Element (EIS)
τ_C	Transitionszeit bis zur Erniedrigung der Konzentration um 10 %
τ_{crit}	Kritische Transitionszeit
τ_{DL}	Zeitkonstante der Doppelschichtaufladung
τ_S	Transitionszeit bis zur Elektrolytverarmung
φ	Phasenwinkel
ω	Dämpfung eines Quarzes (EQCM)
ω_0	Dämpfung eines unbeladenen Quarzes (EQCM)
$\Delta\omega$	Dämpfungsänderung eines Quarzes (EQCM)

1 Motivation und Zielstellung

Die atmosphärische Korrosion metallischer Strukturen verursachte im Jahr 2017 weltweit geschätzte Kosten von ca. 1,4 Billionen Euro (10^{12} EUR) und damit etwa 3,8 % des globalen Bruttosozialprodukts [1]. Diese enorme Summe verdeutlicht die Notwendigkeit effizienter Korrosionsschutzmaßnahmen und deren stetiger Weiterentwicklung, sowohl aus wirtschaftlicher als auch sozialer Sicht. Korrosion kann bis zum vollständigen Versagen des Materials führen, was nicht nur hohe Kosten durch Unterbrechung industrieller Abläufe nach sich zieht, sondern auch eine Gefahr für Mensch und Umwelt bedeutet. Ihre Vermeidung spielt auch eine wichtige Rolle für den Umweltschutz, z. B. durch Verringerung des CO₂-Ausstoßes, aufgrund höherer Lebensdauer und der effektiven sowie effizienten Nutzung von Ressourcen [2].

Um dem großen Bedarf an Materialien mit hochspezialisierten Eigenschaften und höchster Belastbarkeit nachkommen zu können, werden in allen Bereichen der Ingenieurwissenschaften stetig neue Werkstoffe entwickelt. Diese sind in der Lage enormen technischen Ansprüchen (Festigkeit, Verschleiß etc.) gerecht zu werden, weisen allerdings oft eine geringe Korrosionsbeständigkeit auf. Eine etablierte Korrosionsschutzstrategie stellt die Beschichtung mit metallischen (z. B. Zink) und nicht-metallischen (z. B. Lacke, Emaille) Überzügen mittels physikalischer, chemischer und elektrochemischer Methoden dar [3, 4]. Die Schicht kann eine passive oder aktive Rolle übernehmen und somit den jeweiligen Anforderungen entsprechend angepasst werden. Insbesondere der kathodische bzw. opferanodische Korrosionsschutz von Stahl hat aufgrund der vielseitigen Einsatzbereiche dieses Werkstoffs, wie dem Bauwesen, der Automobil- sowie Luft- und Raumfahrtindustrie, eine enorme Bedeutung [3]. In diesem Zusammenhang sind vor allem die klassischen Beschichtungen aus Zink und Cadmium [3], aber auch moderne Legierungen, wie Zink-Nickel [5–7] zu nennen. Die galvanische Abscheidung dieser Materialien bringt eine Reihe von Vorteilen mit sich, z. B. die Möglichkeit, komplexe Bauteile durch die Wahl geeigneter Prozessparameter (Stromdichte, Potential, Temperatur) mit definierten Beschichtungen (Dicke, Zusammensetzung, Eigenschaften) zu versehen und stellt eine wichtige Schlüsseltechnologie dar.

Im Rahmen der Anstrengungen der Europäischen Union bzgl. des Umweltschutzes und speziell im Zusammenhang mit der sogenannten REACH-Verordnung [8], steigt die Nachfrage nach geeigneten Ersatzstoffen für besonders besorgniserregende Stoffe (engl. **S**ubstances of **v**ery **h**igh **c**oncern, SVHC), wie Chrom(VI) und Cadmium [9–11]. Es wird bereits seit langem nach einem 1:1-Ersatz für Cadmium gesucht. Besonders Aluminium gilt als eine vielversprechende Alternative [9–11], wobei die Selbstpassivierung die Schutzwirkung limitiert. Neben einem vergleichbaren Korrosionspotential, bietet es

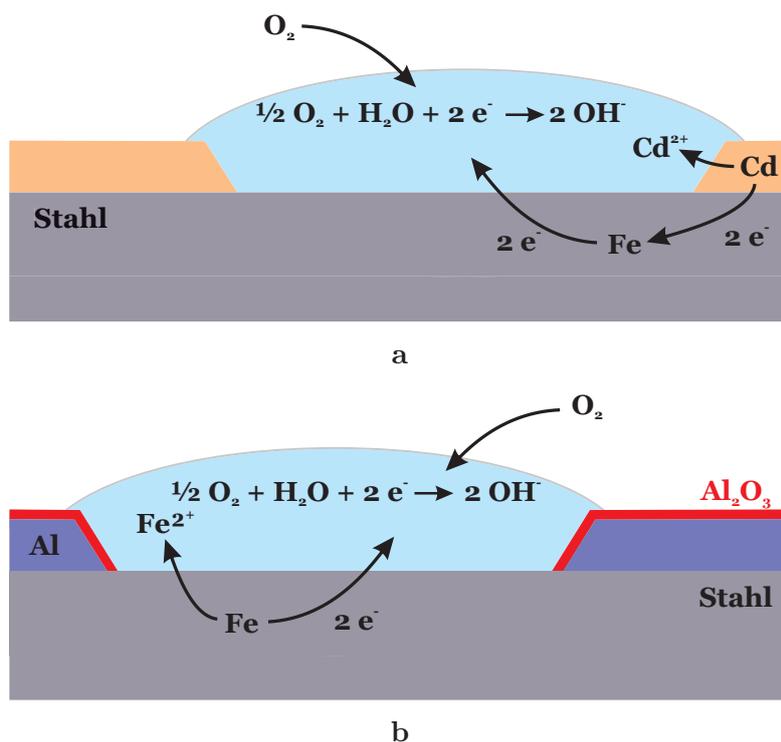


Abb. 1.1: Ablaufende Korrosionsprozesse bei beschädigten (a) Cadmium- und (b) Aluminiumbeschichtungen, am Beispiel der Sauerstoffkorrosion.

weitere Vorteile durch seine gute Umweltverträglichkeit und Verfügbarkeit, eine geringe Dichte, sehr guter Recyclingfähigkeit [12] und einen 3,5- bzw. 6-fach höheren spezifischen Strominhalt^a im Vergleich zu Zink und Cadmium [13, 15]. Die sich beim Kontakt mit Luftsauerstoff bildende ca. 10 nm dicke, kompakte Oxidschicht schützt das Aluminium sowie das darunterliegende Material effektiv vor Korrosion [16]. Jedoch ist der Einsatz von Aluminium als dauerhaft opferanodisch wirksame Beschichtung wegen dieser Oxidschicht nicht möglich [13, 14]. Im Gegensatz zu Cadmium, welches keine stabilen, isolierenden Deckschichten ausbildet (Abb. 1.1a), unterbricht die Al_2O_3 -Schicht den lokalen Stromkreis (Abb. 1.1b), welcher zum Ladungsausgleich während des kathodischen Schutzes notwendig ist. Bei Beschädigung der Aluminiumbeschichtung ist die Korrosion des Grundmaterials, bis hin zu erheblichen Korrosionsschäden und dem Bauteilversagen, die Folge. Um die Ausbildung der dichten Oxidschicht zu unterbinden und das Material dauerhaft aktiv zu halten, können andere Elemente (z. B. Zink oder Zinn) zulegiert werden. Allerdings führt das zur Steigerung der Eigenkorrosion, wie sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit bestätigt und weshalb weitere Elemente (z. B. Mangan) hinzulegiert werden, welche die Korrosionsbeständigkeit der Legierung verbessern [13, 14, 16].

^aDer spezifische Strominhalt beschreibt die Ladungsmenge, die einem Material bei dessen Oxidation entnommen werden kann [13–15]. Zn: 820 A h kg^{-1} ; Cd: 479 A h kg^{-1} ; Al: 2982 A h kg^{-1} [15]

Aluminium lässt sich aufgrund seines sehr negativen elektrochemischen Standardpotentials ($-1,66\text{ V}$ vs. SHE [17]) nicht aus wässrigen Elektrolyten abscheiden. Dies gilt folglich auch für die Abscheidung von Aluminiumlegierungen. Daher wurden in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Elektrolytsysteme auf nicht-wässriger Basis erforscht, von denen aber nur wenige zum industriellen Einsatz kamen (Kap. 2.1) [18]. Ionische Flüssigkeiten (engl. **Ionic Liquids**, ILs) stellen aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften aussichtsreiche Systeme zur galvanischen Abscheidung von Aluminium und seiner Legierungen dar (Kap. 2.1.4) [19]. Ein vergleichsweise hoher Preis der Chemikalien, bedingt durch deren aufwändige Synthese, ist jedoch ein Faktor, der die Übertragung IL-basierter Prozesse auf industrielle Maßstäbe bisher gebremst hat. Die Forschung im Bereich der Herstellung und Anwendung von ILs führt allerdings zu kontinuierlich sinkenden Preisen, weshalb eine wirtschaftliche Anwendung zunehmend interessanter wird.

Für eine erfolgreiche technische Anwendung ist es von grundlegender Bedeutung, die galvanische Beschichtung in ILs zu verstehen, um darauf aufbauend stabile Prozesse entwickeln zu können. Während die Abscheidung von Aluminium und seinen Legierungen aus ILs bereits intensiv untersucht wurde, ist der Mechanismus der Aluminiumreduktion und -oxidation noch nicht gänzlich verstanden. Darüber hinaus trägt der Einsatz löslicher Aluminiumanoden enorm zur Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses bei, indem ein kontinuierlicher Prozess unter Vermeidung anodischer Zersetzung des kostenintensiven Elektrolyten geschaffen wird. Dabei kann jedoch, insbesondere bei Chloroaluminat-ILs, anodische Passivierung auftreten, deren Ursache bereits thematisiert wurde [20–22], aber noch nicht ausreichend geklärt werden konnte. Die Abscheidung aus ILs wurde für eine Vielzahl verschiedener Metalle und Legierungen erfolgreich durchgeführt. Hierzu zählen solche, die über wässrige Elektrolyte zugänglich sind (z. B. Zn, Cu, Cr, Pd, Ag, Pt), aber auch reaktive Metalle (z. B. Li, Na, Ta, Nb, Al), welche aufgrund der Wasserstoffbildung nur aus aprotischen Medien abgeschieden werden können [19]. Trotz intensiver Forschung im Bereich der Abscheidung von Aluminium und seiner Legierungen aus ILs, ist jedoch ein bisher vernachlässigter Aspekt die gezielte Untersuchung der kathodischen Schutzwirkung von Aluminium und Aluminiumlegierungen. Ihre Korrosionsschutzwirkung wurde bisher nur auf Basis von Schnelltests, wie dem neutralen Salzsprühnebentest, und primär für reines Aluminium diskutiert [23–25]. Diese Tests können vergleichsweise milde atmosphärische Bedingungen zur Einschätzung der dauerhaften kathodischen Schutzwirkung einer Beschichtung nicht adäquat wiedergeben. Daher ist die Verwendung anderer Methoden, die realistischere Umweltbedingungen wiedergeben, notwendig. Die Vorbehandlung technisch relevanter Substrate, wie Stahl, wurde im Zuge der Abscheidung aus ILs bereits thematisiert [19, 26–28]. Um Feuchtigkeit aus dem Prozess auszuschließen, kommt oft die anodische Polarisation des Substrats zum Einsatz [29]. Ihre Wirkungsweise ist jedoch bisher kaum untersucht worden und unterscheidet sich je nach Substrat und Elektrolyt.

Für die vorliegende Arbeit lassen sich damit die folgenden Forschungsfragen formulieren:

1. Wie lässt sich die Kinetik der Aluminiumabscheidung- und Auflösung beschreiben und was sind die Raten-bestimmenden Schritte?
2. Was ist die Ursache der Passivierung von Aluminiumanoden in ILs bei hohen Stromdichten und welche Maßnahmen können zu ihrer Vermeidung ergriffen werden?
3. Wie wirkt die anodische Polarisierung zur Vorbehandlung von Stahl auf das Substrat und auf was ist die Steigerung der Haftung zurückzuführen?
4. Inwieweit sind galvanische Aluminiumlegierungen aus ILs, im Vergleich zu reinem Aluminium, in der Lage, einen wirksamen kathodischen Korrosionsschutz unter atmosphärischen Bedingungen zu gewährleisten?

Mit der Beantwortung dieser Fragestellungen leistet diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der galvanischen Abscheidung von Aluminium (Kap. 4.2) und Aluminiumlegierungen (Kap. 4.3) aus ILs. Das trägt zum Ersatz umweltbedenklicher Stoffe (z. B. Cadmium) durch leistungsfähige, umweltfreundliche Beschichtungen auf Basis von Aluminium bei.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Elektrochemische Abscheidung von Aluminium

Zur Beschichtung von Oberflächen mit Aluminium werden physikalische Verfahren, wie das thermische Spritzen, die Feuerbeschichtung, das Auftragsschweißen sowie die physikalische Dampfphasenabscheidung, z. B. das Magnetronspütern oder die Ionendampfabscheidung, in vielen industriellen Bereichen eingesetzt [30]. Sie sind allerdings vergleichsweise kostenintensiv und technisch anspruchsvoll, da sie meist auf Vakuumtechnik oder hohe Temperaturen angewiesen sind [23]. Darüber hinaus ist die mit vertretbarem Aufwand erreichbare Schichtdicke entweder sehr gering (nm bis wenige μm bei Vakuumtechnologien [31, 32]) oder hoch (einige $10\ \mu\text{m}$ bei Hot Dip Coating [33, 34]).

Elektrochemische Verfahren sind bzgl. der nötigen Anlagentechnik weniger aufwändig und können bei Raumtemperatur betrieben werden. Die Schichteigenschaften (Dicke, Morphologie, Zusammensetzung) können über die Prozessparameter (Stromdichte, Potential, Temperatur, Gleich- oder Pulsstromregime) und die Elektrolytzusammensetzung (Konzentrationen, Additive) gezielt eingestellt werden.

Im Wesentlichen werden Elektrolyte zur galvanischen Abscheidung von Aluminium unterschieden in die folgenden Gruppen:

- Hochtemperatursalzschnmelzen (engl. **H**igh **T**emperature **M**olten **S**alts, HTMS) [35]
- organische Lösungsmittel [18, 30, 36, 37]
- tiefeutektische Lösungsmittel (engl. **D**eep **E**utectic **S**olvent, DES) [38, 39]
- Dimethylsulfon (DMSO_2) [18, 37, 40, 41]
- ionische Flüssigkeiten [19, 42]

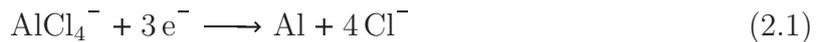
2.1.1 Hochtemperatursalzschnmelzen

Die Herstellung von Primäraluminium findet nach dem HALL–HÉROULT–Prozess [35] statt und beruht auf der Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid (Al_2O_3). Dieses wird zuvor nach dem BAYER–Verfahren aus Bauxit gewonnen. Die Schmelztemperatur wird durch Zugabe von Kryolith ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) von $2000\ \text{°C}$ auf unter $1000\ \text{°C}$ abgesenkt. Das so gewonnene hochreine Metall ($> 99\ \%$) ist flüssig, weshalb die galvanische Erzeugung von Aluminiumbeschichtungen auf diese Weise nicht möglich ist. Nach seiner Erstarrung wird das Aluminium weiterverarbeitet und z. B. zur Herstellung von wasserfreiem AlCl_3

genutzt ($2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{AlCl}_3$), welches als Edukt der meisten elektrochemischen Verfahren zur Aluminiumabscheidung genutzt wird. Der HALL–HÉROULT–Prozess ist äußerst energieaufwändig (211 MJ kg^{-1} [43]), weshalb er vornehmlich an Standorten umgesetzt wird, an denen günstige Energiequellen zur Verfügung stehen [19, 35, 44]. Das Recycling von Aluminium hingegen benötigt nur einen Bruchteil dieser Energie und macht heutzutage einen Großteil der Produktion von (Sekundär-) Aluminium aus [45], weshalb der Werkstoff als umweltfreundlich gilt.

Zur galvanischen Erzeugung von Aluminiumbeschichtungen in HTMS werden Gemische von AlCl_3 mit Alkali- und Erdalkalichloriden eingesetzt [18, 46]. Diese weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei guter Stabilität und geringen Kosten auf [47]. Die typische Arbeitstemperatur vieler solcher Gemische liegt im Bereich von 450 °C bis 1025 °C [18]. Für Gemische aus AlCl_3 und NaCl (molares Verhältnis 2:1) sinkt sie jedoch aufgrund von eutektischem Verhalten auf ca. 110 °C [48] und für komplexere Mischungen, z. B. LiAlCl_4 – NaAlCl_4 – NaAlBr_4 – KAlCl_4 (molares Verhältnis 3:2:3:2), auf ca. 90 °C ab [49].

Die Aluminiumabscheidung erfolgt durch Reduktion von AlCl_4^- (Gl. 2.1) [48, 49].



Auch die Abscheidung von Aluminiumlegierungen aus HTMS ist möglich [50, 51]. Die notwendigen Temperaturen liegen i. d. R. oberhalb von 150 °C [18, 50], was eine Limitierung hinsichtlich temperaturempfindlicher Substrate darstellt.

2.1.2 Organische Lösungsmittel

Die einzigen Elektrolyte, auf deren Basis Prozesse zur Abscheidung von Aluminium in ein industrielles Umfeld übertragen wurden, basieren auf organischen Lösungsmitteln.

Aufbauend auf den Arbeiten von ZIEGLER und LEHMKUHL [30, 36] wurde der auf Toluol und metallorganischen Verbindungen (z. B. $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^b$) basierende SIGAL–Prozess (Siemens Galvano–Aluminium) [52, 53] entwickelt, bei dem Aluminium durch Reduktion metallorganischer Komplexe abgeschieden wird (Gl. 2.2 und 2.3) [18, 36, 37].



Hierbei stellt R eine organische Gruppe, z. B. CH_3CH_2^- , dar.

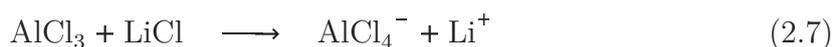
^bZIEGLER und LEHMKUHL [36] gingen davon aus, dass es zur folgenden Dissoziation kommt: $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5^-$

Der Prozess zeichnet sich durch hohe Stromausbeuten von etwa 100 %, eine gute Elektrolytstabilität und qualitativ hochwertige Schichten aus. Eine Abscheidung von Aluminiumlegierungen wurde kaum berichtet [54].

Der auf Ethern (z. B. **Tetrahydrofuran**, THF) basierende REAL-Prozess (engl. **R**oom **T**emperature **E**lectroplated **A**luminum) ermöglicht die Reduktion von Aluminium aus einer Lösung von AlCl_3 und LiAlH_4 [55, 56]. Eine komplexe Folge mehrerer Reaktionen (Gl. 2.4 bis 2.6) stellt die Grundlage des Prozesses dar und bewirkt eine sehr gute Leitfähigkeit des Elektrolyten [15, 57].



Die Abscheidung von metallischem Aluminium erfolgt durch Bildung und anschließende Reduktion von AlCl_4^- gemäß Gl. 2.7 und 2.8 [15, 58].



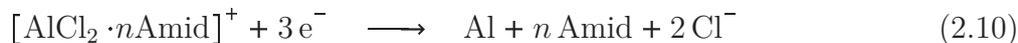
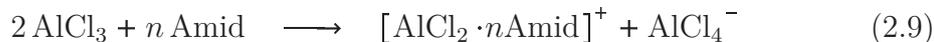
Der Elektrolyt weist eine elektrische Leitfähigkeit von ca. 5 mS cm^{-1} bis 10 mS cm^{-1} auf [57] und es können Stromausbeuten von ca. 100 %, sowie Schichten hoher Reinheit erzielt werden [37]. Da jedoch die Zugabe anderer Metallsalze das Gleichgewicht der im Elektrolyten ablaufenden Reaktionen (Gl. 2.4 bis 2.6) stört, ist eine Legierungsabscheidung nur sehr begrenzt umsetzbar [37].

Die jeweiligen Lösungsmittel beider Verfahren, sowie die im SIGAL-Prozess verwendeten metallorganischen Komplexe, sind flüchtig und hochentzündlich, was die Prozesse aufwändig und kostspielig gestaltet. Mehrfach kam es in der Vergangenheit zu Unfällen in industriellen Anlagen, bei denen Schäden in Millionenhöhe entstanden. Menschen kamen dabei zu Schaden und es erfolgten Werksschließungen [59]. Dies weckte Interesse an sicheren Prozessen zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium [53].

2.1.3 Tiefeutektische Lösungsmittel und Dimethylsulfon

Eine den ILs ähnliche und ihnen daher oft untergeordnete Elektrolytgruppe, sind die DES [19, 60–63]. Durch Mischen von quaternären Ammoniumsalzen mit Amidien, Glycolen oder Carbonsäuren wird eine eutektische Erniedrigung der Schmelztemperatur bewirkt [19, 63]. Beispiele für eingesetzte DES zur Aluminiumabscheidung sind Gemische aus AlCl_3 mit Acetamid [38] oder Harnstoff [63, 64].

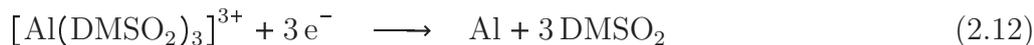
Die Aluminiumreduktion erfolgt aus einem Komplex aus AlCl_3 und einem Amid (Gl. 2.9 und 2.10) [38, 63–65].



Diese Elektrolyte sind relativ unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und sind unkompliziert in ihrer Herstellung. Nachteilig sind die vergleichsweise hohen Viskositäten (größer 40 mPa.s) sowie eine geringe elektrische Leitfähigkeit (wenige mS cm^{-1}) [19, 38, 62, 63, 65].

DMSO_2 ist ein toxikologisch unbedenklicher, günstiger Stoff. Er weist eine gute Löslichkeit für einige Metallsalze auf und bildet mit diesen bereits bei Temperaturen ab ca. 100 °C Schmelzen, welche eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen [37].

Die Reduktion von Aluminium erfolgt über die Bildung von Komplexen zwischen AlCl_3 und DMSO_2 (Gl. 2.11 und 2.12) [37, 40], ähnlich den DES.



Die abgeschiedenen Schichten zeichnen sich durch einen hohen Glanz und gute Haftung aus [40, 41], weisen aber aufgrund von Zersetzungsprodukten des DMSO_2 einen hohen Sulfidanteil auf, der vor allem in oberflächennahen Passivschichten zu finden ist [18].

Während die Aluminiumabscheidung in DES [38, 63, 66] und DMSO_2 [37, 40, 41] bereits untersucht wurde, wurde die Abscheidung von Aluminiumlegierungen bisher noch nicht eingehend betrachtet [63, 66].

2.1.4 Ionische Flüssigkeiten

Aufgrund einer Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften, wie niedrige Schmelztemperaturen, eine hohe (elektro-) chemische und thermische Stabilität (Potentialfenster bis zu 6 V [67]), gute elektrische Leitfähigkeit (einige 10 mS cm^{-1}), niedrige Viskosität (einige 10 mPa.s) und Löslichkeit für eine Vielzahl von Metallsalzen, nahm das Interesse an ILs stetig zu [19, 68, 69]. ILs weisen zudem einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf, was der Entstehung giftiger und entflammbarer Dämpfe entgegenwirkt [70–72].

ILs bestehen aus schwach koordinierten Kationen und Anionen [19]. In der Regel weist mindestens eines dieser beiden einen organischen, aber in jedem Fall asymmetrischen Aufbau auf und besitzt eine delokalisierte Ladung. Das führt dazu, dass die Gitterenergie herabgesetzt wird und sich für Salze ungewöhnlich niedrige Schmelztemperaturen ergeben [19, 73, 74]. ILs werden typischerweise als Salzschnmelzen definiert, die bei unter 100 °C flüssig sind [19, 42, 75–77]. Das Eigenschaftsprofil einer IL ist abhängig von den enthaltenen

Ionen und kann über diese beeinflusst werden [74, 78, 79]. Daraus ergibt sich hohes Anwendungspotential [74, 80].

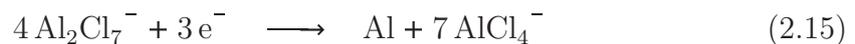
Typischerweise werden ILs in drei Generationen eingeteilt [19, 81, 82]:

1. Organische Kationen (z. B. 1-Ethyl-3-methylimidazolium, [EMIm]⁺) mit diskreten Anionen (F⁻, Cl⁻, Br⁻), welche Eutektika mit z. B. AlCl₃ bilden
2. Organische Kationen mit komplexeren anorganischen Anionen (BF₄⁻, PF₆⁻)
3. Organische Kationen mit organische Anionen (z. B. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, [TFSI]⁻)

Die Definition und Kategorisierung von ILs sowie ihnen ähnlichen Stoffen wird weiterhin kontrovers diskutiert. Das beinhaltet auch die Unterteilung in weitere Generationen und wiederum deren Unterteilung [19].

Insbesondere ILs der ersten Generation sind stark hygroskopisch, was mit dem Austausch der diskreten durch komplexere Anionen abnimmt [81]. ILs auf Basis von AlCl₃/[EMIm]Cl zeichnen sich durch eine hohe Löslichkeit für viele Metallsalze (einige 0,01 mol l⁻¹ bis 0,1 mol l⁻¹), eine relativ niedrige Viskosität (ca. 5 mPa s bis 15 mPa s) und gute elektrische Leitfähigkeit (ca. 15 mS cm⁻¹ bis 45 mS cm⁻¹) bei vergleichsweise geringem Preis aus. Aus diesem Grund kommen sie in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz. Aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit und hohen Hygroskopie ist die Arbeit in trockener Schutzgasatmosphäre erforderlich.

Die Abscheidung von Aluminium aus ILs ist, bedingt durch die begrenzte kathodische Stabilität des organischen Kations, nur aus LEWIS-sauren Elektrolyten möglich, in denen sich Al₂Cl₇⁻ durch einen molaren Überschuss von AlCl₃ bildet (Gl. 2.13 bis 2.15) [19].



Da die Abscheidung von Aluminium und seinen Legierungen aus einer Vielzahl von ILs bereits bei Raumtemperatur möglich ist, wurde diese intensiv untersucht [19, 42, 83]. Darüber hinaus ist der Unterschied der Redoxpotentiale vieler Metalle teils deutlich geringer als in wässrigen Elektrolyten [3, 84], was die Legierungsabscheidung ohne starke Komplexbildner begünstigt (Kap. 4.3).

2.2 Elektrochemische Grundlagen

2.2.1 Strom- und potentialkontrollierte Sprungexperimente

Elektrochemische Reaktionen können durch den Einsatz von Sprungexperimenten charakterisiert werden. Abhängig von der Art und Amplitude des Sprungs, können Informationen gewonnen werden über

- Keimbildung und -wachstum (potentialkontrolliert, niedrige Amplitude) [85]
- Elektrodenkinetik (in dieser Arbeit: stromkontrolliert, niedrige Amplitude) [86]
- Massentransport (strom- oder potentialkontrolliert, hohe Amplitude) [87, 88]

Im Folgenden wird das Prinzip strom- und potentialkontrollierter Sprungexperimente bei hoher Amplitude erläutert. Die Charakteristika stromkontrollierter Sprungexperimente kleiner Amplitude werden in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Stromkontrollierte Sprungexperimente

Wird einer Elektrode eine konstante kathodische Stromdichte j zum Zeitpunkt $t = 0$ aufgeprägt (Abb. 2.1a), setzt eine elektrochemische Reaktion nach Gl. 2.16 ein. Der Betrag des Potentials steigt aufgrund des Elektrolyt- und des Durchtrittswiderstandes an, worauf im Kapitel 2.2.2 näher eingegangen wird.

Der konstante Stromfluss führt zu einem konstanten Stoffumsatz. Dieser bewirkt eine Abnahme der Oberflächenkonzentration der Spezies Ox. Durch Diffusionsprozesse bildet sich ein zeitlich veränderlicher Konzentrationsgradient vor der Elektrode (Abb. 2.1b).



Der analytische Ausdruck für den Konzentrationsverlauf $c(s, t)$, der vom Abstand s von der Elektrodenoberfläche und der Zeit t abhängt, wurde von SAND [88] ermittelt und wird durch Gl. 2.17 beschrieben [89, 90].

$$c_{\text{Ox}}(s, t) = c^* - \frac{j}{zFD} \cdot \left(\left(\frac{4tD}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{s^2}{4tD}\right) - s \cdot \text{erfc}\left(\frac{s}{\sqrt{4tD}}\right) \right) \quad (2.17)$$

Dabei beschreiben c^* , z , F und D die Bulkkonzentration des Elektrolyten, die Anzahl der übertragenen Elektronen, die FARADAY-Konstante bzw. den Diffusionskoeffizient und erfc die komplementäre GAUSS'sche Fehlerfunktion.

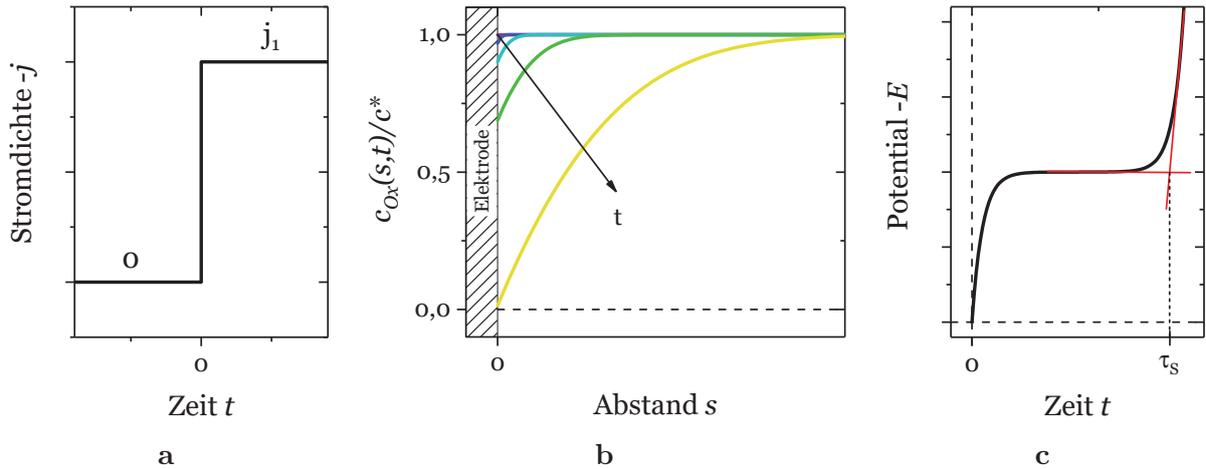


Abb. 2.1: Schematische Darstellung stromkontrollierter Sprungexperimente bei denen (a) vom außenstromlosen Zustand auf eine Stromdichte j_1 gesprungen wird, wodurch sich die in (b) dargestellten Konzentrationsverläufe vor der Elektrode ausbilden, die zu (c) einem charakteristischen Potential-Transienten führen [89].

Für $s = 0$ folgt daraus der zeitabhängige Ausdruck der Oberflächenkonzentration $c_{Ox}(0, t)$ (Gl. 2.18).

$$c_{Ox}(0, t) = c^* - \frac{2j}{zF} \cdot \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

Der kontinuierliche elektrochemische Umsatz führt bei ausreichend hohen Stromdichten zur Verarmung des elektrodennahen Elektrolyten, da der Konzentrationsausgleich durch Diffusion nicht länger gewährleistet werden kann (Diffusionskontrolle). Ab diesem Zeitpunkt kann die ablaufende elektrochemische Reaktion die vorgegebene Stromdichte nicht länger aufrechterhalten. Daher muss eine weitere Reaktion einsetzen, was eine Abnahme des Potentials (bei kathodischer Stromdichte) zur Folge hat, der vom Elektrolytssystem abhängt (Abb. 2.1c) und kann bis zur Zersetzung des Lösungsmittels führen. Die Transitionszeit τ_S , nach der bei gegebener Stromdichte die Oberflächenkonzentration Null ist, ist durch die SAND-Gleichung beschrieben (Gl. 2.19).

$$\tau_S = \frac{(zFc^*)^2 \cdot \pi D}{4j^2} \quad (2.19)$$

Der Wert von τ_S kann aus dem Schnittpunkt der Tangenten ermittelt werden, welche an das Potentialplateau und den Potentialanstieg, der durch die Elektrolytverarmung an der Elektrodenoberfläche entsteht, angelegt werden (Abb. 2.1c). Aus dem Anstieg von j vs. $\tau_S^{-1/2}$ kann der Diffusionskoeffizient der Spezies Ox nach Gl. 2.19 ermittelt werden.

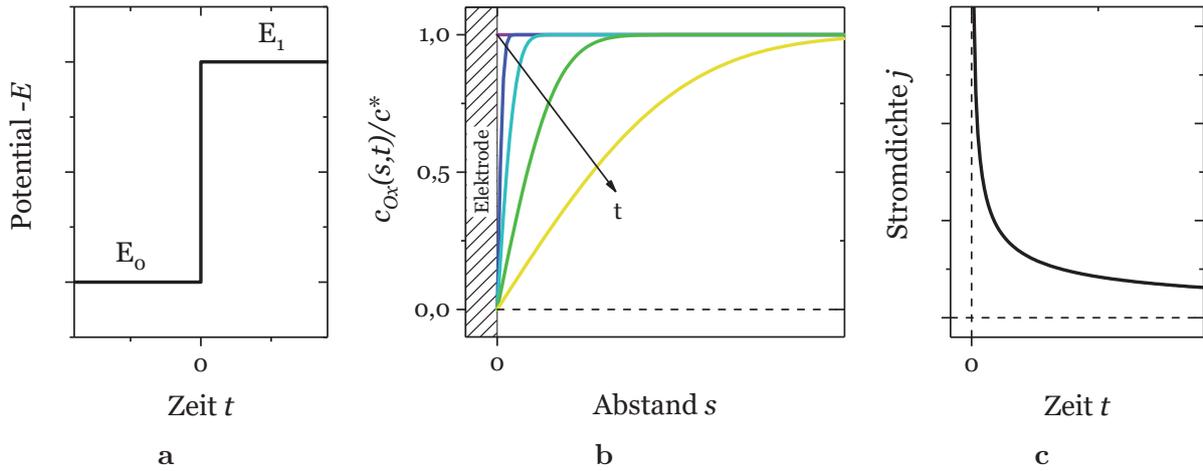


Abb. 2.2: Schematische Darstellung potentialkontrollierter Sprungexperimente bei denen (a) von einem Potential E_0 auf ein Potential E_1 gesprungen wird, wodurch sich die in (b) dargestellten Konzentrationsverläufe vor der Elektrode ausbilden, die zu (c) einem Stromdichte–Transienten nach Gl. 2.21 führen [89].

Potentialkontrollierte Sprungexperimente

Wird an eine Elektrode, ausgehend von einem Potential E_0 , bei dem keine elektrochemische Reaktion abläuft, ein kathodischeres Potential E_1 angelegt, kommt es zur Reaktion nach Gl. 2.16 (Abb. 2.2a). Ist das Potential E_1 sehr kathodisch, sinkt die Oberflächenkonzentration von Ox durch schnellen Stoffumsatz an der Elektrode auf Null ab und Diffusionskontrolle tritt ein (Abb. 2.2b). Das resultiert in einem zeitlich veränderlichen Konzentrationsgradienten, der zu dem in Abb. 2.2c dargestellten Stromdichte–Transienten führt, welcher proportional zu $t^{-1/2}$ ist (Gl. 2.21).

Nahezu zeitgleich zur Arbeit von SAND [88] leitete COTTRELL einen analytischen Ausdruck für den Konzentrationsgradienten vor einer Elektrode bei konstantem Potential her (Gl. 2.20) [87]. Aus diesem folgt der analytische Ausdruck für den resultierenden (Grenz–) Stromdichte–Transienten (Abb. 2.2c) nach Gl. 2.21, welcher als COTTRELL–Gleichung bekannt ist.

$$c_{Ox}(s, t) = c^* \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{s}{2(D \cdot t)^{1/2}}\right) \quad (2.20)$$

$$j(t) = zFc^* \cdot \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Der Diffusionskoeffizient kann aus dem Anstieg von j vs. $t^{-1/2}$ bestimmt werden. Aufgrund der Doppelschichtaufladung zu Beginn des Potentialsprungs und dem Einsetzen natürlicher Konvektion bei langen Polarisationszeiten, weichen die Stromdichte–Transienten vom in Abb. 2.2c dargestellten Verlauf ab. Das ist bei der Auswertung zu berücksichtigen.

2.2.2 Überspannungen in elektrochemischen Systemen

Die Abweichung des Elektrodenpotentials unter Stromfluss wird als Überspannung η bezeichnet. Sie setzt sich maßgeblich aus dem OHM'schen Spannungsabfall η_Ω , der Durchtrittsüberspannung η_{CT} , der Konzentrationsüberspannung η_C , sowie der Kristallisationsüberspannung η_K zusammen (Gl. 2.22) [3, 89, 91].

$$\eta = \eta_\Omega + \eta_{CT} + \eta_C + \eta_K \quad (2.22)$$

Entsprechend des OHM'schen Gesetzes (Gl. 2.23), verursacht der OHM'sche Widerstand R_Ω des Elektrolyten einen spontanen Spannungsabfall (η_Ω), wenn einer Elektrode der Fläche A die Stromdichte j aufgeprägt wird.

$$\eta_\Omega = j \cdot A \cdot R_\Omega \quad (2.23)$$

Aufgrund der Doppelschichtkapazität C_{DL} und des Ladungsdurchtritts durch die Oberfläche der Elektrode (Durchtrittswiderstand R_{CT}), bildet sich eine zeitabhängige Durchtrittsüberspannung $\eta_{CT}(t)$ mit der Zeitkonstante τ_{DL} aus (Gl. 2.24 und 2.25^c) [86].

$$\eta_{CT}(t) = j \cdot A \cdot R_{CT} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DL}}\right) \right) \quad (2.24)$$

$$\tau_{DL} = R_\Omega \cdot C_{DL} \quad (2.25)$$

Durch die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche entsteht ein Konzentrationsgradient, wodurch sich die zeitabhängige Konzentrationsüberspannung $\eta_C(t)$ ergibt (Gl. 2.26) [92, 93].

$$\eta_C(t) = \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c_{Ox}(0, t)}{c^*}\right) \quad (2.26)$$

In Gl. 2.26 sind R und T die universelle Gaskonstante und die Temperatur. Die Transitioinszeit τ_C zur Erniedrigung der Oberflächenkonzentration der aktiven Spezies Ox um 10 % (d. h. $c_{Ox}(0, \tau_C) = 0,9 \cdot c^*$) kann aus Gl. 2.18 abgeleitet werden und ist durch Gl. 2.27 gegeben [86].

$$\tau_C = \frac{(zFc^*)^2 \cdot \pi D}{400 j^2} \quad (2.27)$$

Diese ist ein Spezialfall der SAND-Gleichung (Gl. 2.19). Tritt durch kontinuierlichen Stoffumsatz bei hohen Stromdichten Elektrolytverarmung an der Elektrodenoberfläche ein, kommt es zum Potentialanstieg, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben.

^cHerleitung dieser Gleichungen in Anh. A.2.2.

Den oben diskutierten Überspannungen ist eine weitere, die Kristallisationsüberspannung η_K , überlagert, welche durch Keimbildung und -wachstum (im Folgenden kurz Kristallisation) des abgeschiedenen Materials auf der Elektrodenoberfläche verursacht wird. Es gibt Arbeiten, die die Kristallisation sowohl bei potentiostatischen [85, 94–97] als auch bei galvanostatischen Bedingungen beschreiben [98–101]. Für die vorliegende Arbeit sind letztere von Bedeutung. Die Bestimmung eines analytischen Ausdrucks für $\eta_K(t)$ unter galvanostatischen Bedingungen ist sehr komplex [99, 100]. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf einen phänomenologischen Ansatz zur Bewertung des Einflusses der Kristallisation auf Potential-Transienten.

2.2.3 Das Konzept des Raten-bestimmenden Schrittes

Viele Redox-Reaktionen sind durch den Transfer von mehr als einem Elektron gekennzeichnet. Es existieren zwar Berichte von Elektronentransfers, bei denen mehrere Elektronen in einem Schritt übergehen [102–104], die notwendige Energie hierfür ist allerdings hoch ($> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$). Daher erscheinen solche Prozesse als äußerst unwahrscheinlich [105, 106]. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass eine Redox-Reaktion, welche den Transfer von z Elektronen beinhaltet (Gl. 2.28), aus z konsekutiven Elektronentransfers besteht. Es kommen möglicherweise chemische Zwischenschritte hinzu [89, 107].

Es ist naheliegend, dass die einzelnen Reaktionsschritte mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufen und von denen einer Raten-bestimmend ist (engl. **R**ate-**D**etermining **S**tep, RDS). Entsprechend dem Warteschlangenprinzip [107], die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b vor (Gl. 2.30) [89, 107].



Die Anzahl der Elektronen, die vor bzw. nach dem RDS übertragen werden, beträgt γ_p bzw. γ_f (Gl. 2.29 und 2.31). Handelt es sich beim RDS um eine chemische Reaktion, ist die Zahl r der während des RDS übertragenen Elektronen gleich Null, andernfalls ist $r = 1$. Daraus folgt $z = \gamma_p + r + \gamma_f$.

Der wahrscheinlichste RDS einer elektrochemischen Reaktion kann durch Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten reziproken TAFEL-Steigung b ermittelt werden. Die theoretischen Werte beruhen auf der Annahme, dass die Gesamtreaktion eine

Folge individueller Ein-Elektronentransfers ist, deren Symmetrie-Faktoren β^d gleich 0,5 sind [89]. Die theoretischen reziproken anodischen und kathodischen TAFEL-Steigungen b_a und b_c ergeben sich aus Gl. 2.32 und 2.33^e [107–109].

$$b_a = \frac{RT}{F \left(\frac{\gamma_f}{\nu} + (1 - \beta_a) \cdot r \right)} \quad (2.32)$$

$$b_c = \frac{RT}{F \left(\frac{\gamma_p}{\nu} + \beta_c \cdot r \right)} \quad (2.33)$$

In Gl. 2.32 und 2.33 ist ν die stöchiometrische Zahl, die beschreibt, wie oft ein RDS ablaufen muss, sodass die Gesamtreaktionsfolge einmal ablaufen kann. Die Größen β_a und β_c sind die Symmetriefaktoren der anodischen bzw. kathodischen Reaktion [106–109].

Die theoretischen anodischen und kathodischen reziproken TAFEL-Steigungen verschiedener RDS für eine elektrochemische Reaktion, bei der drei Elektronen übertragen werden, sind in Tab. A.6 in Anhang A.2.3 aufgelistet.

2.2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird zur Bestimmung des frequenzabhängigen komplexen Widerstandes, der elektrischen Impedanz Z , elektrochemischer Systeme eingesetzt. Durch die Wahl eines geeigneten Ersatzschaltbildes, können physikalisch-chemische Prozesse im Elektrolyten sowie an der Elektrodenoberfläche (einschließlich Schichtsysteme) charakterisiert werden [89, 115]. Prozesse in Elektrolyten und an Oberflächen können so besser verstanden und ihrer Anwendung entsprechend optimiert werden.

Das elektrochemische System wird durch eine sinus-förmige Wechselspannung mit kleiner Amplitude (um 10 mV) angeregt und die Impedanz Z (Gl. 2.34) gemessen.

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (2.34)$$

In Gl. 2.34 ist i die imaginäre Einheit ($i = \sqrt{-1}$). Das Impedanzspektrum wird durch eine Kombination aus Reihen- und Parallelschaltungen elektrischer Komponenten, z. B. Widerstände und Kondensatoren, sowie spezieller Modellkomponenten, z. B. Konstantphasenelemente (engl. **C**onstant **P**hase **E**lement, CPE) und **W**ARBURG-Elemente W , beschrieben, die die Quantifizierung physikalischer Eigenschaften des Systems erlauben.

^dDer Symmetrie-Faktor β bezieht sich in dieser Arbeit ausschließlich auf Ein-Elektronentransfers ($\beta_a + \beta_c = 1$) [107–109]. Der Transferkoeffizienten α hingegen ist auch für Multi-Elektronentransfers definiert, weshalb die Summe der anodischen und kathodischen Transferkoeffizienten von Eins abweichen kann [106, 110–114].

^eDie Gl. 2.32 und 2.33 beziehen sich auf die Auftragung des *logarithmus naturalis* der Stromdichte gegen die Überspannung. Der Bezug auf den dekadischen Logarithmus (lg) erfordert Multiplikation der Gleichungen mit $\ln 10$.

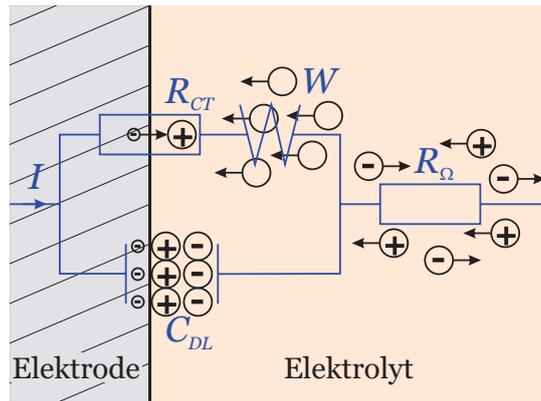


Abb. 2.3: Ersatzschaltbild nach RANDES [118] mit schematischer Darstellung der dadurch beschriebenen Prozesse.

Die Impedanzen eines CPEs und eines WARBURG-Elementes werden durch die Parameter Q_0 und α_0 (Gl. 2.35) [116, 117] bzw. den Parameter σ beschrieben (Gl. 2.36) [115].

$$Z_{CPE} = Q_0^{-1} \cdot (2\pi f \cdot i)^{-\alpha_0} \quad (2.35)$$

$$Z_W = \sigma \cdot (2\pi f)^{-1/2} \cdot (1 - i) \quad (2.36)$$

In Gl. 2.35 und 2.36 ist f die Frequenz. Für $\alpha_0 = 1$ entspricht das CPE einem idealen Kondensator und für $\alpha_0 = 0$ einem OHM'schen Widerstand.

Das elektrische Verhalten des Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche einfacher Systeme kann in der Regel durch das Ersatzschaltbild nach RANDES [118] approximiert werden. Dieses besteht aus dem Elektrolytwiderstand R_Ω , der in Reihe geschaltet ist mit der Parallelschaltung der Doppelschichtkapazität C_{DL} und dem Durchtrittswiderstand R_{CT} . Letzterer ist noch mit dem WARBURG-Element W in Reihe geschaltet, welches Diffusionsprozesse modelliert (Abb. 2.3).

Das aus dieser Schaltung resultierende Impedanzspektrum in der NYQUIST-Darstellung ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die Ortskurve der Impedanz Z verläuft, ausgehend vom Wert des Elektrolytwiderstandes auf der Realteilachse, halbkreisförmig, bis der Summenwert des Elektrolyt- und Durchtrittswiderstandes auf der Realteilachse erreicht wird. Spielen Diffusionsvorgänge eine signifikante Rolle für das Impedanzverhalten, äußert sich dies durch eine Gerade, die ausgehend von etwa diesem Punkt in Richtung negativer imaginärer Impedanzwerte mit einer Steigung von ca. 45° verläuft. In der Regel ist die Elektrodenoberfläche nicht ideal glatt, was sich auf die Doppelschichtkapazität auswirkt (Skalierungseffekt). Der Halbkreis wird dadurch verzerrt, was einen elliptischen Verlauf der Ortskurve von Z zur Folge hat (Abb. 2.4). Das beschriebene Verhalten kann durch ein CPE modelliert werden, welches den Kondensator im Ersatzschaltbild ersetzt und ein α_0 nahe Eins aufweist (Gl. 2.35) [116].

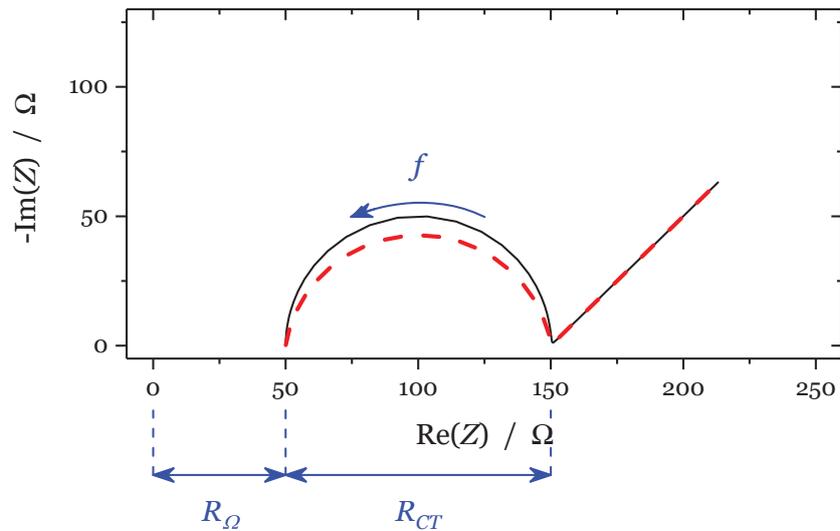


Abb. 2.4: Impedanzspektrum (NYQUIST-Darstellung) des Ersatzschaltbildes in Abb. 2.3 bei Verwendung eines Kondensators (—) bzw. eines CPE (---). Verwendete Werte: $R_{\Omega} = 50 \Omega$, C_{DL} bzw. $Q_0 = 1 \mu\text{F}$ mit $\alpha_0 = 0,9$, $R_{CT} = 100 \Omega$, $s = 5 \Omega \text{s}^{1/2}$.

Die Werte für die Doppelschichtkapazität $C_{DL,eq}$ und den Durchtrittswiderstand $R_{CT,eq}$ eines äquivalenten RC-Gliedes lassen sich aus den Werten von Q_0 und α_0 des CPEs sowie R_{CT} berechnen (Gl. 2.37 und 2.38) [116, 117].

$$C_{DL,eq} = Q_0^{-\alpha_0} \cdot R_{CT}^{\alpha_0^{-1}-1} \quad (2.37)$$

$$R_{CT,eq} = \frac{R_{CT}}{2 \left(\cos \left(\frac{\alpha_0 \pi}{4} \right) \right)} \quad (2.38)$$

2.2.5 Die elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage

Als eine *in-situ* Methode erlaubt die elektrochemische Quarz-Mikrowaage (engl. **E**lectro-chemical **Q**uartz **C**rystal **M**icrobalance, EQCM) die präzise und absolute Bestimmung der flächenbezogenen Masse^f während der elektrochemischen Abscheidung oder Auflösung, sowie Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften der Schicht bzw. der unmittelbaren Umgebung der Elektrodenoberfläche [89, 119, 121, 122].

Das Herzstück einer EQCM ist der piezoelektrische Kristall (Quarz), welcher beidseitig mit Metallelektroden (z. B. Gold) bedampft ist und durch Anlegen einer Wechselspannung mittels eines Netzwerkanalysators zur Schwingung angeregt wird (Abb. 2.5) [89, 121]. Abhängig von der Quarzdicke resultiert eine bestimmte Resonanzfrequenz. Der Realteil der Admittanz $\text{Re}(Y)$ wird herangezogen um diese zu bestimmen (Abb. 2.6).

^fDie sich ergebende Resonanzfrequenzverschiebung ist ein absolutes Maß für die Massenzu- oder -abnahme und erfordert *a priori* keine Kalibration [119, 120].

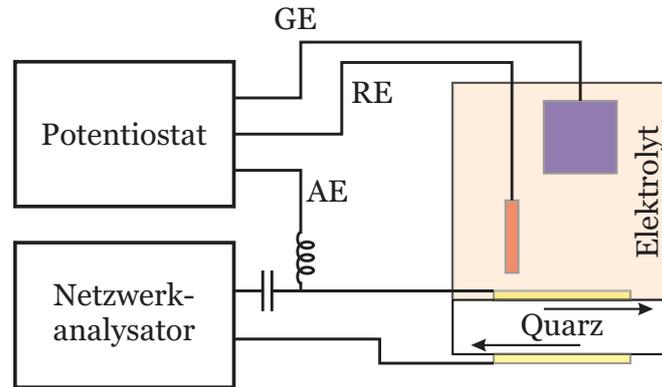


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Quarzmikrowaage.

Meist kommen Quarze des AT-Schnitts zum Einsatz [120, 122, 123]. Ihre Oszillation nur geringfügig von der Temperatur abhängt und aus der transversalen Schwingung des Quarzes folgt nur eine geringe Energieeinkopplung in die Flüssigkeit [120, 122]. Die dem Elektrolyten zugewandte Elektrode wird als Arbeitselektrode für das elektrochemische Experiment genutzt. Entsprechend der SAUERBREY-Gleichung (Gl. 2.39) [119, 123, 124] äußert sich die Änderung der auf dem Quarz abgeschiedenen Masse in einer Resonanzfrequenzverschiebung Δf .

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{(\mu_Q \cdot \rho_Q)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (2.39)$$

In Gl. 2.39 ist f_0 die Resonanzfrequenz[§] des unbeladenen Quarzes, μ_Q und ρ_Q sind der Schermodul ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) bzw. die Dichte des Quarzes ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$), Δm ist die Massenänderung und A ist die aktive Elektrodenfläche. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der SAUERBREY-Gleichung ist, dass die abgeschiedene Schicht dünn und kompakt ist und somit bzgl. ihrer Eigenschaften als Erweiterung des Quarzes betrachtet werden kann. Als Indikator hierfür kann die Dämpfung der Oszillation des Quarzes ω herangezogen werden. Diese kann aus der Halbwertsbreite (engl. **F**ull **W**idth **H**alf **M**aximum, FWHM) des Resonanzpeaks ermittelt werden (Abb. 2.6) [125]. Ist die Dämpfungsänderung $\Delta\omega$ deutlich kleiner als die Frequenzänderung Δf , kann die SAUERBREY-Gleichung (Gl. 2.39) angewendet werden. Ist dies nicht der Fall, wird der Einfluss viskoelastischer Effekte auf die Frequenzverschiebung, wie sie im Folgenden beschrieben werden, zu groß. Die SAUERBREY-Gleichung ist dann nicht mehr gültig.

[§]Die Messung der Resonanzfrequenz in Luft bzw. Inertgasatmosphäre der Handschuhbox ermöglicht die hinreichend genaue Ermittlung von f_0 .

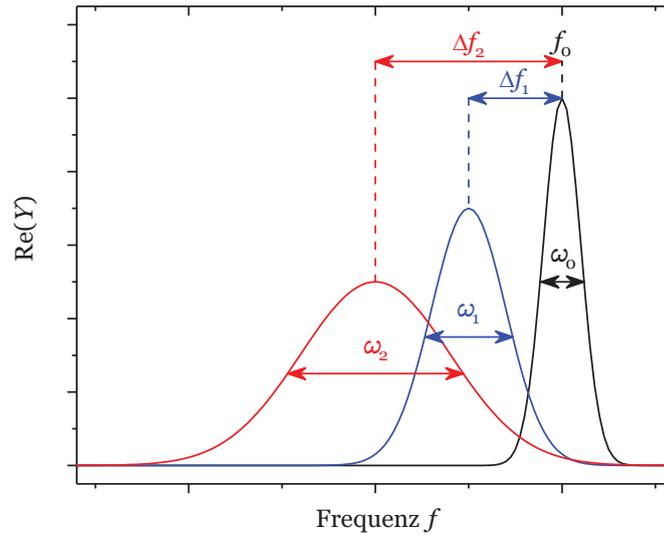


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des Spektrums der Admittanz Y des Quarzes einer EQCM im unbeladenen (—), leicht beladenen (—) und stark beladenen Zustand (—).

Steht der Quarz mit einer Flüssigkeit der Dichte ρ_L und der dynamischen Viskosität $\eta_{d,L}$ in Kontakt, kommt es aufgrund von Energiedissipation zu einer Frequenzverschiebung, welche durch die KANAZAWA-Gleichung (Gl. 2.40) beschrieben wird [119, 121, 126, 127].

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot \eta_{d,L}}{\pi \cdot \mu_Q \cdot \rho_Q} \right)^{1/2} = -\frac{\Delta\omega}{2} \quad (2.40)$$

Aus diesem Zusammenhang kann auf oberflächennahe Änderungen des Produktes der Viskosität und Dichte in der Flüssigkeit geschlossen werden. Gleiches gilt für Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften der Schicht auf der Oberfläche des Quarzes.

Aus dem Verhältnis der Massenänderung Δm und der übertragenen Ladungsmenge ΔQ kann die scheinbare molare Masse M_{app} der Abscheidung, auf Basis des FARADAY'schen Gesetzes, berechnet werden. Bei Schichten, die aus mehr als einem Element bestehen (z. B. Legierungen), ergibt sich diese aus den molaren Massen M_p der einzelnen Elemente p , gewichtet mit deren Stoffmengenanteil x_p an der abgeschiedenen Masse (Gl. 2.41).

$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} = \frac{M_{app}}{F \cdot z_{app}} = \frac{\sum_p x_p \cdot M_p}{F \cdot \sum_i x_p \cdot z_p} \quad (2.41)$$

Dies gilt analog für die scheinbare Anzahl übertragener Elektronen z_{app} , insbesondere bei Abscheidung von Elementen unterschiedlicher Oxidationsstufen, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist. Das ermöglicht die schnelle Abschätzung der potential- bzw. stromdichteabhängigen Legierungszusammensetzung durch potentiodynamische Polarisierung (engl. **L**inear **S**weep **V**oltammetry, LSV) des Quarzes in einem festgelegten Potential- bzw. Stromdichtebereich.

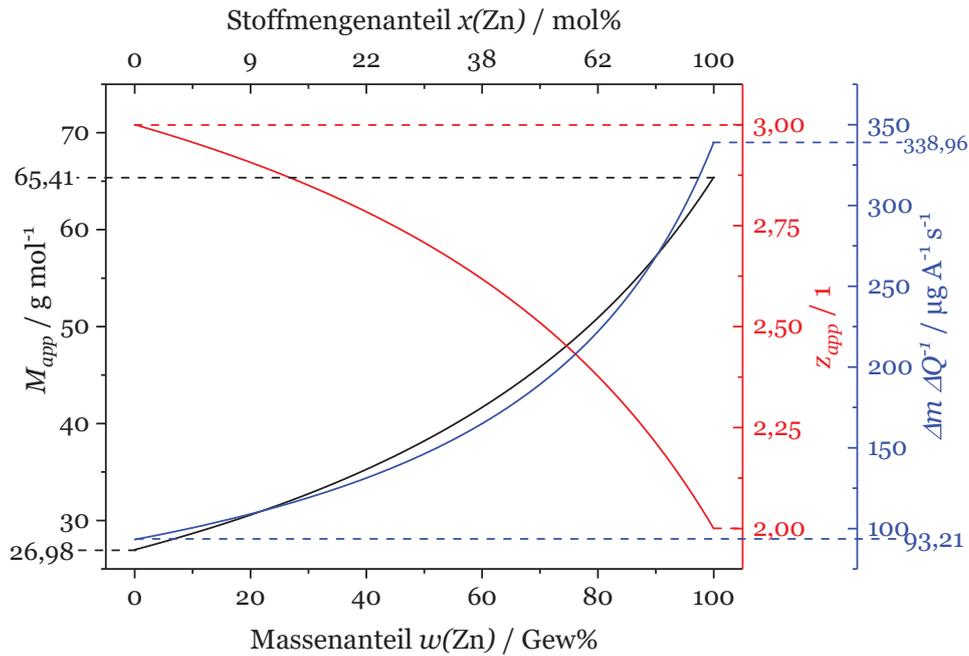


Abb. 2.7: Auftragung der scheinbaren molaren Masse M_{app} (—) und scheinbaren Anzahl der übertragenen Elektronen z_{app} (—) sowie des Verhältnisses $\Delta m / \Delta Q$ (—) nach Gl. 2.41 am Beispiel der Abscheidung einer AlZn-Legierung auf dem Quarz einer EQCM (theoretische Werte). Verwendete Eingangswerte: $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Zn}) = 65,41 \text{ g mol}^{-1}$, $z(\text{Al}) = 3$, $z(\text{Zn}) = 2$.

Für die Auftragung gegen den Massenanteil $w(\text{Me})$ eines Metalls Me in einer binären Aluminiumlegierung AlMe ist der theoretische Verlauf von M_{app} , z_{app} und $\Delta m / \Delta Q$ gekrümmt, während sich die Werte zwischen denen der Bestandteile Al und Me bewegen (Abb. 2.7). In der vorliegenden Arbeit wird der Massenanteil der Legierungsbestandteile diskutiert, weshalb diese Auftragung die Grundlage zur Umrechnung von $\Delta m / \Delta Q$ in die jeweilige Legierungszusammensetzung ist (Kap. 4.3).

3 Experimentelle Durchführung

Um Hydrolysereaktionen der Chloroaluminatelektrolyte zu vermeiden, wurden die entsprechenden Experimente in einer Ar-gefüllten Handschuhbox (O_2 und $H_2O < 1$ ppm) durchgeführt. Die Temperatur innerhalb der Box betrug $(27 \pm 2)^\circ C$. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Ergebnisse auf diese Temperatur.

Detaillierte Informationen zu sämtlichen verwendeten Materialien, Chemikalien und Geräten können Anhang A.1 entnommen werden.

Die Materialkompatibilität, in Hinblick auf den Aufbau von Messzellen und Elektroden, wurde durch Auslagerung verschiedener Materialien in der IL geprüft. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in A.5 aufgeführt.

3.1 Elektroden

Als **Arbeitselektroden** (AE) kamen in Glas eingeschmolzene Wolframdrähte ($\varnothing 1,6$ mm), mit Epoxidharz in Glasröhrchen eingebettete Aluminiumdrähte ($\varnothing 1$ mm) und Stahlbleche ($5 \times 50 \times 0,9$ mm³ oder $10 \times 50 \times 0,9$ mm³) zum Einsatz. Für die EQCM-Experimente wurden Quarze (AT-Schnitt, $f_0 = 10$ MHz) mit Goldkontakten ($\varnothing 5$ mm) verwendet.

Die W- und Al-AEs wurden vor jedem Experiment mit SiC-Schleifpapier (4000er Körnung) in der Handschuhbox geschliffen. Somit stellte die Querschnittsfläche der Drähte in guter Näherung die aktive Elektrodenoberfläche, reproduzierbaren Zustands dar. Die Stahl-AEs wurden aus Stahlblechen (Werkstoffnummer 1.7734.4, Tab. A.2 in Anh. A.1.1) zugeschnitten und wie folgt vorbehandelt:

- Schleifen mit SiC-Schleifpapier (500er und 1200er Körnung)
- Entfetten (HSO Superclean Uni-I, 100 g l^{-1} , $70^\circ C$, 15 min)
- Dekapieren (10 % H_2SO_4 , $25^\circ C$, 5 min)
- Beizen (1:1 HCl, $25^\circ C$, 5 min)

Nach jedem Vorbehandlungsschritt wurden die Proben mit destilliertem Wasser und abschließend mit Ethanol gespült, bei $(90 \pm 5)^\circ C$ an Luft getrocknet und in die Handschuhbox gebracht. Vor der Beschichtung wurden die Stahlbleche anodisch in der IL vorbehandelt. Details dazu sind im Kapitel 4.2.3 beschrieben. Die für EQCM-Experimente verwendeten Quarze wurden mit Isopropanol gereinigt, in eine PTFE-Messzelle [128] eingesetzt und in die Handschuhbox gebracht.

Als **Referenzelektrode** (RE) für Experimente in den ILs wurde ein Aluminiumdraht ($\varnothing 1$ mm) eingesetzt. Dieser wurde zur mechanischen Stabilisierung und einer verbesserten Positionierbarkeit in ein Glasröhrchen geschoben. Sofern nicht anders angegeben, bezie-

hen sich alle Potentialwerte im Zusammenhang mit der Abscheidung aus ILs auf diese Al/Al^{III}-RE. Aus experimentellen Daten geht hervor, dass die Reproduzierbarkeit des Potentials im Bereich von ca. ± 5 mV liegt. Für die Untersuchung der Elektrodenkinetik und der anodischen Auflösung von Aluminium (Kap. 4.2.1 und 4.2.2) wurde die relative Potentialänderung ausgewertet, weshalb eine Variation des Referenzpotentials vernachlässigt werden kann. Die für die Stahlvorbehandlung und die Legierungsabscheidung (Kap. 4.2.3 und 4.3) angegebenen Werte sind im Kontext der genannten Schwankung zu betrachten. Für LSV-Experimente zur Bestimmung der Korrosionspotentiale der Aluminiumlegierungen kam eine Ag/AgCl-RE zum Einsatz, auf die sich alle in diesem Zusammenhang genannten Potentiale beziehen.

Gegenelektroden (GE) für die Abscheidung in ILs wurden aus Aluminiumblechen ($d = 2$ mm) gefertigt, die zu Ringanoden ($h \approx 35$ mm, Innen- $\varnothing 35$ mm) geformt wurden. Für LSV-Experimente zur Bestimmung der Korrosionspotentiale der Legierungen wurde ein Platindraht ($\varnothing 1$ mm) als GE verwendet.

Eine Übersicht der verwendeten Elektroden ist in Abb. A.1 in Anhang A.1.1 gegeben.

3.2 Elektrolyte

Die Reinheitsgrade und Lieferanten der verwendeten Chemikalien sind in Tab. A.1 in Anhang A.1.1 aufgeführt. [EMIm]Cl wurde unter Vakuum (< 1 mbar) für 48 h bei 60°C mittels SCHLENK-Technik getrocknet. In der Regel wurden Restfeuchtegehalte von 10 ppm bis 30 ppm (mind. < 100 ppm) erzielt. Die Analyse erfolgte durch KARL-FISCHER-Tritation mittels des Aufbaus von STICH et al. [129]. Wasserfreies AlCl₃ (Granulat) sowie wasserfreies CrCl₂, ZnCl₂ und SnCl₂ (Pulver) wurden wie geliefert verwendet.

Die **Herstellung der IL-Elektrolyte** erfolgte in der Handschuhbox. Dazu wurde AlCl₃ unter Rühren langsam zu [EMIm]Cl hinzugegeben, was zu einer exothermen Reaktion und der Verflüssigung des Gemisches führte. Die Verwendung von AlCl₃-Granulat hat gegenüber Pulver den Vorteil, dass einerseits weniger Feuchtigkeit auf der Oberfläche adsorbiert und somit der Wassereintrag geringer ist. Andererseits läuft die Reaktion langsamer ab, was einer zu starken Hitzeentwicklung entgegen wirkt. Die Temperatur wurde stets unter 80°C gehalten um die thermische Zersetzung des Elektrolyten zu vermeiden. Nach ca. 24 h Rühren, wies das Gemisch eine blassgelbe Farbe auf. Das molare Verhältnis von AlCl₃ zu [EMIm]Cl betrug 0,5:1, 1,0:1, 1,5:1 bzw. 2,0:1. Im Folgenden werden diese Elektrolyte als 0,5:1-, 1,0:1-, 1,5:1- bzw. 2,0:1-Elektrolyte und Letzterer auch als [EMIm]Al₂Cl₇ bezeichnet. Sofern nicht explizit erwähnt, beziehen sich die diskutierten Messdaten auf [EMIm]Al₂Cl₇.

In [EMIm]Al₂Cl₇ wurden 10 mmol l⁻¹ bzw. 50 mmol l⁻¹ CrCl₂, ZnCl₂ oder SnCl₂ bei Umgebungstemperatur gelöst. Diese Elektrolyte werden als [EMIm]Al₂Cl₇-10Me bzw. [EMIm]Al₂Cl₇-50Me (Me = Cr, Zn, Sn) bezeichnet.

[EMIm]Al₂Cl₇ wurde mit CrCl₂, ZnCl₂ oder SnCl₂ gesättigt, indem ein Überschuss des jeweiligen Salzes (ca. 0,1 g ml⁻¹ bis 0,3 g ml⁻¹) zugegeben wurde. Diese Elektrolyte werden im Folgenden [EMIm]Al₂Cl₇-satMe (Me = Cr, Zn, Sn) genannt.

Die **Elektrolytzusammensetzung** wurde mittels **Atomabsorptionsspektroskopie** (AAS) unter Verwendung von Standardmethoden [130] geprüft. Die Konzentration des jeweils gelösten Salzes in [EMIm]Al₂Cl₇-satMe betrug (202 ± 10) mmol l⁻¹ CrCl₂, (307 ± 10) mmol l⁻¹ ZnCl₂ bzw. (64 ± 7) mmol l⁻¹ SnCl₂. Durch die Verwendung löslicher Al-GEs verarmten die Legierungselektrolyte [EMIm]Al₂Cl₇-10Me bzw. [EMIm]Al₂Cl₇-50Me nicht an Al aber stetig an Cr, Zn bzw. Sn. Die Konzentrationen wurden regelmäßig gemessen und das entsprechende Salz wurde nachdosiert.

3.3 Verwendete Methoden

Die **Elektrolytdichte** ρ_{IL} wurde für 0,5:1-, 1,0:1-, 1,5:1- und 2,0:1-Elektrolyte mittels eines Messzylinders in der Handschuhbox ermittelt. Die Masse m_{IL} von Elektrolytvolumina V_{IL} bis zu 50 ml ($\Delta V = 5$ ml) wurde bestimmt. Die Dichte ρ_{IL} wurde durch lineare Regression aus dem Anstieg von m_{IL} vs. V_{IL} errechnet.

Die **spezifische elektrische Leitfähigkeit** κ für 1,5:1- und 2,0:1-Elektrolyte wurde mit Hilfe einer Glaszelle mit zwei parallel zueinander orientierten Platinblechen (jeweils ca. 1 cm²) gemessen (Abb. A.1e in Anh. A.1.1). Sie ergibt sich aus dem gemessenen OHM'schen Widerstand R_{Ω} des Elektrolyten und der Zellkonstanten K nach Gl. 3.1.

$$\kappa = \frac{K}{R_{\Omega}} \quad (3.1)$$

Der OHM'sche Widerstand R_{Ω} wurde mittels EIS im Frequenzbereich von 25 kHz bis 1 kHz bestimmt (2-Elektroden-Anordnung, Spannungsamplitude 10 mV, 9 Punkte je Dekade in logarithmischem Abstand, 4 Messungen je Frequenz, 30 Messungen je Temperatur) und ergab sich aus der Impedanz Z bei der Nullphasenfrequenz f_N , bei der $Z(f)$ die Realteil-Achse in der NYQUIST-Darstellung schneidet (Abb. 2.4 sowie Abb. A.4b in Anh. A.3.1). Die Zellkonstante K wurde durch Kalibrierung mit KCl-Lösung (1 mol l⁻¹, 115,74 mS cm⁻¹ bei 27 °C) nach Gl. 3.1 bestimmt ($K = (372,1 \pm 0,5) 10^{-3}$ cm⁻¹).

EIS-Messungen zur Ermittlung elektrodenkinetischer Daten erfolgten im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz (3-Elektroden-Anordnung, Spannungsamplitude 10 mV, 20 Punkte je Dekade in logarithmischem Abstand, 10 Messungen je Frequenz, 5 Messungen je Elektrodenzustand) in [EMIm]Al₂Cl₇. Aufgrund des Messbereichs steigt die Messzeit bei niedrigeren Frequenzen stark an, was eine Zunahme des Rauschens der

Impedanzspektren zur Folge. Daher wurde auf die Messung bei niedrigeren Frequenzen verzichtet, um die Verlässlichkeit der gewonnenen Fit-Daten gewährleisten zu können. Es wurden Al-AE, -RE und -GE verwendet. Aufgrund der Größenverhältnisse zwischen der AE und der GE kann Letztere als unpolarisiert betrachtet werden, weshalb ihr Beitrag zum Impedanzspektrum vernachlässigbar ist.

EQCM-Messungen zur Abschätzung der Legierungszusammensetzung stellen eine Ergänzung zu den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. **E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Spectroscopy, EDX) dar. Um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis und somit aussagekräftige Daten zu erzielen, erfolgten die Messungen in [EMIm]Al₂Cl₇-satMe. Legierungen wurden mittels LSV-Experimenten (Vorschubgeschwindigkeit $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$) auf dem Quarz abgeschieden. Abscheidungen bei höheren Potentialen bzw. Stromdichten sind kompakter, was sich positiv auf das Signal-Rausch-Verhältnis der Daten auswirkte. Das Potential wurde von -1 V bis 0 V (Tastrate 2 Hz) variiert. Die resultierenden Ladungs- und Masse-Transienten wurden geglättet (Gleitender Durchschnitt über 10 Punkte) und das mittlere Verhältnis $\Delta m / \Delta Q$ wurde für Bereiche von jeweils $\pm 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ für den gescannten Stromdichtebereich (-3 mA cm^{-2} bis -17 mA cm^{-2}) bestimmt. Der Legierungsanteil von Me in AlMe wurde nach Gl. 2.41 unter Vernachlässigung von Verunreinigungen berechnet.

Rasterkraftmikroskopie-Messungen (engl. **A**tom **F**orce **M**icroscopy, AFM) erfolgten in einer Ar-gefüllten Handschuhbox. SNL-A-Spitzen aus Si₃N₄ mit einem nominalen Spitzenradius von 2 nm wurden für die Erfassung der Bilddaten im PeakForce-Tapping-Modus verwendet. Alle AFM-Bilder sowie die Daten für die Berechnung der Oberflächenrauheit wurden einer Polynomabflachung dritter Ordnung unter Verwendung der NanoScope Analyse-Software (Bruker Co., USA) unterzogen, um Neigung und Krümmung zu entfernen. Die schnelle Scanrichtung ist bei allen Bildern horizontal.

Raman-Spektroskopie-Messungen wurden zur Aufklärung der Komplexierung der Metallsalze für [EMIm]Al₂Cl₇, [EMIm]Al₂Cl₇-10Me und [EMIm]Al₂Cl₇-satMe durchgeführt. Die Elektrolyte wurden in der Handschuhbox in eine Glaskapillare eingeschlossen und nach dem Ausschleusen zum Messgerät gebracht. Alle Scans repräsentieren den Durchschnitt von 200 Scans mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und einer Laserleistung von 200 mW (Nd:YAG-Laser, $\lambda = 1064 \text{ nm}$). Sofern nicht anders angegeben, wurden die Intensitäten der RAMAN-Spektren zum besseren Vergleich auf die intensivste RAMAN-Schwingung von Al₂Cl₇⁻ bei etwa 311 cm^{-1} normiert. Aufgrund des geringen Streuquerschnitts der RAMAN-Prozesse ($\approx 10^{-30} \text{ cm}^2$) ist eine hohe Konzentration der RAMAN-aktiven Spezies oder eine hohe Laserleistung erforderlich, um ausreichend starke RAMAN-Signale zu erhalten [131]. Daher fokussiert sich die Diskussion der Komplexierung in Legierungselektrolyten auf die gesättigten Elektrolyte.

Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen (engl. **D**ensity **F**unctional **T**heory, DFT) wurden auf dem M06-2X Level der Theorie [132] mit GAMESS 20 Sep. Rev03 [133] ausgeführt. Die Basissets APCseg-1 (zur ersten Abschätzung), APCseg-2 [134, 135] und def2-TZVDP [136] (Enthalpieberechnung, Kap. 4.2.1) sowie def2-TZVPPD [137-140] (Komplex- und Enthalpieberechnungen, Kap. 4.3.1) wurden verwendet. Auf der Basis der Arbeit von LI et al. [141], wurde ein PCM-SMD-Modell (engl. **P**olarizeable **C**ontinuum **M**odel with **S**olvation **M**odels based on **D**ensity) [141-143] mit angepassten Parametern für die Darstellung von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -ILs eingesetzt. Die Arbeiten von MARCHE-NICH et al. [142] und BERNALES et al. [143] belegen die Anwendbarkeit von angepassten PCM-SMD-Modellen für ausreichend genaue thermodynamische Berechnungen der freien Lösungsmittelenthalpiewerte. RAMAN-Spektren wurden berechnet, indem die Komplexe geometrisch bis auf eine Energieänderung von 10^{-6} Ha optimiert wurden.^h Anschließend wurde die Hesse-Matrix und das daraus resultierende IR-Spektrum berechnet. Im Anschluss konnte daraus über die RAMAN-Methode von GAMESS das RAMAN-Spektrum erzeugt werden.

3.4 Legierungsabscheidung und Korrosionsmessungen

Die **Abscheidungen** erfolgten in Bechergläsern mit einem Füllvolumen von 30 ml bis 50 ml unter Verwendung von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Me}$ und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Me}$. Die Schichten wurden galvanostatisch oder potentiostatisch abgeschieden und wiesen eine Schichtdicke von etwa 10 μm auf. Die dafür benötigte Abscheidedauer wurde auf Basis des FARADAY'schen Gesetzes unter Annahme einer Stromausbeute von 100 % berechnet. Die Reduktion von Legierungselementen (Cr, Zn, Sn) und Nebenreaktionen (z. B. Zersetzung des Kations) wurden dabei vernachlässigt. Nach der Beschichtung wurden die Proben in $[\text{EMIm}][\text{TFSA}]$ gespült und ausgeschleust. Nach mehrmaligem abwechselnden Spülen mit Aceton und Wasser, wobei abschließend mit Aceton gespült wurde, wurden sie in der Laboratmosphäre getrocknet.

Die **Bestimmung der Korrosionspotentiale** E_{Corr} der Beschichtungen erfolgte durch LSV-Experimente in NaCl-Lösung (3,5 Gew%). Vor der Aufnahme jeder Polarisationskurve wurde das Leerlaufpotential E_{OCP} für 5 min bis 120 min gemessen. Anschließend wurden die Proben im Bereich $E_{\text{OCP}} \pm 200$ mV polarisiert ($v = 0,1 \text{ mV s}^{-1}$). Die Korrosionspotentiale E_{Corr} wurden mittels TAFEL-Fit aus den Polarisationsdaten oder, wie im Fall der äußerst reaktiven AlSn-Legierungen, aus den Messungen des E_{OCP} ermittelt.

Der **neutrale Salzsprühnebeltest** (engl. **N**eutral **S**alt **S**pray **T**est, NSS-Test) wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 9227 [145] durchgeführt. Bei einer Temperatur von 35 °C wurde NaCl-Lösung (5 Gew%) intervallartig (10 min Sprühen, 50 min Pause) in die Kam-

^hDie Hartree-Energie E_h in der Einheit Ha (Hartree) ist die atomare Einheit der Energie. Es gilt: $1 \text{ Ha} = 27,2 \text{ eV} = 628 \text{ kcal mol}^{-1} = 4,36 \text{ J}$. [144]

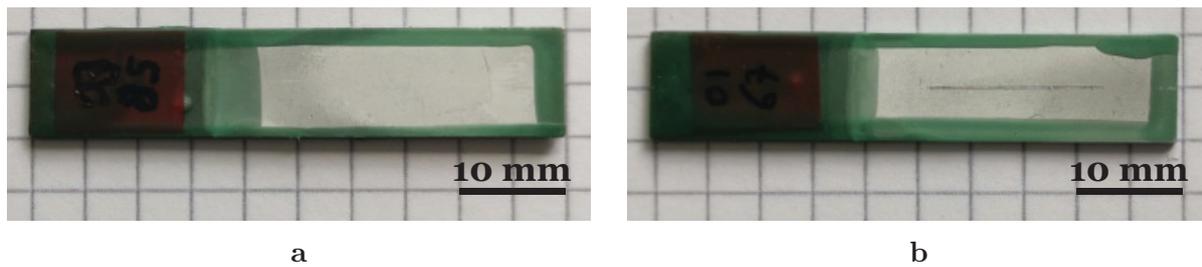


Abb. 3.1: Proben die für (a) den NSS- und (b) den EE-Test präpariert wurden, wie im Text beschrieben.

mer eingesprüht. Es wurden Stahlsubstrate ($10 \times 50 \times 0,9 \text{ mm}^3$) verwendet, die blank waren oder in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Me}$ mit Al, AlCr ($\approx 3 \text{ Gew}\% \text{ Cr}$), AlZn ($\approx 4 \text{ Gew}\% \text{ Zn}$) und AlSn ($\approx 2 \text{ Gew}\% \text{ Sn}$) beschichtet wurden ($j = (7,5 \pm 0,5) \text{ mA cm}^{-2}$, $d = 10 \mu\text{m}$). Die Kanten und unbeschichteten Bereiche der Proben wurden mit PVC-Lack abgedeckt (Abb. 3.1a). Um ein vergleichbares Abtropfverhalten der beschichteten und unbeschichteten Proben zu gewährleisten, wurden alle Proben in der gleichen Weise abgedeckt. Der Korrosionsfortschritt wurde täglich durch visuelle Begutachtung hinsichtlich des ersten Auftretens von Rotrost geprüft.

Die **Freibewitterung** (engl. **Environmental Exposure Test**, EE-Test) [146] wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 2810 [147] und DIN 55665 [148] auf dem Dach des IMN MacroNano[®] der Technischen Universität Ilmenau (GPS: $50^\circ 41' 03.4, \text{N}$, $10^\circ 56' 23.2, \text{E}$) durchgeführt. Die Proben wurden bei einer Neigung von $(15 \pm 2)^\circ$ gegen die Horizontale nach Süden ausgerichtet. Für EE-Tests wurden gleichartige Proben verwendet, wie für NSS-Tests beschrieben. Zusätzlich zur Abdeckung der Proben mit Lack wurden diese parallel zur langen Probenseite bis zum Substrat eingeritzt (Abb. 3.1b, Ritzlänge ca. 15 mm). Der Korrosionsfortschritt wurde von Juni 2019 bis Juli 2020 durch Sichtprüfung verfolgt. In den ersten sechs Wochen erfolgte dies täglich. In den folgenden vier Wochen wurde der Fortschritt zweimal wöchentlich und im nachfolgenden Zeitraum wöchentlich dokumentiert. Die Rotrostbedeckung wurde anhand von Fotoaufnahmen mittels des Bildanalyseprogramms ImageJ/FIJI v1.46 quantifiziert. Als Messwert wurde der Zeitpunkt gewählt, an dem eine Rotrostbedeckung von 5 % vorliegt (Details im Anh. A.1.5).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Elektrolytcharakterisierung

Für die Betrachtungen in Kapitel 4.2 sind die Transporteigenschaften des verwendeten 2,0:1-Elektrolyten von grundlegender Bedeutung. ILs können stark auf kleinste Anteile von Verunreinigungen reagieren [68, 149]. Daraus folgen Änderungen ihrer Eigenschaften, z. B. Schmelztemperatur [150], elektrochemische Stabilität [151–153], Viskosität [150] und Farbe [68, 149]. Daher wurde eine entsprechende Charakterisierung durchgeführt und im Zusammenhang mit Literaturangaben diskutiert, um die nötige Basis für die weiteren Betrachtungen zu schaffen.

4.1.1 Dichte und Konzentration

Experimentell ermittelte Werte der Dichte ρ_{IL} unterschiedlicher $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyte können Tab. 4.1 entnommen werden. Diese stimmen mit einer Abweichung von weniger als 2,5 % mit den von FANNIN et al. [154] und ZHENG et al. [69] berichteten Werten überein (Abb. 4.1). Höhere Dichtewerte können einerseits durch die Messmethode begründet werden. Während in der vorliegenden Arbeit ein Messzylinder zum Einsatz kam, wurden in den oben genannten Arbeiten kalibrierte Pyrex-Dilatometererörchen [154] bzw. ein Dichtemessgerät [69] verwendet. Andererseits können sich die jeweils verwendeten Synthesemethoden [154, 155] und Reinheitsklassen der verwendeten Ausgangsstoffe [69] auf die Dichte der Elektrolyten auswirken [68, 149].

Der Zusammenhang der Dichte ρ_{IL} und des Stoffmengenanteils $x(\text{AlCl}_3)$ lässt sich durch ein Polynom zweiter Ordnung beschreiben (Gl. 4.1).

$$\rho(x(\text{AlCl}_3)) = a_1 \cdot x^2(\text{AlCl}_3) + a_2 \cdot x(\text{AlCl}_3) + a_3 \quad (4.1)$$

Für die hier ermittelten Daten sowie die von FANNIN et al. [154] und ZHENG et al. [69] berichteten Werte wurden die Fit-Parameter a_1 , a_2 und a_3 nach Gl. 4.1 ermittelt und sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Die Polynome weisen eine gute Übereinstimmung bei einer mittleren Abweichung von $(1,9 \pm 0,4)$ % zwischen 25 mol% und 80 mol% AlCl_3 auf (Abb. 4.1). Da die Schmelztemperatur von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Gemischen oberhalb von 67 mol% AlCl_3 stark ansteigt [154], ist die Herstellung von Elektrolyten oberhalb dieses Wertes schwierig. Aus diesem Grund ist die Extrapolation der Dichtedaten eine wichtige Methode für die in Kapitel 4.2 diskutierten Modelle zur Beschreibung von Elektrodenprozessen.

Tab. 4.1: Dichte ρ_{IL} und Aluminiumionenkonzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten mit verschiedenen molaren Verhältnissen von AlCl_3 und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$. Die Werte von $c(\text{Al}^{\text{III}})$ wurden nach Gl. 4.2 berechnet. Die Parameter a_1 , a_2 und a_3 entsprechend den Fitparametern nach Gl. 4.1.

Stoffmengenanteil $x(\text{AlCl}_3) / \text{mol}\%$	Molares Verhältnis $\text{AlCl}_3:[\text{EMIm}]\text{Cl}$	Dichte $\rho_{IL} / \text{g cm}^{-3}$	Konzentration $c(\text{Al}^{\text{III}}) / \text{mol l}^{-1}$
33,33	0,5:1	$1,253 \pm 0,004$	$2,94 \pm 0,01$
50,00	1,0:1	$1,313 \pm 0,004$	$4,69 \pm 0,01$
60,00	1,5:1	$1,372 \pm 0,005$	$5,94 \pm 0,01$
66,66	2,0:1	$1,409 \pm 0,004$	$6,82 \pm 0,01$

a_1 $/ 10^5 \text{ g cm}^{-3} \text{ mol}\%^{-2}$	a_2 $/ 10^3 \text{ g cm}^{-3} \text{ mol}\%^{-1}$	a_3 $/ \text{g cm}^{-3}$	Quelle
$5,9 \pm 1,9$	$-1,20 \pm 1,90$	$1,226 \pm 0,044$	diese Arbeit
$4,7 \pm 0,4$	$-0,53 \pm 0,33$	$1,179 \pm 0,008$	[154]
$4,4 \pm 0,3$	$0,61 \pm 0,29$	$1,153 \pm 0,009$	[69]

Unter Verwendung von Gl. 4.1 mit den Fit-Parametern aus Tab. 4.1 und Gl. 4.2ⁱ kann die Aluminiumionenkonzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ im Elektrolyten^j für beliebige Elektrolytzusammensetzungen im und um den Fit-Bereich herum berechnet werden.

$$c(\text{Al}^{\text{III}}) = \frac{\frac{x(\text{AlCl}_3)}{100-x(\text{AlCl}_3)} \cdot \rho_{IL}}{\frac{x(\text{AlCl}_3)}{100-x(\text{AlCl}_3)} \cdot M(\text{AlCl}_3) + M([\text{EMIm}]\text{Cl})} \quad (4.2)$$

Die Werte für die hier untersuchten Elektrolyte sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Diese werden für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch strom- und potentialkontrollierte Sprungexperimente (Kap. 4.1.3) und die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung der Aluminiumabscheidung und -auflösung (Kap. 4.2.2) benötigt.

4.1.2 Elektrische Leitfähigkeit

Der OHM'sche Widerstand R_Ω von 1,5:1- und 2,0:1-Elektrolyten wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie bei der Frequenz f_N bestimmt, bei der der Imaginärteil

ⁱHerleitung dieser Gleichung in Anh. A.2.1.

^jDie Verwendung von des Ausdrucks Al^{III} dient lediglich der Vereinfachung und einem besseren Verständnis. Es gibt keine Hinweise darauf, dass nennenswerte Mengen freier Aluminiumionen in ILS vorliegen.

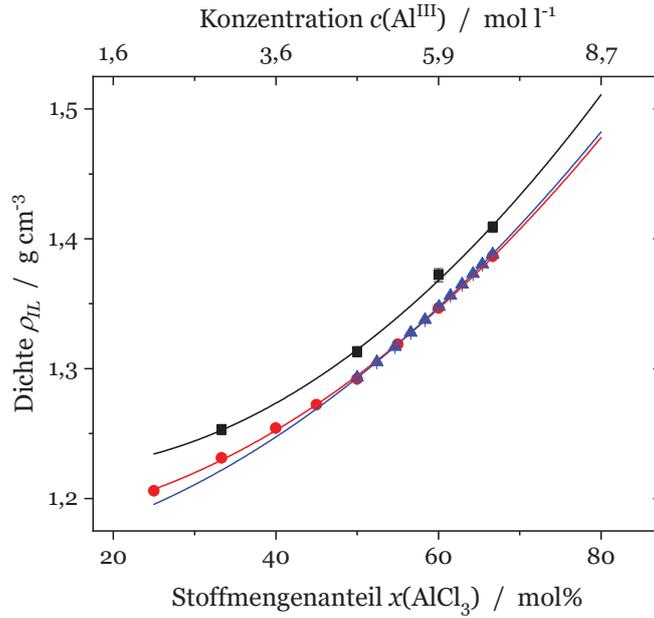


Abb. 4.1: Dichte ρ_{IL} vs. Stoffmengenanteil $x(\text{AlCl}_3)$ in $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ auf Basis der vorliegenden Arbeit (\blacksquare) sowie der Daten von FANNIN et al. [154] (\bullet) und ZHENG et al. [69] (\blacktriangle). Die jeweiligen polynomiellen Fits zweiter Ordnung (--- , --- bzw. ---) nach Gl. 4.1 sind eingezeichnet. Zur Umrechnung des Stoffmengenanteils $x(\text{AlCl}_3)$ (untere x-Achse) in die Konzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ (obere x-Achse) nach Gl. 4.2 wurde der Mittelwert der drei Datensätze verwendet.

der Impedanz $\text{Im}(Z)$ gleich Null ist (Abb. A.4b in Anh. A.3.1). Diese Frequenz sinkt zwischen 25°C und 100°C linear mit steigender Temperatur von $18,3\text{kHz}$ auf $9,8\text{kHz}$ (1,5:1-Elektrolyt) bzw. von $21,3\text{kHz}$ auf $11,7\text{kHz}$ (2,0:1-Elektrolyt) ab. Eine Diskussion zur Ursache der Frequenzverschiebung ist Anhang A.3.1 zu entnehmen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ wurde aus R_Ω nach Gl. 3.1 berechnet.

Aus [19, 26] geht hervor, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ von ILs mit komplexen Anionen [156, 157] bzw. von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten geringer LEWIS-Acidität [156, 158] durch die VOGEL-TAMMANN-FULCHER-Gleichung [159], aber auch durch die ARRHENIUS-Gleichung [160] beschrieben wurde. In der vorliegenden Arbeit weist die ARRHENIUS-Auftragung von κ eines 1,5:1- und eines 2,0:1-Elektrolyten im untersuchten Temperaturbereich eine hohe Linearität auf (Korrelationskoeffizient $R_K^2 > 0,993$ bzw. $R_K^2 > 0,999$, Abb. 4.2a und 4.2b). Daher kann $\kappa(T)$ dieser Elektrolyte in guter Näherung mit einem ARRHENIUS-Gesetz beschrieben werden (Gl. 4.3).

$$\kappa(T) = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Die ermittelten Werte für den präexponentiellen Term κ_0 und die Aktivierungsenergie E_A sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Für eine gegebene Temperatur ist κ eines 1,5:1-

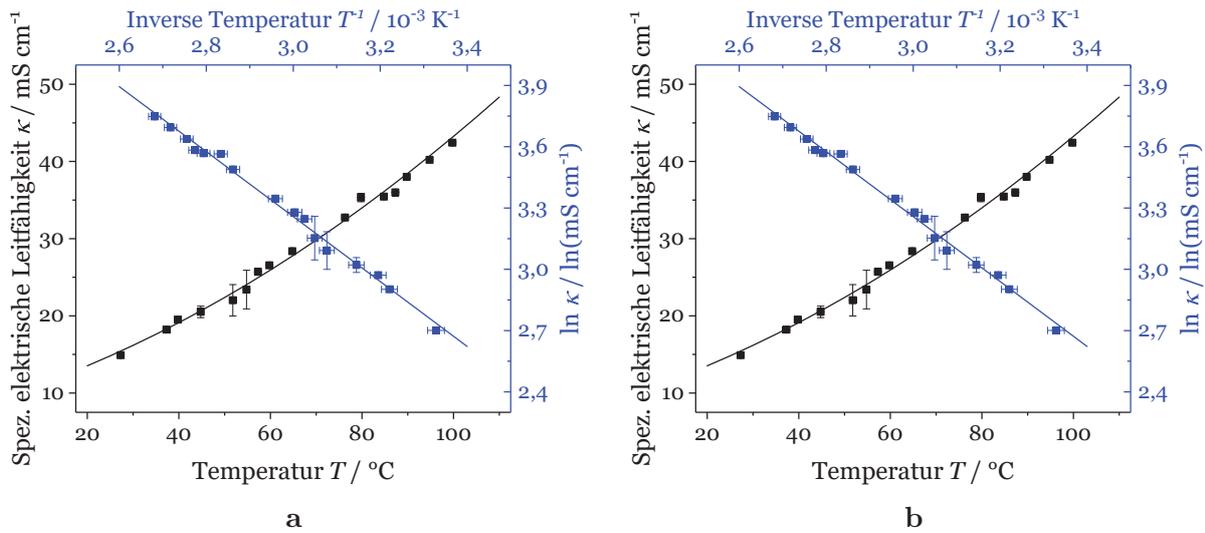


Abb. 4.2: Spezifische elektrische Leitfähigkeit κ vs. Temperatur T (■) und zugehörige ARRHENIUS-Auftragung (■) für einen (a) 1,5:1- und (b) 2,0:1-Elektrolyten sowie entsprechende Fits (— und —) nach Gl. 4.3.

Elektrolyten ($15,5 \text{ mS cm}^{-1}$ bei ca. 27°C) geringfügig höher als die eines 2,0:1-Elektrolyten ($13,7 \text{ mS cm}^{-1}$ bei ca. 27°C). Die Differenz nimmt im Bereich von ca. 27°C bis 100°C von etwa 13 % auf 3 % ab. Diese Tendenz stimmt mit der Literatur überein [19, 155, 158, 161, 162]. Die Aktivierungsenergie E_A eines 1,5:1-Elektrolyten ist ca. 10 % geringer als die eines 2,0:1-Elektrolyten. JIANG et al. [161] berichteten von einer vergleichbaren Tendenz, wobei ein Unterschied von nur 3 % festgestellt wurde. Einerseits ist die Viskosität eines 1,5:1-Elektrolyten um 10 % höher als die eines 2,0:1-Elektrolyten [69], was eine niedrigere Ionenbeweglichkeit erwarten lässt. Andererseits ist die Konzentration von AlCl_4^- in einem 1,5:1-Elektrolyten deutlich höher, was zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit bzw. geringeren Aktivierungsenergie, aufgrund ihrer geringeren Ionengröße und der damit verbundenen höheren Ionenbeweglichkeit, führt.

4.1.3 Massentransport

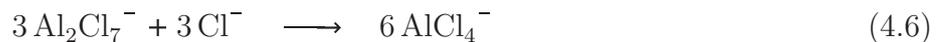
In Kapitel 4.2.1 wird anhand von zyklischer Voltammogramme (engl. **Cyclic Voltammogram**, CV) gezeigt, dass es sich bei der Abscheidung und Auflösung von Aluminium in der verwendeten IL um eine quasi-reversible Reaktion handelt. Daher ist die Anwendung der Gleichungen von RANGLES und SEVCIK [89, 163, 164], die nur für vollständig reversible oder vollständig irreversible Reaktionen gelten, in diesem Fall nicht möglich. Weiterhin stellt die Aggressivität des Elektrolyten gegenüber vielen Materialien (Anh. A.1.4) eine Herausforderung bzgl. der Nutzung von Geräten, wie rotierenden Scheibenelektroden, dar. Daher kamen in der vorliegenden Arbeit Sprungexperimente (Kap. 2.2.1) zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Al_2Cl_7^- zum Einsatz [19, 155, 165–167].

Tab. 4.2: Präexponentielle Terme D_0 bzw. κ_0 und Aktivierungsenergien E_A für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ bzw. des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ entsprechend Gl. 4.3 bzw. 4.7.

Molares Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{[EMIm]Cl}$	Spezifische elektrische Leitfähigkeit κ	
	$\kappa_0 / \text{S cm}^{-1}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
1,5:1	$3,1 \pm 0,4$	$13,2 \pm 0,3$
2,0:1	$5,2 \pm 0,3$	$14,9 \pm 0,2$
Molares Verhältnis $\text{AlCl}_3:\text{[EMIm]Cl}$	Diffusionskoeffizient D	
	$D_0 / 10^8 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$
2,0:1	$2,3 \pm 0,6$	$14,6 \pm 0,8$

Die Sprungexperimente hoher Amplitude erfolgten in einem 2,0:1-Elektrolyten, auf dem die folgenden Kapitel dieser Arbeit aufbauen. Basierend auf der Arbeit von GALE et al. [165] wurde angenommen, dass die Konzentration von Al_2Cl_7^- der Hälfte der Aluminiumionenkonzentration im Elektrolyten entspricht, d. h. $c(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) = (3,41 \pm 0,01) \text{ mol l}^{-1}$ (Tab. 4.1). Dass diese Annahme gerechtfertigt ist, konnte mittels RAMAN-Spektroskopie bestätigt werden (Kap. 4.3.1).

Die Nettoreaktion der Aluminiumabscheidung (Gl. 4.4) [19] setzt sich aus einer elektrochemischen Reaktion (Gl. 4.5) sowie einer chemischen Reaktion (Gl. 4.6) zusammen^k.



Die Nettoreaktion setzt vier Mol Al_2Cl_7^- und drei Elektronen um, weshalb die Zahl der übertragenen Elektronen z je Mol Al_2Cl_7^- gleich $3/4$ ist.

Stromkontrollierte Sprungexperimente

Kathodische Pulsamplituden von $|j| > 60 \text{ mA cm}^{-2}$ wurden gewählt (Abb. 4.3a). In Einklang mit der Theorie (Kap. 2.2.1) [88, 89], fällt das gemessene Potential zum Zeitpunkt

^kAn dieser Stelle wird vernachlässigt, dass die Reaktionen nach Gl. 4.4 bis 4.6 nicht in einem Schritt ablaufen, sondern sich auf mehrere Teilschritte aufteilen. Dies wird in Kapitel 4.2.1 detailliert diskutiert.

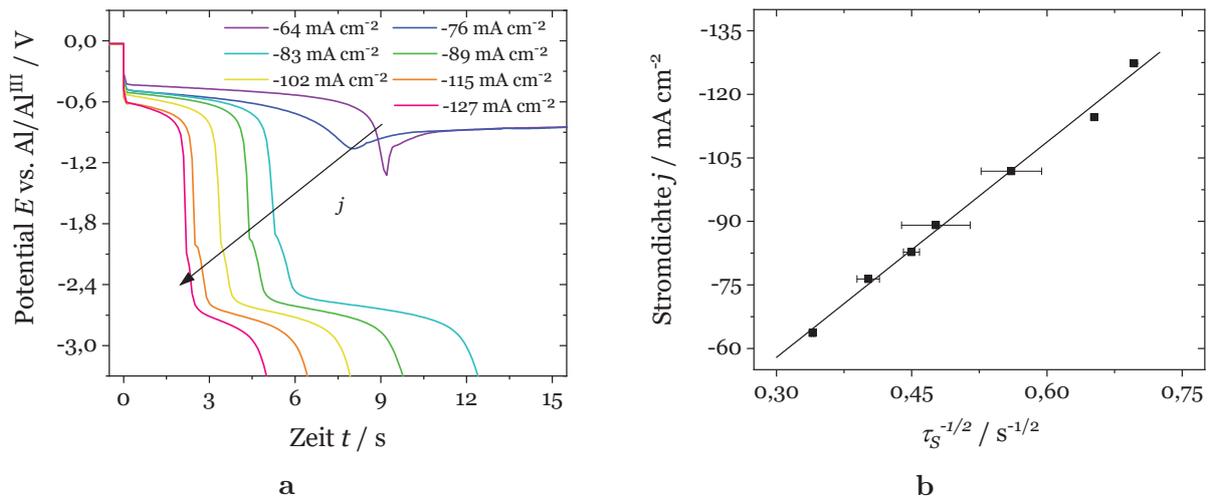


Abb. 4.3: (a) Potential–Transienten für stromkontrollierte Sprungexperimente an einer Al–AE in einen 2,0:1–Elektrolyten und (b) Auftragung von Stromdichte j vs. Transitionszeit τ_S mit linearem Fit.

des Strompulses von ca. 0 V^1 auf Werte von $-0,3 \text{ V}$ bis $-0,7 \text{ V}$ ab und folgt anschließend einem plateauartigen Verlauf. Der Spannungsabfall ist auf den OHM'schen Widerstand des Elektrolyten (Gl. 2.23), den Durchtrittswiderstand der elektrochemischen Reduktion (Gl. 2.24) und die sich ausbildende Konzentrationsüberspannung (Gl. 2.26) zurückzuführen, wie in Kapitel 4.2.1 detailliert diskutiert wird. Aufgrund der komplexen Geometrie der elektrochemischen Zelle ist eine direkte Korrelation des Spannungsabfalls mit der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten schwierig. Die Bestimmung der Zellkonstanten nach Gl. 3.1 wäre erforderlich. Das Verhältnis des Spannungsabfalls zum aufgeprägten Strom aller Potentialtransienten beträgt im Mittel $(511 \pm 7) \Omega$, was aufgrund seiner Konstanz dem zu erwartenden OHM'schen Verhalten entspricht. Nach der Transitionszeit τ_S ist $c_O(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ auf Null abgesunken, was ein kathodischeres Potential zur Aufrechterhaltung des aufgeprägten Stromes durch Einsetzen der Zersetzung von $[\text{EMIm}]^+$ bei $-2,5 \text{ V}$ bis $-2,8 \text{ V}$ zur Folge hat [19, 168, 169]. Für Sprungamplituden $|j| < 80 \text{ mA cm}^{-2}$ kann ein maximales kathodisches Potential von ca. -1 V festgestellt werden. Diese Stromdichten reichen aus, um eine erste Zersetzung von $[\text{EMIm}]^+$ zu verursachen [168, 169]. Wahrscheinlich interagieren die Zersetzungsprodukte mit der Elektrodenoberfläche und beeinflussen die Überspannung für die Aluminiumreduktion [169], was zum beobachteten Absinken des Potentials führt (Abb. 4.3a).

¹Bedingt durch den Verunreinigungen im Elektrolyten ist das gemessene Potential nicht exakt Null, wie es theoretisch anzunehmen wäre. Da die absoluten Potentialwerte für die weiteren Betrachtungen nicht von Bedeutung sind, ist das vernachlässigbar.

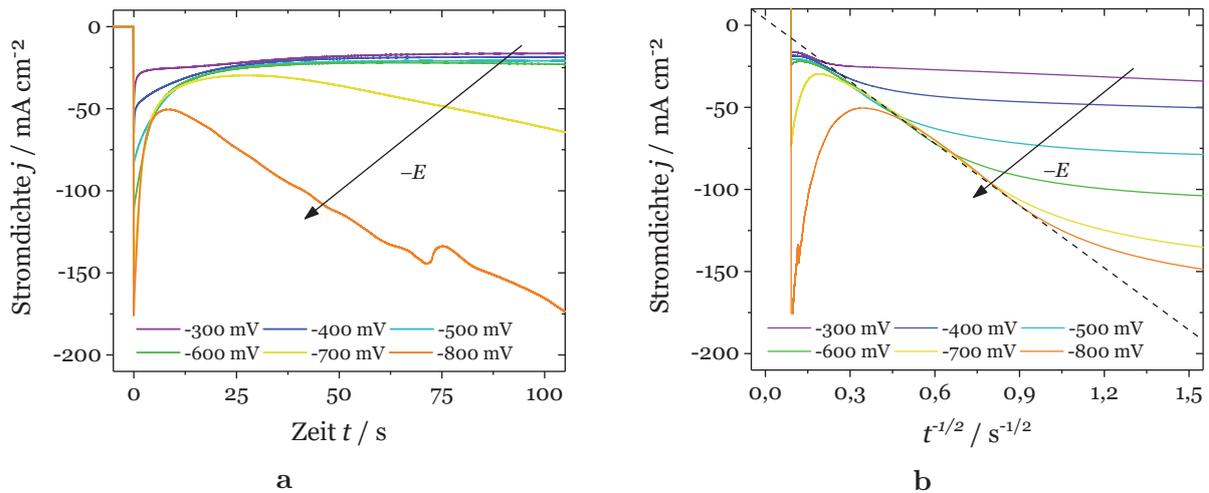


Abb. 4.4: (a) Stromdichte–Transienten für potentialkontrollierte Sprungexperimente an einer Al–AE in einem 2,0:1–Elektrolyten und (b) COTTRELL–Auftragung mit eingezeichnetem gemeinsamen linearem Bereich der Kurven (---).

Die Werte von τ_S wurden aus dem Schnittpunkt der Tangenten ermittelt, die an die Potential–Transienten angelegt wurden (Abb. 2.1c). Die Auftragung von j vs. $\tau_S^{-1/2}$ folgt einem linearen Zusammenhang ($R_K^2 > 0,999$, Abb. 4.3b), was die zu erwartende Diffusionskontrolle bestätigt. Aus dem Anstieg der Regressionsgeraden, die durch den Koordinatenursprung verläuft, wurde $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ nach Gl. 2.19 [88] zu $(7,0 \pm 0,2) 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Der Wert stimmt gut mit der Literatur überein [166, 170, 171].

Potentialkontrollierte Sprungexperimente

Um die Verlässlichkeit des oben ermittelten Diffusionskoeffizienten zu überprüfen, wurden Potentialsprungexperimente mit kathodischen Pulsamplituden von $\Delta E = E_1 - E_0 > 300 \text{ mV}$ durchgeführt (Abb. 4.4a). Alle Transienten weisen eine hohe Stromdichte im Moment des Potentialsprungs auf. Dieser resultiert aus der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Während bei kleinen Sprungamplituden ($|\Delta E| < 400 \text{ mV}$) der für Diffusionskontrolle charakteristische, zu $t^{-1/2}$ proportionale Verlauf (Abb. 2.1c, Kap. 2.2.1) nicht zu beobachten ist, tritt dieser bei höheren Amplituden auf. Werden diese weiter erhöht ($|\Delta E| > 700 \text{ mV}$), weichen die Transienten bereits nach wenigen Sekunden vom COTTRELL–Verhalten ab und die Stromdichte steigt kontinuierlich an (Abb. 4.4a). Das ist auf die Zunahme der Oberflächenrauheit bzw. der aktiven Elektrodenoberfläche, aufgrund der Abscheidung der Aluminiumschicht, zurückzuführen. Aus REM–Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) geht hervor, dass sich auf der Elektrodenoberfläche eine relativ glatte Schichtmorphologie bei niedrigen Potentialen ausbildet, die der unbeschichteten Elektroden ähnlich ist (Abb. 4.5b und 4.5a). Hohe Abscheidopotentiale führen zu einer sehr rauen Oberflächenmorphologie (Abb. 4.5c). Die Auftragung von j vs. $t^{-1/2}$

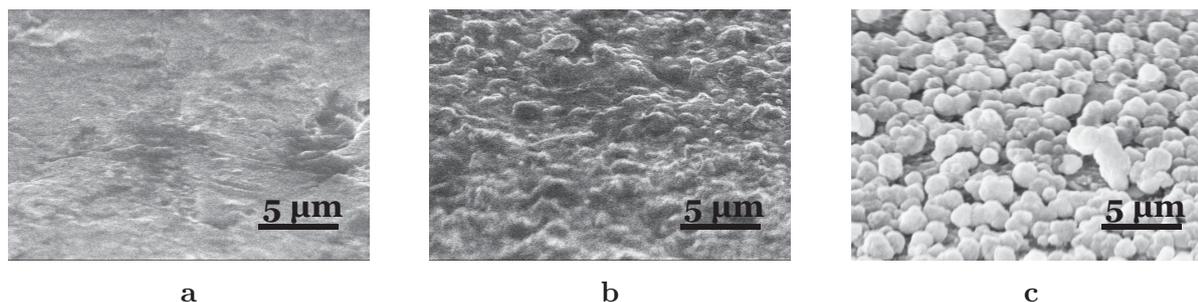


Abb. 4.5: REM–Aufnahmen der Oberfläche einer Al–AE (a) in geschliffenem Zustand (4000er Körnung) ohne Abscheidung und nach anschließender Beschichtung mit Aluminium bei (b) -300 mV bzw. (c) -800 mV in einem 2,0:1–Elektrolyten. Die geflossene Ladungsmenge betrug ca. 65 mC mm^{-2} für (b) und (c).

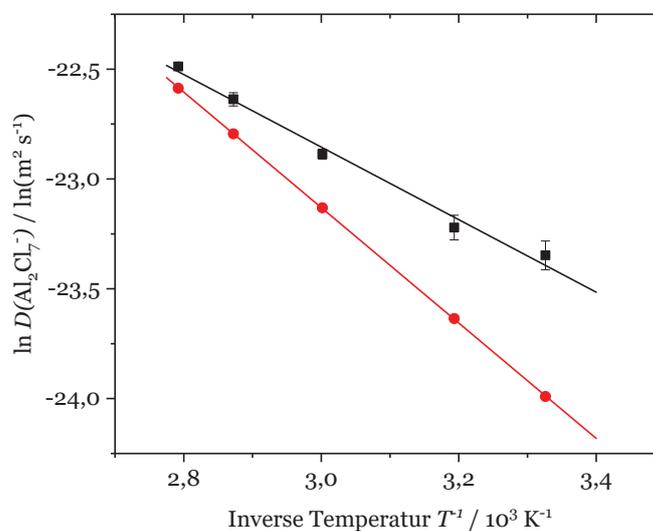


Abb. 4.6: ARRHENIUS–Auftragung des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ (■), ermittelt durch Sprungexperimente, und $D([\text{EMIm}]^+)$ (●), abgeschätzt aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ (Gl. 4.10), sowie zugehörige lineare Fits (— und —).

zeigt einen linearen Verlauf zwischen $0,25 \text{ s}^{-1/2}$ bis $0,80 \text{ s}^{-1/2}$, der auf Diffusionskontrolle hindeutet und für alle Transienten einen vergleichbaren Anstieg hat (Abb. 4.4b). Aus dem Mittelwert der Anstiege wurde der Wert des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ nach der COTTRELL–Gleichung (Gl. 2.21) zu $(7,3 \pm 0,5) 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet und stimmt somit gut mit dem oben diskutierten Wert und Literaturangaben überein. Der mittlere Wert für den Diffusionskoeffizienten beider Sprungmethoden ist in Tab. 4.3 aufgeführt und wurde für die weiteren Betrachtungen zur Elektrodenkinetik und anodischen Passivierung in Kapitel 4.2 verwendet.

Zusätzlich wurde $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ bis 85°C analog zur oben beschriebenen Methode ermittelt. Die ARRHENIUS–Auftragung des Diffusionskoeffizienten folgt im untersuchten Temperaturbereich einem linearen Verlauf ($R_K^2 > 0,989$, Abb. 4.6). Daher kann die

Tab. 4.3: Vergleichende Übersicht der Diffusionskoeffizienten von AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ für einen 1,5:1- und einen 2,0:1-Elektrolyten bei (27 ± 2) °C. Die angegebenen Werte basieren auf strom- und potentialkontrollierten Sprungexperimenten sowie Berechnungen auf Basis der NERNST-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.9) und der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.11). Dabei wurden die Ionenradien r_I und die Elektrolytviskositäten η_d relativ zu $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ aus den Sprungexperimenten (Spalte *relativ*) oder Absolutwerte der Ionenradien r_I und Elektrolytviskositäten η_d (Spalte *absolut*) verwendet, wie im Text erläutert wird.

Elektrolyt	Ion	Sprung- experimente	Diffusionskoeffizient $D / 10^{11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$				Literatur †† (vergleichb. ILS)
			NERNST- EINSTEIN	STOKES- EINSTEIN	relativ	absolut	
2,0:1	AlCl_4^- †	-	-	-	$9,6 \pm 3,7$	$5,4 \pm 0,2$	-
	Al_2Cl_7^-	$7,2 \pm 0,3$	-	-	$7,2 \pm 0,3$	$4,0 \pm 1,2$	$6,9$ [172]
	$[\text{EMIm}]^+$	-	$3,3 \pm 1,5$	-	$7,3 \pm 3,7$	$4,4 \pm 0,8$	6 bis 14,4 [19, 173, 174]
1,5:1	AlCl_4^- †	-	-	-	$8,6 \pm 3,4$	$4,9 \pm 0,2$	-
	Al_2Cl_7^-	-	-	-	$6,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 1,1$	3,9 bis 6,9 [172, 175]
	$[\text{EMIm}]^+$	-	-	-	$6,6 \pm 3,3$	$4,0 \pm 0,8$	6 bis 14,4 [19, 173, 174]

† Aufgrund des negativeren Reduktionspotentials im Vergleich zu $[\text{EMIm}]^+$ sind experimentell

bestimmte Werte für den Diffusionskoeffizienten von AlCl_4^- nicht verfügbar [19].

‡ Die verwendeten Ionenradien betragen (310 ± 10) pm, (460 ± 140) pm und (390 ± 70) pm für AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- bzw. $[\text{EMIm}]^+$.

†† Die angegebenen Werte beziehen sich auf Temperaturen von 25 °C bis 30 °C.

Temperaturabhängigkeit von $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ in einem 2,0:1-Elektrolyten mit einem ARRHENIUS-Gesetz nach Gl. 4.7 beschrieben werden.

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Die ermittelten Werte für den präexponentiellen Term D_0 und die Aktivierungsenergie E_A betragen $(2,3 \pm 0,6) 10^8 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $(14,6 \pm 0,8) \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tab. 4.2).

Theoretische Betrachtungen zum Massentransport

Ein 2,0:1-Elektrolyt besteht primär aus Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ (Kap. 4.3.1), weshalb seine elektrische Leitfähigkeit maßgeblich von diesen Ionen bestimmt wird. Aus diesem Grund ist die Ähnlichkeit der Werte der Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit und der Diffusion (Tab. 4.2), die sich um lediglich 2 % voneinander unterscheiden, in Einklang mit der Theorie und deutet darauf hin, dass der Diffusionskoeffizient von $[\text{EMIm}]^+$ in der gleichen Größenordnung, wie der von Al_2Cl_7^- liegt. Neben Verunreinigungen in der Größenordnung einiger ppm (z. B. Eisen und Titan aus AlCl_3) existieren geringe Mengen von AlCl_4^- und Cl^- aufgrund des Reaktionsgleichgewichts dieser Ionen und Al_2Cl_7^- im 2,0:1-Elektrolyten (Gl. 4.8) [155, 166, 176] (Kap. 4.3.1).



Sowohl Al_2Cl_7^- als auch $[\text{EMIm}]^+$ sind jeweils einfach negativ bzw. positiv geladen und ihre Konzentration ist aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung in einem 2,0:1-Elektrolyten virtuell gleich. Auf dieser Basis erlaubt die NERNST-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.9) [19, 173, 174, 177], die eine Verbindung zwischen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Diffusion herstellt, die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von $[\text{EMIm}]^+$ mit Hilfe der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und des Diffusionskoeffizienten von Al_2Cl_7^- (Tab. 4.3 und Gl. 4.10).

$$\kappa(T) = \frac{F^2}{RT} \cdot \sum_p z_p^2 c_p D_p(T) \quad (4.9)$$

$$D([\text{EMIm}]^+, T) = \frac{\kappa(T) \cdot RT}{(Fz)^2 c([\text{EMIm}]^+, T) - D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-, T)} \quad (4.10)$$

In Gl. 4.9 und 4.10 ist p der Laufindex über alle ionischen Spezies. Die berechneten temperaturabhängigen Werte für $[\text{EMIm}]^+$ unter Einbezug der Daten in Tab. 4.1 und 4.3 sind in Abb. 4.6 dargestellt. Der Diffusionskoeffizient von $[\text{EMIm}]^+$ bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ ist ca. $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und somit ca. 50 % geringer als der von Al_2Cl_7^- , was der obigen Annahme, dass beide Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung liegen,

zunächst widerspricht. Aufgrund von Ionenpaarbildung in ILs tragen nicht alle Ionen zur elektrischen Leitfähigkeit bei [19, 174, 175]. Daher ist anzunehmen, dass der reale Diffusionskoeffizient von $[\text{EMIm}]^+$ höher ist als der berechnete, was in Einklang mit der Literatur ist [172, 175]. Darüber hinaus ist die in dieser Arbeit ermittelte Dichte ca. 2 % höher als in anderen Arbeiten (Kap. 4.1.1). Daher könnte die angenommene Konzentration von Al_2Cl_7^- bzw. $[\text{EMIm}]^+$ zu hoch sein (Gl. 4.2, Tab. 4.1). Daraus würde auf Basis der NERNST–EINSTEIN–Gleichung (Gl. 4.9) ein höherer Diffusionskoeffizient für $[\text{EMIm}]^+$ folgen. Der durch Dichte–basierte Fehler ist aber mit weniger als 1 % als vernachlässigbar einzuschätzen.

Die STOKES–EINSTEIN–Gleichung (Gl. 4.11) [172, 173, 178–181] stellt eine Verbindung zwischen den Diffusionskoeffizienten D_p und dem Radius $r_{I,p}$ eines Ions p sowie der Viskosität η_d des Elektrolyten her.

$$D_p = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta_d \cdot r_{I,p}} \quad (4.11)$$

In Gl. 4.11 ist N_A die AVOGADRO–Konstante. Die Viskosität η_d eines 1,5:1– (14,8 mPa s bei 27 °C) und eines 2,0:1–Elektrolyten (13,3 mPa s bei 27 °C) unterscheiden sich um ca. 11 % [69, 182, 183]. Die STOKES–EINSTEIN–Gleichung (Gl. 4.11) geht von kugelförmigen Teilchen aus. Ein Ionenradius von $r_I(\text{AlCl}_4^-) = 300$ pm wurde mittels DFT abgeschätzt, welches aufgrund seiner tetraedrischen Geometrie als kugelförmig angenommen werden kann. Der Wert stimmt gut mit Literaturangaben über (300 pm [184], 320 pm [172]). Das Al_2Cl_7^- hingegen weist eine ellipsoide Geometrie auf. Die Angabe geeigneter effektiver Ionenradien ist essentiell für die Anwendung der STOKES–EINSTEIN–Gleichung (Gl. 4.11) auf nicht–kugelförmige Teilchen. CARPER et al. [172] schlagen einen effektiven Ionenradius von $r_I(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) = 500$ pm bis 600 pm vor. Eigene DFT–Berechnungen (Kap. 4.3.1) haben ergeben, dass der Ionenradius $r_I(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ entlang seiner Längsachse ca. 480 pm und entlang der übrigen Achsen ca. 320 pm bzw. 330 pm beträgt. Für $[\text{EMIm}]^+$ wurden Ionenradien von $r_I([\text{EMIm}]^+) = 320$ pm bis 460 pm berichtet [19, 172, 173].

Basierend auf den oben diskutierten Ionenradien $r_{I,p}$ und der Viskosität $\eta_{d,q}$ des q -ten Elektrolyten [69, 182, 183] relativ zu einander und unter Verwendung der STOKES–EINSTEIN–Gleichung (Gl. 4.11) können die Diffusionskoeffizienten D_p von AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ in Bezug auf $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$, aus den Sprungexperimenten (Kap. 4.1.3), in einem 2,0:1–Elektrolyten mit dessen Viskosität $\eta_d(2,0 : 1)$ abgeschätzt werden (Gl. 4.12 bis 4.14).

$$D_{rel,p} = D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) \cdot B_r^{1-} \cdot B_{\eta_d}^{-1} \quad (4.12)$$

$$B_r = \frac{r_{I,p}}{r_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}} \quad (4.13)$$

$$B_{\eta_d} = \frac{\eta_{d,q}}{\eta_d(2,0 : 1)} \quad (4.14)$$

Der mittlere Ionenradius von AlCl_4^- ist z. B. ca. 33 % geringer als Al_2Cl_7^- ($B_r = 0,67$), während die Viskosität eines 1,5:1-Elektrolyten ca. 11 % höher im Vergleich zu einem 2,0:1-Elektrolyten ist ($B_{\eta_d} = 0,89$). Daher ist $D(\text{AlCl}_4^-)$ in einem 1,5:1-Elektrolyten ca. 33 % höher als in einem 2,0:1-Elektrolyten. Daraus folgt $D(\text{AlCl}_4^-) = 9,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 4.3 (STOKES-EINSTEIN, relativ) aufgeführt. Diffusionskoeffizienten, die aus den Absolutwerten (Ionenradien und Elektrolytviskositäten) berechnet wurden sind in Tab. 4.3 (STOKES-EINSTEIN, absolut) zu finden.

Eine allgemeinere Form der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.11) [180] wurde von SUTHERLAND [181, 185] noch vor der Publikation von EINSTEIN [178] gegeben (Gl. 4.15). Diese enthält den zusätzlichen SUTHERLAND-Faktor Θ (Gl. 4.16), welcher den Gleitreibungskoeffizient δ beinhaltet.

$$D_p = \frac{RT}{6\pi \cdot \Theta \cdot N_A \cdot \eta_d \cdot r_{I,p}} \quad (4.15)$$

$$\Theta = \frac{1 + 2 \frac{\eta_d}{\delta \cdot r_{I,p}}}{1 + 3 \frac{\eta_d}{\delta \cdot r_{I,p}}} \quad (4.16)$$

Der Gleitreibungskoeffizient δ beschreibt die Reibung zwischen dem diffundierenden Teilchen und dem Lösungsmittel. Für unendlich hohe Reibung ($\delta = \infty$), vereinfacht sich Gl. 4.15 zur STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.11). Bei schwacher Wechselwirkung zwischen diffundierendem Teilchen und Lösungsmittel ($\delta = 0$) nimmt das Produkt 6Θ den Wert 4 an. Dieser Grenzfall wurde von VOROTYNTSEV et al. [181] für ILs vorgeschlagen. In diesem Fall erhöhen sich die in Tab. 4.3 (STOKES-EINSTEIN, absolut) angegebenen Werte um 50 % und stimmen dann gut mit den relativen Werten (STOKES-EINSTEIN, relativ) überein. Der Diffusionskoeffizient von $[\text{EMIm}]^+$, basierend auf Gl. 4.9, stimmt gut mit dem nach Gl. 4.11 berechneten überein. Da die Diffusionskoeffizienten nach der SUTHERLAND-Gleichung (Gl. 4.15) [185] sowohl mit den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten als auch mit der Literatur übereinstimmen (Tab. 4.3) [166, 170, 171], wird die obige Vermutung, dass der Diffusionskoeffizient von $[\text{EMIm}]^+$ in einem 2,0:1-Elektrolyten höher ist, als der nach der NERNST-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.9) berechnete, unterstützt.

Die Differenz der experimentell bestimmten elektrischen Leitfähigkeit eines 1,5:1- und eines 2,0:1-Elektrolyten beträgt ca. 13 %. Jene auf Basis der oben diskutierten Diffusionskoeffizienten (Tab. 4.3) ist ca. 13 % (STOKES-EINSTEIN, relativ) bzw. 15 % (STOKES-EINSTEIN, absolut) und somit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Werte, basierend auf den absoluten Werten für die Elektrolytviskositäten und die Ionenradien, unterscheiden sich um 15 % bis 25 % im Vergleich zu den experimentellen Werten, was auf Ionenpaarbildung in den Elektrolyten hindeutet [19, 172, 174], deren detailliertere Untersuchung jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit liegt.

4.1.4 Zwischenfazit

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 wurde die Grundlage für die Diskussion in Kapitel 4.2 geschaffen. Dies beinhaltete die Ermittlung eines kontinuierlichen polynomiellen Ausdrucks der Dichte des Elektrolyten in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von AlCl_3 . Darauf aufbauend kann die Konzentration der Aluminiumionen im Elektrolyten unter Verwendung einer in diesem Kapitel diskutierten Gleichung aus dem Stoffmengenanteil von AlCl_3 berechnet werden.

Das wiederum stellte die Basis für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten von Al_2Cl_7^- in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ dar, welcher durch Sprungexperimente bestimmt und im Kontext der Charakteristika der Schichtmorphologie diskutiert wurde. In diesem Zuge wurde das Temperaturverhalten des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ untersucht und mit einem *ARRHENIUS*-Gesetz beschrieben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen und der Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten von 1,5:1- und 2,0:1-Elektrolyten, die ebenfalls durch ein *ARRHENIUS*-Gesetz beschrieben werden können, wurden die Diffusionskoeffizienten von AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ in diesen Elektrolyten abgeschätzt. Hierzu wurden die *NERNST-EINSTEIN*-, die *STOKES-EINSTEIN*- sowie die *SUTHERLAND*-Gleichung verwendet. Die gewonnenen Daten sind für die Diskussion der Elektrodenkinetik und der anodischen Passivierung essentielle Eingangsparameter (Kap. 4.2.1 und 4.2.2).

4.2 Galvanische Abscheidung und Auflösung von Aluminium

Die Leistungsfähigkeit eines galvanischen Aluminiumprozesses sowie dessen Stabilität und Reproduzierbarkeit wird maßgeblich durch die Elektrodenkinetik bestimmt. Die technische Anwendbarkeit abgeschiedener Schichten hängt außerdem stark von der Haftung auf dem Substrat ab und wird daher signifikant durch die Vorbehandlung bestimmt. In diesem Kapitel werden daher die Elektrodenkinetik der Aluminiumabscheidung und -auflösung, das Verhalten löslicher Anoden bei hohen Stromdichten und die Vorbehandlung von Stahl in ILs diskutiert. Es werden somit wichtige Ergebnisse geliefert, die es ermöglichen, leistungsstarke elektrochemische Prozesse zu entwickeln. Diese sind über das für die vorliegende Arbeit formulierte Ziel, der Abscheidung von Legierungen für den kathodischen Korrosionsschutz, hinaus von Bedeutung für die Entwicklung aluminiumbasierter Batterien mit hoher Energiedichte [158, 186–189].

4.2.1 Elektrodenkinetik

Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, kann von mehreren Elektronentransfers bei der Reduktion und Oxidation von Aluminium ausgegangen werden, von denen einer die Rate der Gesamtreaktion maßgeblich bestimmt. Die Elektrodenkinetik und der RDS der Abscheidung und Auflösung von Aluminium wurde für HTMS [47, 105, 190], THF-basierte Elektrolyte [58, 109, 191] und ILs [22, 192] untersucht. Mit Ausnahme der Ermittlung anodischer Transferkoeffizienten für [EMIm]Al₂Cl₇ durch WANG et al. [22], scheint bisher noch keine systematische Untersuchung zum Abscheide- und Auflösungsmechanismus von Aluminium in AlCl₃/[EMIm]Cl-ILs erfolgt zu sein.

Zyklovoltammetrische Untersuchungen

Ein typisches CV einer W-AE in [EMIm]Al₂Cl₇ ist in Abb. 4.7a dargestellt. Das Potential wurde ausgehend von E_{OCP} (ca. 10 mV) in kathodische Richtung variiert. Die Aluminiumabscheidung aus [EMIm]Al₂Cl₇ ist durch zwei Stromwellen C_1 (–90 mV bis –300 mV) und C_2 (–450 mV bis –700 mV) gekennzeichnet. Die Stromwellen A_1 (60 mV bis 200 mV) und A_2 (390 mV bis 620 mV) stellen die korrespondierenden Wellen der Aluminiumauflösung dar, was von ABBOTT et al. [21] durch Variation der Umkehrpotentiale gezeigt wurde. Sie beobachteten mittels AFM-Untersuchungen, dass kleine Aluminiumkörner bei A_1 aufgelöst werden. Daraus schlossen sie, dass die Stromwellen der Abscheidung und Auflösung von nanokristallinem (C_1 und A_1) bzw. mikrokristallinem (C_2 und A_2) Aluminium zu zuordnen sind. Die Ursache hierfür ist bisher nicht identifiziert, könnte aber auf eine kornverfeinernde Wirkung von [EMIm]⁺ zurückzuführen sein [19, 169].

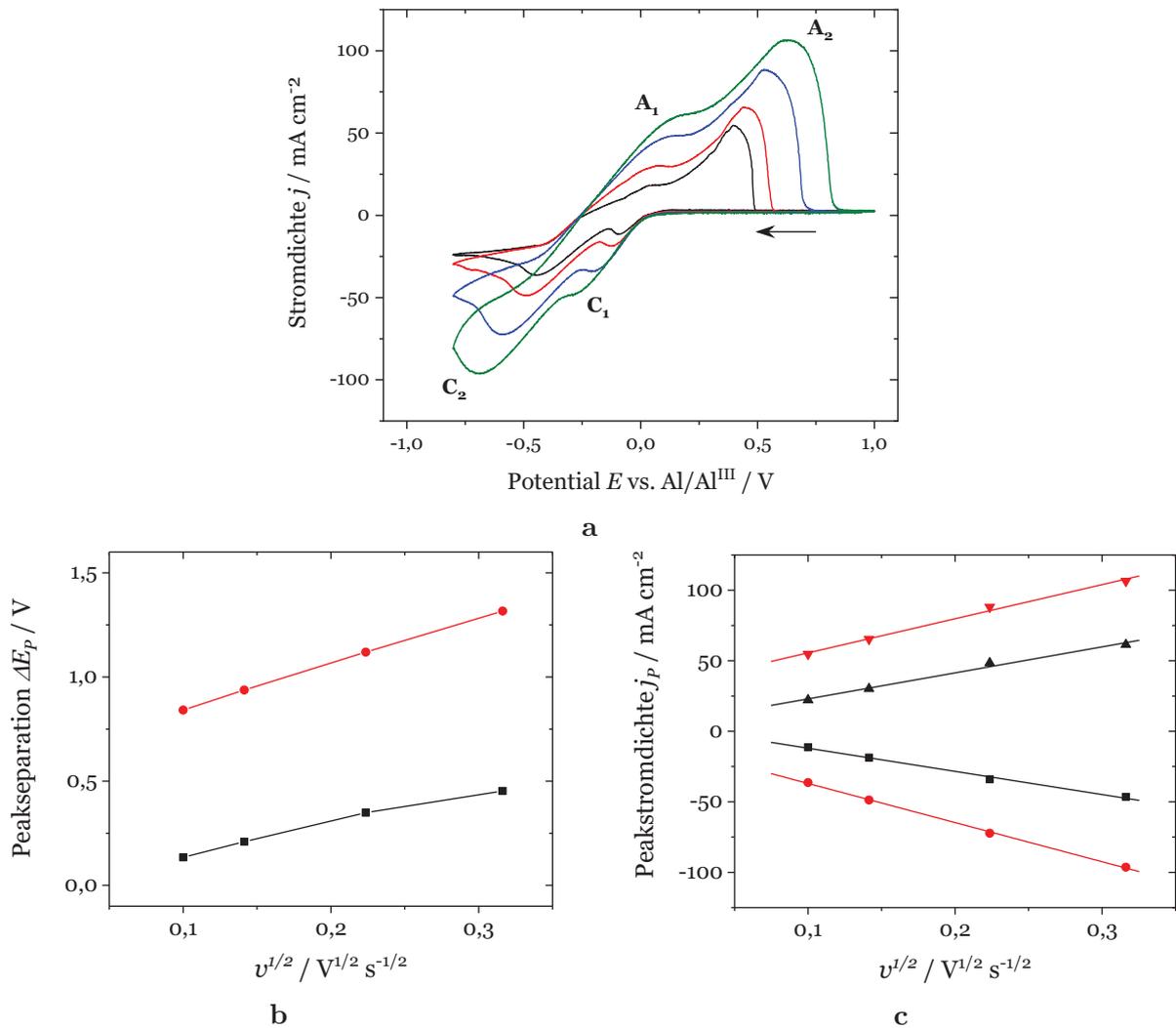


Abb. 4.7: (a) Zyklisches Voltammogramm einer W-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ bei 10 mV s^{-1} (—), 20 mV s^{-1} (—), 50 mV s^{-1} (—) und 100 mV s^{-1} (—). (b) Peakseparation ΔE_p der korrespondierenden Stromwellen A_1/C_1 (■) und A_2/C_2 (●) und (c) Peakstromdichte vs. $v^{1/2}$ für die Stromwellen C_1 (■), C_2 (●), A_1 (▲) und A_2 (▼).

Die Stromausbeute der Aluminiumabscheidung wurde aus dem COULOMB'schen Wirkungsgrad^m von 100 Zyklen eines CVs bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ bestimmt und liegt in Übereinstimmung mit [21] bei ca. 98 %. Dieser Wert deutet daraufhin, dass Aluminium in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ im Potentialbereich von $-0,8 \text{ V}$ bis $1,0 \text{ V}$ ohne signifikante Nebenreaktionen abgeschieden und aufgelöst werden kann.

^mDer COULOMB'sche Wirkungsgrad η_{Coul} ergibt sich aus dem Verhältnis der übertragenen Ladungen zur Aluminiumauflösung Q_a und -ablösung Q_c : $\eta_{\text{Coul}} = \frac{Q_a}{Q_c}$

Die Differenz der anodischen und kathodischen Peakpotentiale $E_{P,a}$ und $E_{P,c}$ ist für die korrespondierenden Stromwellenpaare größer als der theoretische Wert von $57 \text{ mV } z^{-1}$ für vollständig reversible Reaktionen (Abb. 4.7b) [89, 193, 194]. Die Peakseparation wird unter anderem durch den OHM'schen Spannungsabfall über der Elektrolytstrecke zwischen der AE und der RE bewirkt. Bei einem Abstand der beiden Elektroden von ca. 1 mm bis 2 mm, einer Elektrodenoberfläche der AE von ca. 2 mm^2 und einer spezifischen Elektrolytleitfähigkeit von ca. $13,7 \text{ mS cm}^{-1}$ bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Kap. 4.1.2), beträgt der OHM'sche Widerstand zwischen den Elektroden weniger als 1Ω . Die resultierende Peakverschiebung wäre damit kleiner als 2 mV und die OHM'sche Peakseparation folglich kleiner als 4 mV . Somit kann die starke Abweichung vom oben genannten theoretischen Wert nicht allein durch den Spannungsabfall über den Elektrolyten verursacht werden. Die Ursache hierfür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die Peakseparation steigt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit (Abb. 4.7b), was auf kinetische Hemmung des Ladungsdurchtritts hindeutet [89, 195, 196].

Die anodische und kathodische Peakstromdichte $j_{P,a}$ bzw. $j_{P,c}$ vs. $v^{-1/2}$ verläuft für die gewählten Vorschubgeschwindigkeiten linear, was zunächst auf Diffusionskontrolle hindeutet (Abb. 4.7c) [89, 106]. Die Regressionsgeraden schneiden allerdings nicht den Koordinatenursprung und bestätigen damit die oben postulierte Hemmung des Ladungsdurchtritts [89, 106, 118]. Daher ist die Abscheidung und Auflösung von Aluminium in [EMIm]Al₂Cl₇ sowohl kinetisch- als auch transportkontrolliert [195, 196].

Die oben diskutierten Beobachtungen bzgl. der reversiblen Abscheidung von Aluminium, der Peakseparation und der Peakstromdichten begründen die Einstufung der elektrochemischen Reaktion als quasi-reversibel [195, 196].

Impedanzspektroskopische Untersuchungen

In der NYQUIST-Darstellung weisen die Impedanzspektren einer Al-AE in [EMIm]Al₂Cl₇ bei E_{OCP} den Verlauf eines unvollständigen unterdrückten Halbkreises auf (Abb. 4.8a). Die Messung kleinerer Frequenzen, als der hier gezeigten, war nicht sinnvoll. Die dabei aufgezeichneten Punkte streuten stark, was auf die lange Messzeit bei derart kleinen Frequenzen zurückzuführen ist. Die Spektren dienen jedoch nur zur Abschätzung kinetischer Größen, weshalb sie für die weitere Diskussion genügen. Auf Basis der obigen Diskussion zum Einfluss des Massentransports und dem Verlauf der frequenzabhängigen Impedanz, wurde das Ersatzschaltbild nach RANGLES [89, 118] mit einem CPE für den Fit des Spektrums gewählt (Abb. 2.3, Kap. 2.2.4). Die Werte für die Modellparameter des CPEs (Q_0 und α_0) und den Durchtrittswiderstand R_{CT} wurden durch Regressionsanalysen der Impedanzdaten ermittelt und mit Gl. 2.37 und 2.38 in die Werte des äquivalenten RC-Gliedes ($C_{DL,eq}$ und $R_{CT,eq}$) umgerechnet (Tab. 4.4).

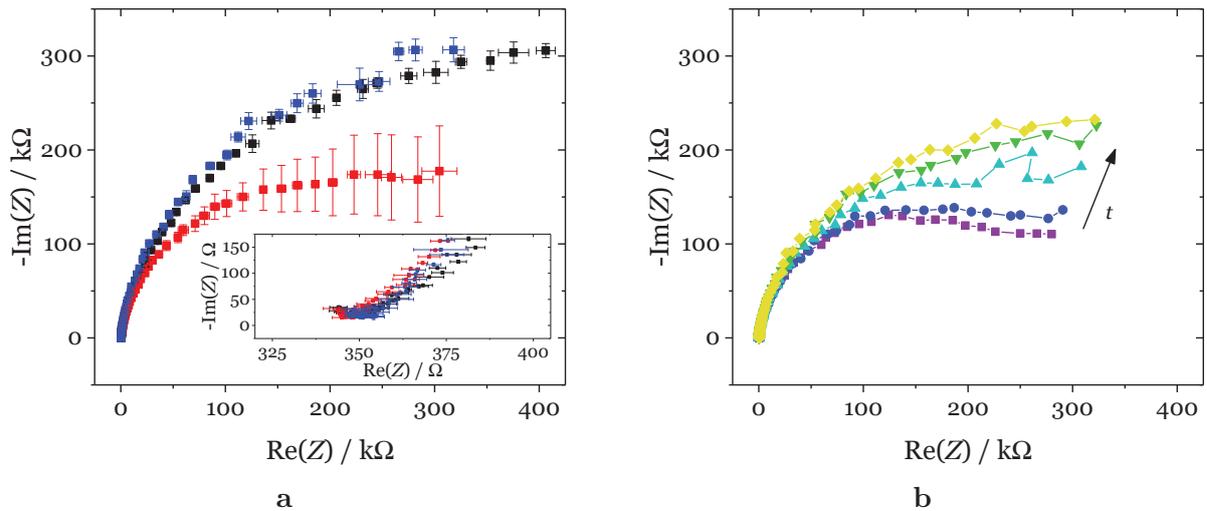


Abb. 4.8: (a) Elektrochemische Impedanzspektren (Mittel aus fünf konsekutiven Zyklen) einer Al-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ in geschliffenem Zustand (■), nach anschließender Beschichtung mit ca. 50 nm Al (■) und einer zusätzlichen Verweildauer von 12 h im Elektrolyten (■). Das Nebenbild zeigt den Bereich hoher Frequenzen. (b) Individuelle Impedanzspektren (fünf konsekutive Zyklen) unmittelbar nach der Beschichtung mit ca. 50 nm Al.

Unabhängig vom Zustand der Elektrodenoberfläche (geschliffen oder beschichtet) lag der Wert des OHM'schen Widerstandes R_Ω des Elektrolyten im Mittel aller durchgeführten Messungen bei $(345 \pm 25) \Omega$. Geringfügige Variationen der Werte zweier Messungen resultieren aus Unterschieden in der relativen Position der Elektroden.

Der Wert für α_0 des CPEs liegt typischerweise nahe Eins. Abweichungen vom Verhalten einer idealen Kapazität können auf Rauheitseffekte zurückgeführt werden (Abb. 4.5). Die Doppelschichtkapazität $C_{DL,eq}^n$ ist für die geschliffene Elektrode am geringsten und steigt um ca. 50 % an, wenn Aluminium auf der Elektrode abgeschieden wurde. Dieser Anstieg wird durch die Veränderung der Oberflächenmorphologie der Elektrode verursacht (Abb. 4.5). Da sich diese während des Verweilens im Elektrolyten nur geringfügig ändert, bleibt die Doppelschichtkapazität nahezu konstant.

Im Vergleich zum geschliffenen Zustand, nimmt der Durchtrittswiderstand durch die Beschichtung der Elektrode mit Aluminium ab. Unmittelbar nach der Beschichtung verändern sich die Impedanzspektren zeitlich (Abb. 4.8b). Während die Doppelschichtkapazität nahezu konstant bleibt, nimmt der Durchtrittswiderstand zu. Die Impedanzspektren der geschliffenen und der beschichteten Elektrode, die für 12 h im Elektrolyten belassen wurde, sind ähnlich (Abb. 4.8a). Die Zunahme des Durchtrittswiderstands während des Verweilens im Elektrolyten deutet auf eine zeitabhängige Wechselwirkung der Elektrode mit der IL hin. Möglicherweise adsorbieren die Chloroaluminat auf der Elektrode oder

ⁿDie Doppelschichtstruktur ionischer Flüssigkeiten unterscheidet sich von der molekularer Elektrolyte [19, 21, 197]. Eine tiefere Untersuchung steht nicht im Fokus dieser Arbeit, weshalb auf entsprechende Literaturstellen zu diesem Thema verwiesen wird [19, 21, 198].

Tab. 4.4: Regressionsdaten aus den elektrochemischen Impedanzspektren (Abb. 4.8a) unter Verwendung des Randles-Ersatzschaltbildes [89, 118] (Abb. 2.3) und Umrechnung in RC-Äquivalentwerte (Gl. 2.37 und 2.38) sowie daraus resultierende Zeitkonstanten (Gl. 2.25).

Elektroden- zustand	Elektrolyt- widerstand R_{Ω} / Ω	Doppelschicht- kapazität (CPE)		Durchtritts- widerstand $R_{CT} / k\Omega$	WARBURG- Parameter $\sigma / \Omega s^{-1/2}$
		$Q_0 / \mu F s^{\alpha_0-1}$	α_0		
Geschliffen	327 ± 4	$1,37 \pm 0,02$	0,94	480 ± 20	114 ± 4
Beschichtet	327 ± 4	$2,03 \pm 0,04$	0,94	347 ± 41	27 ± 22
Beschichtet + 12 h Pause	326 ± 6	$2,01 \pm 0,02$	0,94	572 ± 9	81 ± 2

Elektroden- zustand	Doppelschicht- kapazität $C_{DL,eq} / \mu F$	Durchtritts- widerstand $R_{CT,eq} / k\Omega$	Zeit- konstante $\tau_{DL} / \mu s$
Beschichtet	$1,99 \pm 0,01$	320 ± 19	651 ± 77
Beschichtet + 12 h Pause	$2,01 \pm 0,01$	526 ± 5	655 ± 15

reagieren mit dem frisch abgeschiedenen Aluminium, was zur beschriebenen Erhöhung des Durchtrittswiderstandes führt. Darüber hinaus ist denkbar, dass die während der Beschichtung aufwachsenden Aluminiumkristallite eine Oberflächenvergrößerung verursachen (Abb. 4.5), was zu einer scheinbaren Abnahme des Durchtrittswiderstandes führt. Anschließende Korrosionsprozesse der Elektrode im Elektrolyten würden zur Einebnung der Oberfläche und somit zur scheinbaren Zunahme des Durchtrittswiderstandes führen. Auf Basis der vorliegenden Daten kann nicht beurteilt werden, ob und welche Wechselwirkungen zwischen der Elektrode und den Chloroaluminaten oder $[EMIm]^+$ stattfinden. Messungen mittels *in-situ* AFM könnten zur Aufklärung dieser Prozesse beitragen. Aufgrund der hohen Korrosivität des Elektrolyten (Anh. A.1.4) besteht allerdings die Gefahr, dass das Gerät während der Messungen beschädigt wird, weshalb derartige Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurden.

Galvanostatische Sprungexperimente

Die Kinetik der Aluminiumabscheidung in $[EMIm]Al_2Cl_7$ wurde mittels stromkontrollierter Sprungexperimente mit kleiner Amplitude untersucht. Die resultierenden Potential-

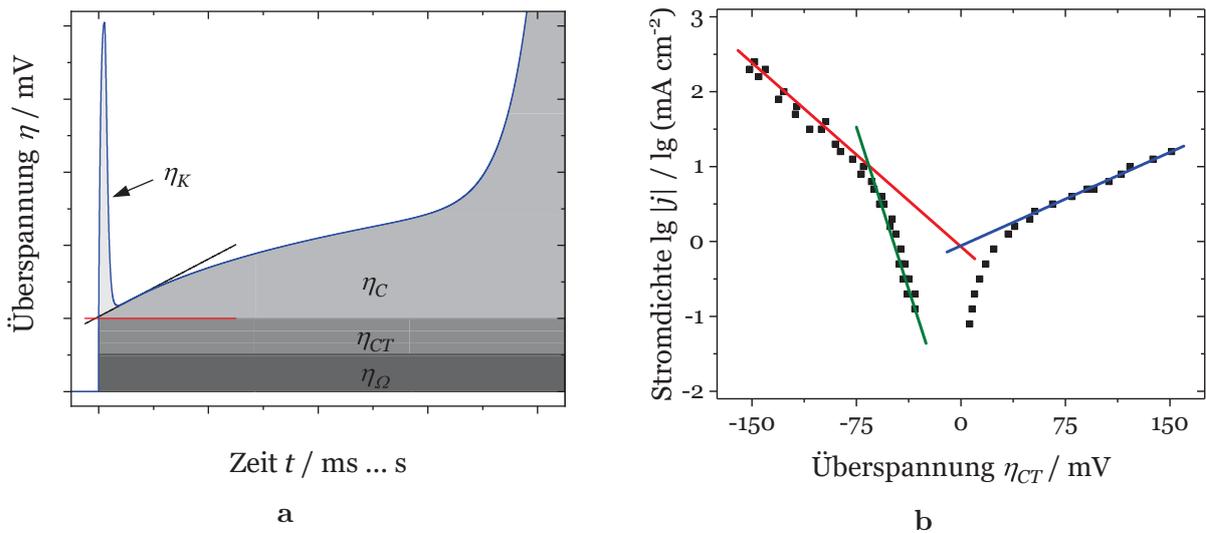


Abb. 4.9: (a) Schematischer Verlauf aufgezeichneter Potential-Transienten (—) mit eingezeichneten Beiträgen zur Gesamtüberspannung und der angelegten Tangente (—) zur Ermittlung des Summenwertes von η_{Ω} und η_{CT} (—) und (b) TAFEL-Auftragung von η_{CT} (■) sowie anodische (—) und kathodische TAFEL-Geraden (—) für $|\eta_{CT}| > 50$ mV und kathodische TAFEL-Gerade (—) für $|\eta_{CT}| < 50$ mV.

Transienten setzen sich maßgeblich aus den in Kapitel 2.2.2 diskutierten Beiträgen zusammen. Die Interpretation der Transienten wurde ausgehend von den zuvor diskutierten Messdaten (Tab. 4.1, 4.3 und 4.4) durchgeführt. Der schematische Verlauf und die Beiträge der Überspannungsarten zu den aufgezeichneten Potential-Transienten sind in Abb. 4.9a dargestellt. In der von LORENZ [86] beschriebenen Methode wird die Summe der Durchtrittsüberspannung η_{CT} und des OHM'schen Spannungsabfalls η_{Ω} unmittelbar nach Aufladung der Doppelschicht sowie der OHM'sche Spannungsabfall selbst ermittelt. Daraus lässt sich die Durchtrittsüberspannung in Bezug auf die aufgeprägte Stromdichte errechnen. Diese Methode berücksichtigt allerdings keine Kristallisationsüberspannung η_K , wie sie in dieser Arbeit beobachtet wurde (Abb. 4.9a). Da die Kristallisationsüberspannung die ersten Momente der Potential-Transienten bestimmt, würde eine Ermittlung der Durchtrittsüberspannung, nach der von LORENZ [86] beschriebenen Methode, zu großen systematischen Fehlern führen und ist daher nicht geeignet. Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode wird weiter unten beschrieben.

Der OHM'sche Spannungsabfall η_{Ω} (maßgeblich verursacht durch den Elektrolytwiderstand) wurde mittels EIS vor jeder Messung bestimmt und betrug im Mittel $(345 \pm 25) \Omega$.

Die Zeitkonstante τ_{DL} der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht wurde aus den Werten für den Elektrolytwiderstand $R_{\Omega,eq}$ und die Doppelschichtkapazität $C_{DL,eq}$ nach Gl. 2.25 berechnet. τ_{DL} beläuft sich auf weniger als 800 μs (Tab. 4.4). Folglich ist die Doppelschicht nach ca. 4 ms, d. h. $5 \cdot \tau_{DL}$, aufgeladen und $\eta_{CT}(t)$ wird anschließend ausschließlich durch den Durchtrittswiderstand bestimmt (Abb. 4.9a, Gl. 2.24). In ei-

ner verfeinerten Betrachtung müsste die Abhängigkeit von $C_{DL,eq}$ und $R_{CT,eq}$ von der Überspannung berücksichtigt werden [86]. Für die weitere Diskussion ist die beschriebene Abschätzung jedoch als ausreichend einzuschätzen.

Nach Gl. 2.27 und unter Verwendung des in Kapitel 4.1.3 ermittelten Diffusionskoeffizienten (Tab. 4.3), beträgt die Zeit τ_C , nach der die Oberflächenkonzentration im Elektrolyten um 10 % gesunken ist, für die verwendeten Stromdichten mindestens 0,3 s. Nach dieser Zeit baut sich η_C merklich auf (Abb. 4.9a).

Die in den Potential-Transienten beobachteten Kristallisationspeaks (Abb. 4.9a) stimmen ihrer Form nach qualitativ mit den Beschreibungen von MILCHEV und MONTENEGRO [100] überein. Die Breite des Peaks betrug typischerweise 0,1 s bis 0,5 s. Eine detaillierte Betrachtung galvanostatischer Kristallisationstransienten liegt nicht im Fokus dieser Arbeit, weshalb auf eine Diskussion verzichtet wird, die über diesen phänomenologischen Ansatz zur Bestimmung des Einflussbereichs der Kristallisationsüberspannung hinausgeht.

Die Zeit τ_S nach der $c(\text{Al}_2\text{Cl}_7)$ auf Null sinkt, ist auf Basis von Gl. 2.27 und Gl. 2.19 einhundert mal länger als τ_C und beträgt folglich mindestens 30 s für die verwendeten Stromdichten.

Aufgrund der obigen Betrachtungen zur Kristallisationsüberspannung wurde die Durchtrittsüberspannung in dieser Arbeit durch Anlegen der Tangente (Abb. 4.9a, —) an den durch den Aufbau der Konzentrationsüberspannung steigenden Teil der Potential-Transienten ermittelt. Der hierfür geeignete Bereich beginnt nach dem Abklingen der Kristallisationsüberspannung (0,1 s bis 0,5 s) und wird entgegen der Methode nach LORENZ [86] nicht durch die Doppelschichtaufladung (4 ms) bestimmt. Abhängig von der verwendeten Stromdichte endet der geeignete Bereich bei τ_C (mind. 0,3 s). Anschließend wirkt sich die Krümmung des Transienten zu stark auf den im Folgenden beschriebenen Schnittpunkt der Tangenten aus. Messungen, bei denen der Kristallisationspeak eine Abklingzeit größer τ_C aufwies, wurden nicht ausgewertet, um zu starke Verfälschungen durch die Konzentrationsüberspannung zu vermeiden. Der Überspannungswert der angelegten Tangente bei $t = 0$ (Abb. 4.9a, Schnittpunkt von — und —) liefert auf diese Weise eine gute Näherung für den Summenwert von η_Ω und η_{CT} . Von diesem Wert wurde η_Ω , ermittelt via EIS, abgezogen. Die mit der beschriebenen Methode ermittelten Werte für die Durchtrittsüberspannung η_{CT} werden im Folgenden weiter diskutiert und sind in der TAFEL-Auftragung in Abb. 4.9b dargestellt.

Zur Ermittlung des wahrscheinlichsten anodischen und kathodischen RDS wurden die experimentell bestimmten reziproken anodischen bzw. kathodischen TAFEL-Steigungen b_a und b_c mit den theoretischen Werten nach Gl. 2.32 und 2.33 verglichen (Tab. A.6 in Anh. A.2.3). Für Überspannungen $|\eta_{CT}| > 50$ mV ergeben sich Werte von (120 ± 2) mV dec⁻¹ und (61 ± 4) mV dec⁻¹ für die Oxidation bzw. die Reduktion von Aluminium.

Der einfachste und daher wahrscheinliche RDS für die anodische Reaktion ist die Oxidation von metallischem zu monovalentem Aluminium ($\text{Al}^0 \longrightarrow \text{Al}^I + e^-$, theoretischer

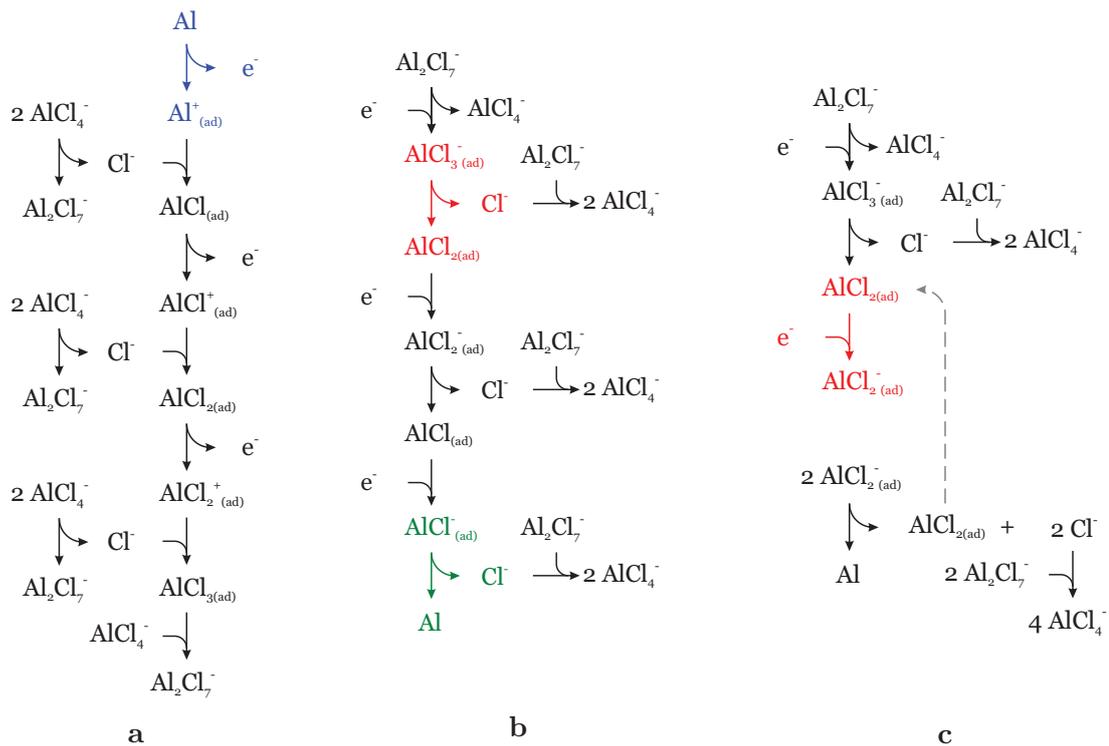


Abb. 4.10: Reaktionsschema der Oxidation (a) und Reduktion (b und c) von Aluminium in [EMIm]Al₂Cl₇ und die jeweils wahrscheinlichsten RDS für $|\eta| > 50$ mV (— und —) und $|\eta| < 50$ mV (—).

Wert 120 mV dec^{-1} , Tab. A.6, Abb. 4.10a). Der anodische Transferkoeffizient α_a beträgt $0,17 \pm 0,01$ und der Symmetrie-Faktor β_a ist $0,62 \pm 0,01$. Die Austauschstromdichte $j_{0,a}$, basierend auf der anodischen TAFEL-Geraden beläuft sich auf $(0,88 \pm 0,02) \text{ mA cm}^{-2}$. Wenn der Oxidationsmechanismus aus Ein-Elektronentransfers und chemischen Zwischenreaktionen besteht, kann der in Abb. 4.10a dargestellte Reaktionsverlauf angenommen werden. Dieser Mechanismus ist mit der Nettoreaktion der Abscheidung und Auflösung von Aluminium (Gl. 4.4) konsistent und wird weiter unten detaillierter diskutiert.

Der gleiche Raten-bestimmende Schritt wurde für die Oxidation von Aluminium in HTMS auf Basis von AlCl₃/NaCl und AlCl₃/KCl, NaCl ermittelt [15, 47, 105]. WANG et al. [22] berichteten für LEWIS-acide AlCl₃/[EMIm]Cl-Elektrolyte verschiedener Zusammensetzung einen mittleren anodischen Transferkoeffizienten α_a von $0,19 \pm 0,05$ für [EMIm]Al₂Cl₇ bei 31 °C. Sie schlossen aus den Ergebnissen, dass weder AlCl₄⁻ noch Al₂Cl₇⁻ am RDS der anodischen Reaktion beteiligt sind, was mit dem vorgeschlagenen RDS vereinbar ist. WANG et al. ermittelten eine mittlere Austauschstromdichte von $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ [22], die somit stark vom oben ermittelten Wert abweicht. Der Temperaturunterschied der beiden Arbeiten (31 °C [22] vs. 27 °C) kann eine Differenz in j_0 von mehr als einer Dekade nicht begründen. Laut WANG et al. steigt j_0 mit abnehmender Fläche. Die Durchmesser der von WANG et al. eingesetzten Elektroden betragen 2 mm,

5 mm und 6 mm, während in dieser Arbeit eine Elektrode mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet wurde und somit mit den berichteten Tendenzen von j_0 im Einklang ist. Darüber hinaus wurden verschiedene Austauschstromdichten für Elektroden unterschiedlicher präparativer Vorgeschichte ermittelt [22]. Die Austauschstromdichte für einen Aluminiumdraht, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, war höher als für eine aus einem Aluminiumstab hergestellte Elektrode. Das legt metallurgische Gründe (Textur, Gefüge) für die Beobachtungen nahe. Untersuchungen des Gefüges (Textur und Korngröße) der verschiedenen Elektroden, mittels Elektronenrückstreubeugung (engl. **Electron Backscattering Diffraction**, EBSD), konnten nicht zur Aufklärung beitragen. Die Autoren vermuteten weiter, dass es Randeffekte geben könnte, die zu höheren Werten für j_0 führen könnten. Auf Grundlage der vorliegenden Daten kann jedoch nicht eindeutig geklärt werden, was die Unterschiede in den Austauschstromdichten verursacht.

Für den RDS der kathodischen Reaktion kommen mehrere Möglichkeiten infrage. Der RDS könnte eine chemische Reaktion sein, in der das Aluminiumion die Oxidationsstufe +2 besitzt. Diese Reaktion könnte die Abgabe eines Cl^- -Ions sein ($\text{AlCl}_3^-_{(\text{ad})} \longrightarrow \text{AlCl}_{2(\text{ad})} + \text{Cl}^-$, theoretischer Wert 60 mV dec^{-1} , Tab. A.6, Abb. 4.10b). Die Reduktion von divalenten zu monovalenten Aluminiumionen ($\text{Al}^{\text{II}} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}^{\text{I}}$, theoretischer Wert 60 mV dec^{-1} , Tab. A.6, Abb. 4.10c) kommt ebenfalls als RDS infrage. In diesem Fall müsste diese Reaktion zweimal ablaufen ($\nu = 2$), sodass die Nettoreaktion (Gl. 4.4) einmal ablaufen kann. Die Folgereaktion könnte der Elektronenübergang zwischen zwei monovalenten Aluminiumionen sein, der zur Bildung von elementarem Aluminium führt ($2 \text{Al}^{\text{I}} \longrightarrow \text{Al}^0 + \text{Al}^{\text{II}}$, Abb. 4.10c). Anschließend wird das divalente Aluminiumion erneut dem vorhergehenden Reduktionsschritt zugeführt. Der kathodische Transferkoeffizient α_c [106, 110–114] und der Symmetrie-Faktor β_c [106–109] für diesen elektrochemischen RDS betragen $0,33 \pm 0,03$ bzw. $0,25 \pm 0,05$. Die Austauschstromdichte $j_{0,c}$, basierend auf der kathodischen TAFEL-Geraden, beträgt $(0,85 \pm 0,12) \text{ mA cm}^{-2}$. Die Werte von $j_{0,a}$ und $j_{0,c}$ zeigen eine gute Übereinstimmung und ergeben eine mittlere Austauschstromdichte j_0 von $(0,87 \pm 0,07) \text{ mA cm}^{-2}$. Für einen Reduktionsmechanismus, der aus Ein-Elektronentransfers und chemischen Zwischenreaktionen besteht, können die in Abb. 4.10b und 4.10c dargestellten Mechanismen auf Basis der obigen Diskussion angenommen werden, die im Einklang mit der Nettoreaktion der Abscheidung von Aluminium stehen (Gl. 4.4).

Während die logarithmische Stromdichte mit sinkender anodischer Überspannung für $|\eta_{CT}| < 50 \text{ mV}$ nicht-linear abnimmt, ist bei kleinen kathodischen Überspannungen ein Bereich hoher Linearität zu erkennen (Abb. 4.9b). Dieser weist für Überspannungen von $\eta_{CT} = -30 \text{ mV}$ bis -50 mV eine reziproke TAFEL-Steigung von $(17 \pm 2) \text{ mV dec}^{-1}$ auf. Die Änderung der TAFEL-Steigung mit steigender Überspannung deutet auf einen unterschiedlichen RDS für niedrige und hohe Überspannungen hin. Die TAFEL-Näherung ist nur für

ausreichend große Überspannungen^o gültig, bei denen die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann und weshalb TAFEL-Steigungen für niedrige Überspannungen üblicherweise nicht betrachtet werden. Basierend auf den oben diskutierten kinetischen Daten, liegt der Fehler für $\eta_{CT} = -50$ mV bis -30 mV durch Abweichungen von der TAFEL-Näherung bei 5–20 %^p (Abb. A.3). Die reziproke TAFEL-Steigung von (17 ± 2) mV dec⁻¹ kommt dem theoretischen Wert für einen chemischen RDS, nach der vollständigen Entladung des Aluminiumions, allerdings sehr nahe ($\text{AlCl}_{(\text{ad})}^- \longrightarrow \text{Al}^0 + \text{Cl}^-$, theoretischer Wert 20 mV dec⁻¹, Tab. A.6, Abb. 4.10b). ALI et al. [192] schilderten vergleichbare Beobachtungen für die Abscheidung von Aluminium aus LEWIS-acidem $\text{AlCl}_3/\text{N}-(n\text{-butyl})\text{pyridiniumchlorid}$ ([BP]Cl), bei ähnlich niedrigen Überspannungen. Dennoch ist diese Interpretation eher spekulativ.

Die Änderung der TAFEL-Steigung tritt bei etwa -60 mV auf (Abb. 4.9b). Der von ABBOTT et al. [21] beschriebene und in dieser Arbeit ebenfalls im CV beobachtete Wechsel des Kristallisationsverhaltens, bei der Abscheidung von Aluminium, tritt bei ca. -40 mV bis -80 mV auf, was einen Zusammenhang zwischen dem RDS und der Kristallisation in nanokristalliner bzw. mikrokristalliner Struktur vermuten lässt. Das Ausbleiben des korrespondierenden Verhaltens bei der Oxidation von Aluminium in Abb. 4.9 ist darauf zurückzuführen, dass nicht aus der IL abgeschiedenes Material, sondern das metallurgische Material des Aluminiumdrahtes aufgelöst wurde. Das ist das Resultat des experimentellen Vorgehens (Schleifen der Elektrode vor dem Experiment). Somit findet die Auflösung der Kristallite des Drahtes statt, was zu nur einem einzigen linearen Bereich auf anodischer Seite führt.

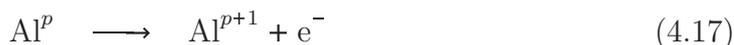
Für einen anodischen RDS, der einer chemischen Reaktion vor der Oxidation von metallischem Aluminium zu Al^{I} entspricht, und für einen kathodischen RDS, beschrieben durch eine chemische Reaktion vor der Reduktion von Al^{III} zu Al^{II} , sind γ_f und r bzw. γ_p gleich Null. Für diese beiden Fälle existieren folglich aus mathematischer Sicht keine Lösungen für Gl. 2.32 und 2.33 (Tab. A.6). Auf dieser Basis wurden die Reaktionsmechanismen für die Oxidation von metallischem Aluminium zu Al_2Cl_7^- und umgekehrt entwickelt (Abb. 4.10a bis 4.10c).

Die vorgeschlagene anodische Reaktionsfolge (Abb. 4.10a) beginnt mit der Oxidation metallischen Aluminiums zum adsorbierten, monovalenten Aluminiumion ($\text{Al}_{(\text{ad})}^+$), was den oben diskutierten RDS darstellt (Abb.4.10a). Durch Bildung eines Al_2Cl_7^- aus zwei AlCl_4^- wird ein Cl^- frei. Dieses bindet sich an das adsorbierte Aluminiumion. Das gebildete $\text{AlCl}_{(\text{ad})}$ wird anschließend weiter zur divalenten Form von Al ($\text{AlCl}_{(\text{ad})}^+$) oxidiert. Die erneute Bindung eines aus zwei AlCl_4^- freiwerdenden Cl^- führt zu $\text{AlCl}_{2(\text{ad})}^+$. Nach der Abgabe des dritten Elektrons unter Bildung von $\text{AlCl}_{2(\text{ad})}^+$ und der Bindung eines weiteren

^oBei Werten von $|\eta_{CT}| \gg \frac{RT}{zF}$ gilt die Tafel-Näherung als hinreichend genau [3], woraus für die Aluminiumreduktion und -oxidation ($z = 3$) bei 27 °C ein Wert von 8,6 mV folgt.

^pEine detaillierte Herleitung der zugehörigen Fehlerbetrachtung ist Anhang A.2.4 zu entnehmen.

Cl^- sowie eines AlCl_4^- zur Bildung des Al_2Cl_7^- -Komplexes ist die Reaktionsfolge beendet. Dabei wurden insgesamt ein Mol Al und sieben Mol AlCl_4^- umgesetzt, während sich vier Mol Al_2Cl_7^- bildeten und drei Elektronen übertragen wurden. Somit ist Gl. 4.4 erfüllt. Entsprechend dieser Reaktionsfolge, können die Oxidation von Aluminium (gebundenes Cl^- vernachlässigt) und die chemischen Zwischenreaktionen allgemein durch Gl. 4.17 und 4.18 beschrieben werden.



$$p = 0 \dots 2$$

Da der in Abb. 4.10b dargestellte Reduktionsmechanismus sowohl den vorgeschlagenen kathodischen RDS für hohe als auch für niedrige Überspannungen beinhaltet, fokussiert sich die nachfolgende Diskussion auf diesen.

Der vorgeschlagene kathodische Mechanismus (Abb. 4.10b) wird mit der Reduktion von trivalentem Aluminium im Al_2Cl_7^- -Komplex zur adsorbierten Spezies $\text{AlCl}_3^-_{(\text{ad})}$ unter Abgabe eines AlCl_4^- eingeleitet. Die adsorbierte Spezies zerfällt anschließend zu $\text{AlCl}_{2(\text{ad})}$ und setzt dabei ein Cl^- frei, was den RDS bei hohen Überspannungen darstellt (Abb. 4.10b). Das freigewordene Cl^- reagiert mit einem Al_2Cl_7^- zu zwei AlCl_4^- . Anschließend findet die Reduktion zu divalentem Aluminium statt. Nach dem Zerfall in $\text{AlCl}_{(\text{ad})}$, unter Abgabe von Cl^- , folgt die Reduktion zu $\text{AlCl}^-_{(\text{ad})}$. Die Abgabe von Cl^- und der Bildung von metallischem Aluminium auf der Elektrodenoberfläche schließt die Gesamtreaktion ab. Bei letzterem Schritt handelt es sich um den RDS bei niedrigen Überspannungen (Abb. 4.10b). Ebenso wie der beschriebene Oxidationsmechanismus ist die Nettoreaktion der Al-Abscheidung (Gl. 4.4) mit dieser Reaktionsfolge erfüllt. Analog zur anodischen Reaktionsabfolge kann die Reduktion von Aluminium allgemein durch Gl. 4.19 und 4.20 beschrieben werden.



$$p = 3 \dots 1$$

Thermodynamische Betrachtungen unter Verwendung von DFT

Zur Beurteilung der thermodynamischen Plausibilität der diskutierten und in Abb. 4.10a und 4.10b aufgestellten Oxidations- und Reduktionsmechanismen, wurden Enthalpie-Berechnungen durchgeführt. Die Modellierung von Metall-Metall-Wechselwirkungen mittels DFT zur Simulation der Elektrodenoberfläche erfordert einen hohen Rechenaufwand. Die Berechnung der Entropieänderung freier Moleküle unterscheidet sich von adsorbierten. Da

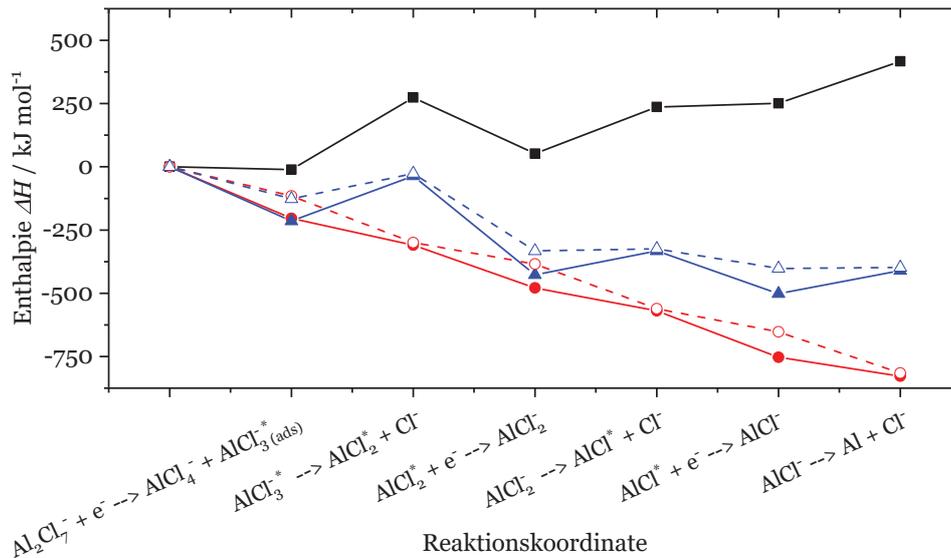


Abb. 4.11: Enthalpieänderung für die Reduktion von Aluminium entsprechend Abb. 4.10b, berechnet mit dem def2-TZVDP-Basisset: Bildungsenthalpie ΔH_F (■), Solvatationsenthalpie ΔH_S (●), Reaktionsenthalpie ΔH_R (▲), korrigierte Solvatationsenthalpie $\Delta H_{S,corr}$ (○) und korrigierte Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,corr}$ (△). Die Differenz der mit dem APCseg-2- und dem def2-TZVDP-Basisset berechneten Werte liegt innerhalb der Symbole.

die diskutierten Reaktionsabfolgen adsorbierte Spezies beinhalten, sind berechnete Entropiewerte somit nicht aussagekräftig. Während der kathodischen Reaktionsfolge erhöht sich allerdings die Anzahl der Teilchen, weshalb eine Zunahme der Entropie angenommen werden kann. Darüber hinaus ist der Beitrag der Entropie $T\Delta S$ zur freien GIBB'schen Enthalpie ΔG im Vergleich zur Reaktionsenthalpie ΔH_R als niedrig einzuschätzen. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Reaktionsenthalpie diskutiert.

Es wurde angenommen, dass der Enthalpiebeitrag durch Adsorption der Reaktanden in etwa konstant und daher vernachlässigbar ist. Die Summe aus Bildungsenthalpie ΔH_F und Solvatationsenthalpie ΔH_S , die Reaktionsenthalpie ΔH_R (Gl. 4.21), ist für die Reduktion von Aluminium in Abb. 4.11 grafisch dargestellt.

$$\Delta H_R = \Delta H_F + \Delta H_S \quad (4.21)$$

Während ΔH_F im Verlauf der Reaktion ansteigt, nimmt ΔH_S , welches die Wechselwirkung der IL mit den gebildeten Reaktanden repräsentiert, ab. Der Beitrag von ΔH_S ist deutlich größer als der von ΔH_F , was vermutlich auf die hohe Raumladungsdichte der reduzierten Intermediate zurückzuführen ist. Folglich ist ΔH_R negativ, was darauf hindeutet, dass die Reaktionsfolge und damit die Gesamtreaktion aus thermodynamischer Sicht spontan ablaufen kann. Da dies im Experiment nicht der Fall ist, kann davon

ausgegangen werden, dass die kinetische Barriere zwischen jedem der Reaktionsschritte hoch genug sein muss, um eine Reaktion bei Umgebungstemperatur zu verhindern.

Aufgrund des oben angesprochenen hohen Aufwands für die Modellierung der Elektrodenoberfläche wurde ein einfacher geometrischer Ansatz zur Berücksichtigung der Adsorption gewählt. Die adsorbierten Reaktanden interagieren einseitig mit der Elektrodenoberfläche. Dadurch verringert sich die verfügbare Oberfläche für die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten. Aus diesem Grund wurde die resultierende Solvationsenthalpie $\Delta H_{S,ad}$ der adsorbierten Reaktanden um den Faktor zwei reduziert, während die Solvationsenthalpie $\Delta H_{S,sol}$ der vollständig solvatisierten Reaktanden unverändert blieb (Gl. 4.22).

$$\Delta H_{R,corr} = \Delta H_F + 0,5 \cdot \Delta H_{S,ad} + \Delta H_{S,sol} \quad (4.22)$$

Die zuvor beschriebene Tendenz ändert sich nicht signifikant, da der Hauptanteil von ΔH_S auf die Solvatisierung von Cl^- zurückzuführen ist (Abb. 4.11).

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen zeigen somit, dass die diskutierte Reaktionsabfolge (Abb. 4.10) thermodynamisch plausibel ist und stützen damit den vorgeschlagenen Reduktionsmechanismus.

4.2.2 Löslichkeitsverhalten von Aluminiumanoden

Zur Realisierung kontinuierlicher galvanischer Prozesse, ist der Einsatz löslicher Anoden essentiell. Sie ermöglichen die Nachlieferung der an der AE reduzierten Metallionen, durch anodische Auflösung während des Beschichtungsprozesses. Darüber hinaus wird durch ihren Einsatz eine anodische Zersetzung des Elektrolyten^q vermieden, was aufgrund der hohen Kosten der ILs ein enormer wirtschaftlicher Vorteil ist. In ILs lässt sich eine Vielzahl von Metallen anodisch auflösen, die in wässrigen Systemen passivieren [200], u. a. Aluminium.

Anodische Passivierung

Trotz der Abscheidung unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff, kommt es beim Einsatz von Aluminiumanoden bei hohen anodischen Stromdichten bzw. Potentialen zu einem Prozess, der einer Passivierung der Elektrodenoberfläche gleicht [21, 22]. In Abb. 4.12a ist erkennbar, dass eine Aluminiumelektrode trotz hoher Reversibilität der Abscheidung und Auflösung (Kap. 4.2.1) in einem 2,0:1-Elektrolyten bei einem anodischen Potential von ca. 150 mV passiviert. Dabei ist ein schlagartiges Absinken der Stromdichte von $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ auf Werte unter $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ festzustellen. Dieses Phänomen ist insbesondere beim Einsatz sehr LEWIS-acider Elektrolyte zu beobachten [22]. Im Gegensatz

^qDas elektrochemische Fenster des verwendeten Elektrolyten wird anodisch durch die Oxidation von Chlorid zur Chlor ($2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$) begrenzt [19, 67, 199]. Elektrochemische Oxidation von $[\text{EMIm}]^+$ ist nicht bekannt.

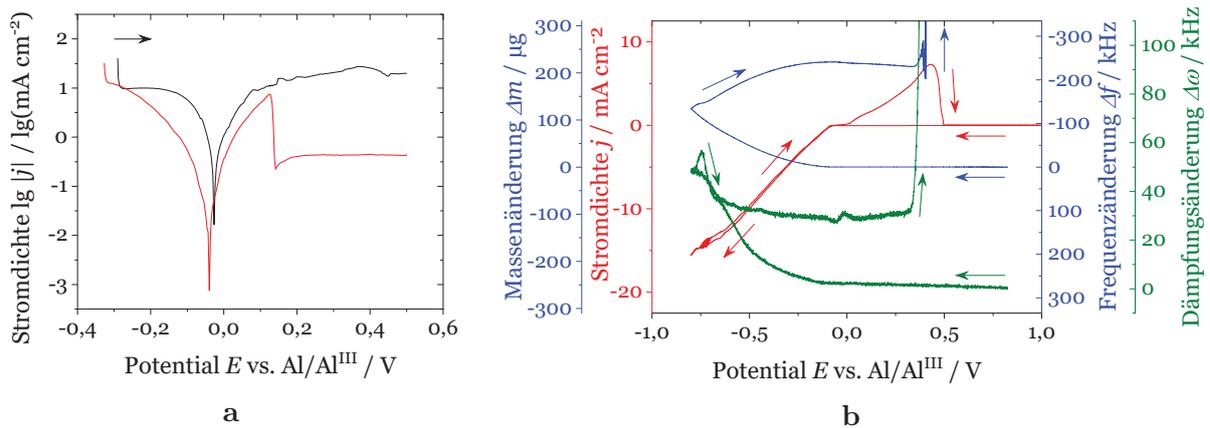


Abb. 4.12: (a) TAFEL–Auftragung der Polarisationskurven einer Al–AE in einem 1,5:1– (—) und 2,0:1–Elektrolyten (—) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ und (b) zyklisches Voltammogramm (—) sowie Frequenz– bzw. Massen– (—) und Dämpfungsänderung (—) eines Quarzes (EQCM) in einem 2,0:1–Elektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} . Die Pfeile geben die Scanrichtung an.

dazu ist eine kontinuierliche Aluminiumauflösung bei weniger LEWIS–aciden Elektrolyten zu erkennen, z. B. bei einem 1,5:1–Elektrolyten (Abb. 4.12a), wobei gezeigt wurde, dass eine Limitierung der anodischen Auflösung auch bei diesen existiert [22]. Es gibt einige Untersuchungen zur anodischen Passivierung sowohl in HTMS [46, 47, 105] als auch in ILs [20–22]. Die Ursache für die Passivierungserscheinung in dieser IL ist im Detail nicht geklärt.

Der Passivierungsvorgang wird im Folgenden mittels EQCM–Messungen näher untersucht (4.12b). Die Reduktion von Aluminium auf der Goldelektrode des Quarzes setzt bei einem Potential von ca. -80 mV ein. Die Stromdichte und die daraus resultierende abgeschiedene Masse steigen kontinuierlich bis zum Umkehrpotential bei -800 mV an. Die Dämpfung des Quarzes nimmt ebenfalls zu, liegt aber deutlich unter der Frequenzänderung, weshalb die SAUERBREY–Gleichung (Gl. 2.39) anwendbar ist. Die mittlere Änderung der Masse gegen die übertragene Ladung liegt bei $(84,3 \pm 0,1) \mu\text{g C}^{-1}$. Dieser Wert liegt deutlich unter dem theoretischen Wert von $93,2 \mu\text{g C}^{-1}$ für reines Aluminium. Durch die Reduktion von Aluminiumionen, sinkt deren Konzentration im Elektrolyten und seine LEWIS–Acidität sinkt in unmittelbarer Nähe der Elektrode ab. Daher nimmt die Elektrolytviskosität zu [69, 182]. Gleichzeitig nimmt die Dichte ab (Tab. 4.1). Auf Grundlage der KANAZAWA–Gleichung (Gl. 2.40) kommt es somit zu einer Frequenzänderung, die sich auf den errechneten Wert von $\Delta m / \Delta Q$ auswirkt. Zusätzlich muss der Einbau von leichteren Elementen infolge der kathodischen Zersetzung von $[\text{EMIm}]^+$ in Betracht gezogen werden. Das Ladungs–Masse–Verhältnis der Zersetzungsprodukte von $[\text{EMIm}]^+$ ist bisher nicht bekannt [168, 169]. Deshalb ist eine quantitative Abschätzung des Einflusses von Zersetzungsprozessen auf die errechneten Werte nicht möglich, jedoch

als vergleichsweise gering einzuschätzen. EDX-Analysen belegen Anteile von Kohlenstoff und Stickstoff in den Schichten, deren Herkunft auf Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig bestimmt werden kann. Trotz einer hohen Stromausbeute bei der Aluminiumabscheidung im untersuchten Potentialbereich, deren Werte leicht unter 100 % liegen [168], kann von Zersetzungsreaktionen des Kations ausgegangen werden, was die diskutierten Ausführungen stützt. Neben den oben beschriebenen Viskositäts–Dichte–Effekten, verursacht die Zunahme der Rauheit des abgeschiedenen Aluminiums eine höhere Energiedissipation des Quarzes (Abb. 4.5), was zum Anstieg der Dämpfung führt [124]. Diese erreicht ihr Maximum im Bereich des kathodischen Umkehrpotentials zwischen -700 mV und -800 mV. Während des Scans in anodischer Richtung sinkt die Dämpfungsänderung ab, erreicht aber nicht vollständig die Ausgangswerte. Bedingt durch sinkende kathodische Stromdichten, nimmt der Umsatz von Aluminiumionen an der Elektrode ab, was den Ausgleich der Aluminiumkonzentration des Elektrolyten durch Diffusionsprozesse ermöglicht. Dadurch steigt die LEWIS–Acidität an und die Viskosität sinkt. Zersetzungsprodukte von $[\text{EMIm}]^+$ im Elektrolyten bewirken die Abscheidung von Aluminium mit kleinerer Korngröße [169]. Das führt zu einer gleichmäßigeren Morphologie der abgeschiedenen Schicht und wirkt somit den oben beschriebenen Auswirkungen der Oberflächenrauheit auf die Dämpfung des Quarzes entgegen.

Vom Umkehrpotential bis zum Erreichen eines Potentials von ca. 0 mV nimmt die abgeschiedene Masse weiter zu. Der Wert von $\Delta m/\Delta Q$ liegt in diesem Bereich bei $(77,0 \pm 0,1) \mu\text{g C}^{-1}$. Auf Grundlage der obigen Diskussion, ist die Änderung der Viskosität und Dichte gegenüber dem Scan in kathodischer Richtung als geringer einzuschätzen. Daher ist, entgegen den Beobachtungen, eine Zunahme von $\Delta m/\Delta Q$ im Vergleich zum oben diskutierten Wert zu erwarten. Der geringere Wert unterstützt die Vermutung der geringfügigen Zersetzung von $[\text{EMIm}]^+$ im Bereich des Umkehrpotentials bzw. des Einbaus leichter Elemente in die Schicht.

Die anodische Auflösung von Aluminium setzt oberhalb von 0 mV ein, was durch den Anstieg der anodischen Stromdichte und der Zunahme der Frequenz bzw. der Abnahme der abgeschiedenen Masse gekennzeichnet ist. Die Dämpfungsänderung des Quarzes steigt leicht an. Das kann durch die Zunahme der Dichte des Elektrolyten mit seiner LEWIS–Acidität, die aus dem Anstieg der lokalen Aluminiumionenkonzentration folgt, erklärt werden. Die gleichzeitige Abnahme der Viskosität des Elektrolyten durch den Anstieg seiner LEWIS–Acidität steht dem aber gegenüber, weshalb die quantitative Interpretation dieses Anstiegs nicht sinnvoll ist. Bei einem Potential von ca. 430 mV wird die Peakstromdichte von ca. $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht, deren Wert mit den Ergebnissen der LSV–Experimente übereinstimmt (Abb. 4.12b). Bei Potentialen größer 430 mV fällt die Stromdichte auf ca. $35 \mu\text{A cm}^{-2}$ ab und Passivierung tritt auf. Beim Vergleich der LSV– und EQCM–Daten kann mit steigender Vorschubgeschwindigkeit eine Verschiebung des Potentials, bei dem die Passivierung eintritt, festgestellt werden, worauf noch eingegangen wird. Es kann eine

hohe Frequenzab- bzw. Massen- und Dämpfungszunahme im Moment der Passivierung beobachtet werden, weshalb die SAUERBREY-Gleichung nicht mehr verwendet werden kann. Wie aus dem Stromdichteverlauf und den Daten des vorangegangenen Scans in anodischer Richtung hervorgeht, laufen in diesem Potentialbereich keine kathodischen Reaktionen ab, die die Massezunahme erklären würden. Da die Oxidation von Cl^- zu Cl_2 bei anodischeren Potentialen zu erwarten ist [19] und darüber hinaus einen verrauschten Stromdichteverlauf erwarten ließe, kann diese Reaktion ebenfalls ausgeschlossen werden. Entsprechend der KANAZAWA-Gleichung kann aber der Anstieg der Dämpfung des Quarzes als Zunahme der Viskosität oder Dichte interpretiert werden. Dieses Verhalten ist typisch für erstarrende Flüssigkeiten. Die Oberfläche der Goldelektrode des Quarzes ist nach dem Experiment mit Aluminium bedeckt. Eine dauerhafte Passivschicht konnte nicht festgestellt werden. Dies deckt sich auch mit experimentellen Beobachtungen während der Abscheidung von Aluminium, bei der nach Auftreten der Passivierung und der dadurch bedingten Unterbrechung des Experiments, nach kurzer Zeit die Abscheidung wieder möglich ist. Daraus folgt die schnelle Auflösung der Passivschicht.

Ursache anodischer Passivierung

Aus Abb. 4.13 geht hervor, dass die Schmelztemperatur des Elektrolyten stark ansteigt, wenn $x(\text{AlCl}_3)$ einen Wert von 67 mol% überschreitet (entspricht einem 2,0:1-Elektrolyten). Während ein 2,0:1-Elektrolyt eine Schmelztemperatur von ca. -90°C aufweist, liegt diese für einen 2,5:1-Elektrolyten ($x(\text{AlCl}_3) \approx 71 \text{ mol\%}$) bei über 100°C . Demzufolge könnte die Zunahme der Masse und Dämpfungsänderung durch rasche Auflösung von Aluminium, den Anstieg der Aluminiumionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche und der daraus resultierenden Erstarrung des Elektrolyten durch Anstieg der Schmelztemperatur erklärt werden. Die Bildung eines schlecht leitfähigen Films auf der Elektrodenoberfläche wäre die Folge, was die abfallende Stromdichte begründet.

Darüber hinaus kann so auch die Verschiebung des Passivierungspotentials mit der Vorschubgeschwindigkeit erklärt werden. Bei Abscheidung ohne künstliche Konvektion, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, wird die Verschiebung des Passivierungspotentials durch die zeitliche Änderung der LEWIS-Acidität bewirkt. Die abscheidungsbedingte Verarmung des Elektrolyten hinsichtlich der Aluminiumionenkonzentration vor der Elektrode kann bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten, insbesondere auf dem Scan in anodischer Richtung, besser durch Massentransport aus dem Elektrolytinneren ausgeglichen werden. Daher liegen bei Erreichen anodischer Potentiale bei unterschiedlichen Vorschubraten verschiedene LEWIS-Aciditäten in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche vor. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Elektrolyt weniger LEWIS-acide, weshalb mehr Aluminiumionen aufgenommen werden können, bevor der Elektrolyt erstarrt. Die Verschiebung des Passivierungspotentials zu anodischeren Werten ist die Folge. Das verdeutlicht, dass ausreichende Konvektion essentiell ist, um die gelösten Aluminiumionen bei hohen

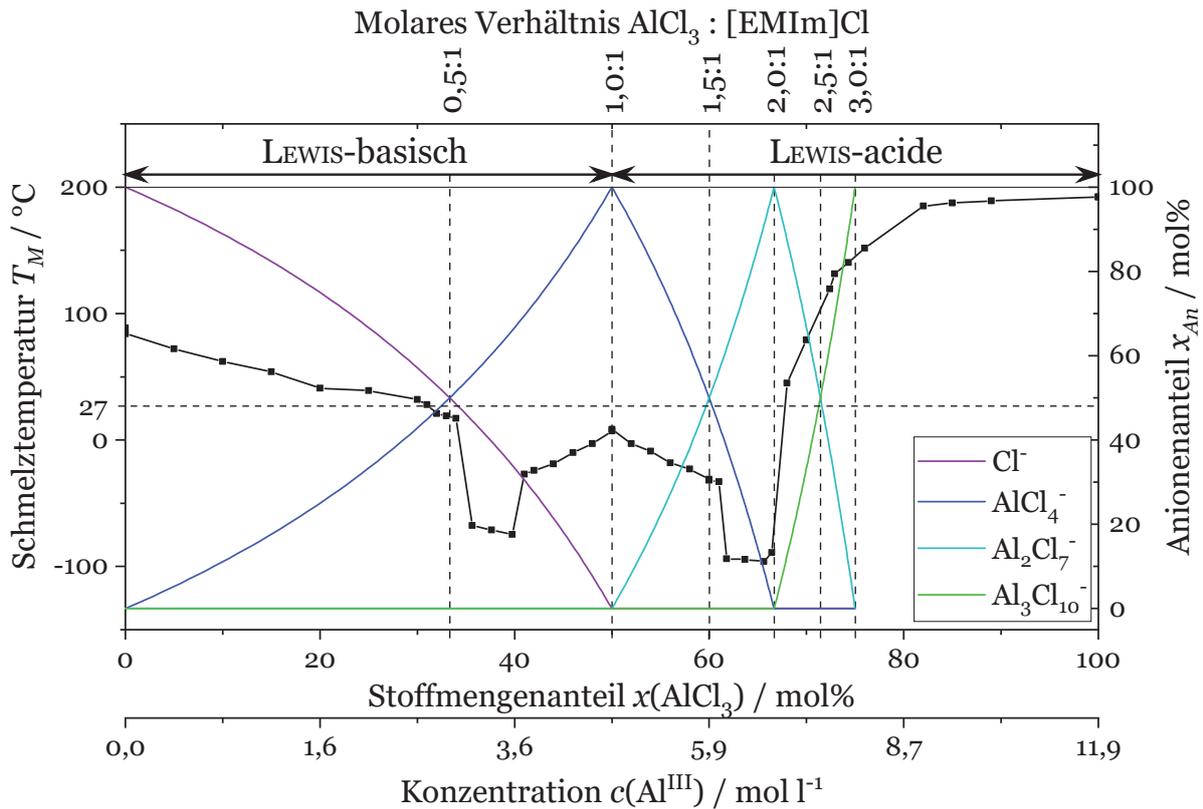


Abb. 4.13: Theoretische Anionenanteile x_{An} (Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ [15]) und Phasendiagramm (—■—) [15, 154, 201] von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Gemischen. Verschiedene Elektrolytzusammensetzungen, ausgedrückt als molares Verhältnis von $\text{AlCl}_3:[\text{EMIm}]\text{Cl}$, sind durch vertikale Linien und die mittlere Temperatur der Handschuhbox ist durch eine horizontale Linie eingezeichnet (---). Die Umrechnung der untersten x-Achse erfolgte auf Basis der Daten in Kapitel 4.1.1.

anodischen Stromdichten in sehr LEWIS-aciden ILs von der Anodenoberfläche in das Elektrolyttinnere zu transportieren. Experimente mit erzwungener Konvektion bestätigen diese Hypothese [22]. Wie aber gezeigt wurde [22], kann das die Passivierung nur bis zu einer bestimmten Rate der Aluminiumoxidation verhindern.

Sollte die Ursache der anodischen Passivierung die Erstarrung des Elektrolyten aufgrund des beschriebenen Prozesses sein, wird dies maßgeblich durch langsame Diffusionsprozesse verursacht. Es wurden strom-kontrollierte Sprungexperimente zur Ermittlung der Zeit bis zum Eintreten anodischer Passivierung durchgeführt, die zum Beweis dieser Theorie das Schmelzverhalten des Elektrolyten berücksichtigen, wie im Folgenden diskutiert.

Die kritische Aluminiumionenkonzentration $c_{crit}(\text{Al}^{\text{III}})$ bzw. der kritische Stoffmengenanteil $x_{crit}(\text{AlCl}_3)$, bei der der Elektrolyt erstarrt (Soliduslinie für $x(\text{AlCl}_3) > 66 \text{ mol}\%$), kann aus Abb. 4.13 ermittelt werden. Für eine Temperatur von 27°C beträgt diese etwa $7,22 \text{ mol l}^{-1}$ bzw. ca. $69,4 \text{ mol}\%$. Der erste Wert wurde mittels Gl. 4.2 und den Daten in Tab. 4.1 berechnet.

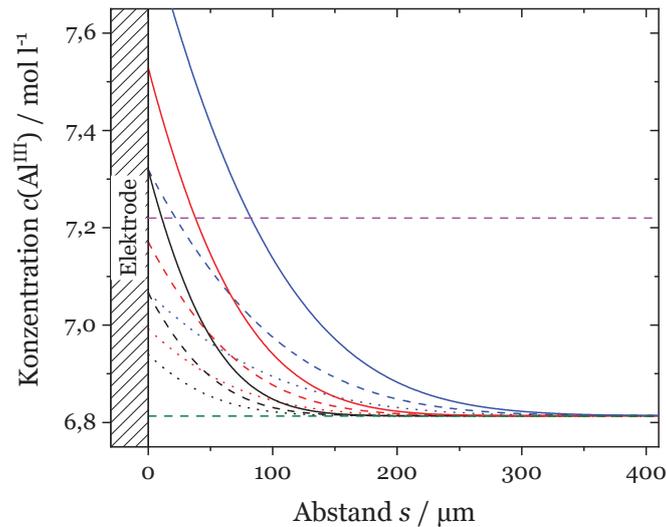


Abb. 4.14: Orts- und zeitabhängige Konzentrationsprofile der Aluminiumionenkonzentration $c(s, t)$ vor einer Al-AE in einem 2,0:1-Elektrolyten bei 5 mA cm^{-2} (....., und), 10 mA cm^{-2} (---, --- und ---) und 20 mA cm^{-2} (—, — und —) nach 30 s (....., --- und —), 60 s (....., --- und —) und 120 s (....., --- und —), basierend auf Gl. 2.17 und den Daten aus Kapitel 4.1.1. Die horizontalen Linien repräsentieren die Bulkkonzentration c^* ($(6,82 \pm 0,01) \text{ mol l}^{-1}$, ---) bzw. die kritische Konzentration c_{crit} (ca. $7,14 \text{ mol l}^{-1}$, ---).

Auf Basis der SAND-Gleichung für den Konzentrationsverlauf vor der Elektrodenoberfläche (Gl. 2.17) [88], kann dieser zeit- und stromdichteabhängig für die Aluminiumionenkonzentration für einen 2,0:1-Elektrolyten mit einer Bulkkonzentration von $c^* = (6,82 \pm 0,01) \text{ mol l}^{-1}$ bestimmt werden. Die Viskosität des Elektrolyten verändert sich mit dem Anteil der Aluminiumionen [69, 182], was sich entsprechend der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.11) bzw. der allgemeineren SUTHERLAND-Gleichung (Gl. 4.15) auf den Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ auswirkt. Im Folgenden wurde zur Vereinfachung der Betrachtungen ein konstanter Diffusionskoeffizient von $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) = (7,2 \pm 0,3) \text{ mol l}^{-1}$ angenommen, da sich die zu erwartende Änderung auf Basis der Abschätzungen in Tab. 4.3 und [69, 182] auf ca. 2 % Prozent beschränkt. Die berechneten Konzentrationsverläufe für verschiedene Stromdichten und Zeiten sind in Abb. 4.14 dargestellt. Bei kleinen Stromdichten (z. B. 5 mA cm^{-2}) wird c_{crit} auch nach 2 min nicht überschritten. Höhere Stromdichten (20 mA cm^{-2}) bewirken eine Überschreitung nach weniger als einer halben Minute, was sich mit experimentellen Beobachtungen bei galvanostatischer Abscheidung von Aluminium deckt. Im ersten Fall kann von einem signifikanten Einfluss natürlicher Konvektion, bedingt durch die langsame Ausbildung des Konzentrationsprofils, ausgegangen werden. Im zweiten Fall steigt die Konzentration schnell an, sodass natürliche Konvektion keinen ausreichenden Ausgleich zur anodischen Auflösung und dem Konzentrationsanstieg schaffen kann. Diese Schlussfolgerung wird durch die folgenden Experimente bestätigt.

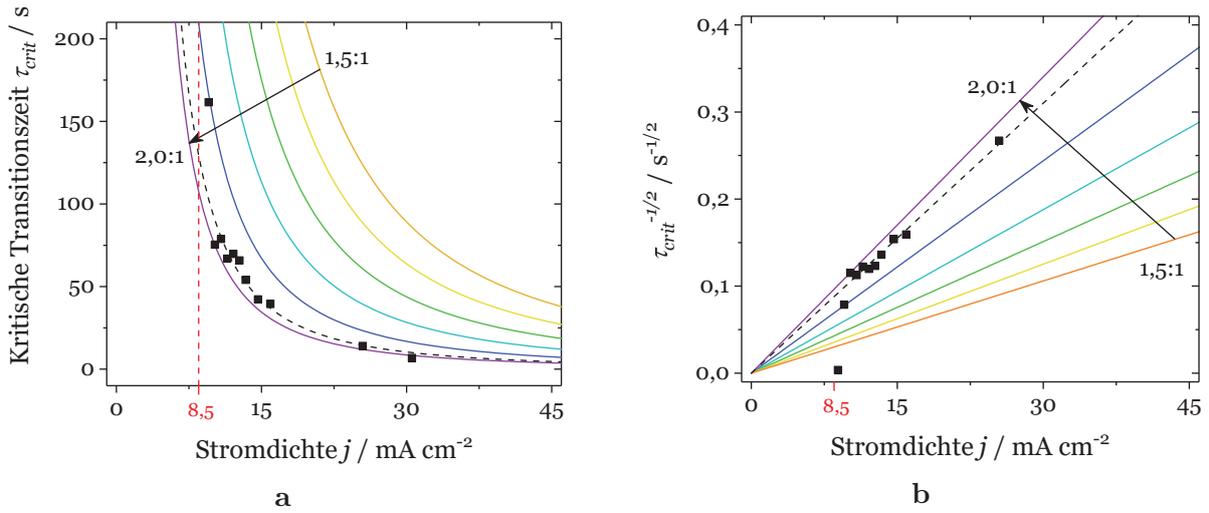


Abb. 4.15: (a) Kritische Transitionszeit τ_{crit} vs. Stromdichte j und (b) $\tau_{crit}^{-1/2}$ vs. Stromdichte j für einen 2,0:1–, 1,9:1–, 1,8:1–, 1,7:1–, 1,6:1– und 1,5:1–Elektrolyten. Die experimentell bestimmten kritischen Transitionszeiten (■) und der Fit für $\tau_{crit} < 1$ min (---) für einen 2,0:1–Elektrolyten sind eingezeichnet.

Mit Hilfe von Gl. 2.18 [88] wird die kritische Transitionszeit τ_{crit} definiert und durch Gl. 4.23 wiedergegeben. Sie beschreibt die Zeit, um die Oberflächenkonzentration durch anodische Auflösung von der Bulkkonzentration c^* auf die kritische Konzentration c_{crit} anzuheben.

$$\tau_{crit} = (c_{crit} - c^*)^2 \cdot \frac{(zF)^2 \cdot \pi D}{4j^2} \quad (4.23)$$

Die theoretischen Verläufe von τ_{crit} vs. j sowie die linearisierte Darstellung sind in Abb. 4.15 gezeigt. Für die gewählten Stromdichten liegen die experimentellen Werte zwischen den theoretischen eines 1,9:1– und eines 2,0:1–Elektrolyten, allerdings mit deutlicher Tendenz hin zu Letzteren. Die Auftragung $\tau_{crit}^{-1/2}$ vs. j weist ein lineares Verhalten auf ($R_K^2 > 0.999$) und die Regressionsgerade verläuft durch den Koordinatenursprung, was Diffusionskontrolle indiziert. Geringfügig höhere kritische Transitionszeiten im Vergleich zu theoretischen Werten sind das Resultat einer verzögerten Keimbildung der erstarrenden Schmelze (Unterkühlung) [202], wie es auch aus den oben diskutierten EQCM–Daten abgeleitet werden kann (Abb. 4.12b). Diese weisen einen Anstieg der Dämpfung noch vor der Massenzunahme, begleitet von der Stromdichteabnahme (Passivierung), auf. Darüber hinaus gilt die diesem Modell zugrundeliegende Gl. 2.18 nur für semi–infinite Diffusion und eine unendlich ausgedehnte Elektrode. Die theoretischen Verläufe in Abb. 4.15 basieren zudem auf dem Fit der Dichtewerte einzelner Elektrolyte (Tab. 4.1) und dem Diffusionskoeffizient $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ in einem 2,0:1–Elektrolyten (Tab. 4.3). Weiterhin unterscheidet sich der Anteil von AlCl_3 in einem 2,0:1– und einem 1,9:1–Elektrolyten lediglich um ca. 1,2 Gew% bzw. 1,1 mol%. Folglich ist die Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten

mit einem Fehler behaftet, der aus der Genauigkeit der verwendeten Laborwaage (≈ 1 mg) resultiert. Die Interpolation der Daten der Soliduslinie zur Ermittlung der kritischen Konzentration c_{crit} stellt in diesem Zusammenhang eine weitere Unsicherheit dar. Hierfür wurden, bedingt durch die zur Verfügung stehenden Daten [15, 154, 201], nur zwei Punkte verwendet, deren Abstand $\Delta x(\text{AlCl}_3) = 2$ mol% beträgt (Abb. 4.13). Der notwendige Aufwand zur Herstellung von Elektrolyten unterschiedlicher Zusammensetzung zwischen diesen Punkten wäre äußerst hoch und wäre bedingt durch die zuvor diskutierten Fehlerquellen nicht zielführend.

Für geringe Stromdichten weichen die experimentell bestimmten kritischen Transitonszeiten zunehmend von den theoretischen ab (Abb. 4.15), was durch das Einsetzen natürlicher Konvektion begründet werden kann. Die Werte nähern sich einem Stromdichtewert von 8 mA cm^{-1} bis 9 mA cm^{-1} an, wie in Abb. 4.15 eingezeichnet ist. Dieser entspricht der kritischen anodischen Grenzstromdichte ($j_{crit} = 8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$) und repräsentiert die maximale anodische Stromdichte, die aufgeprägt werden kann, ohne dass Transportlimitierungen und daraus resultierende Passivierung der Anode ohne erzwungene Konvektion auftreten. Aus diesem Grund liegt dieser Wert für die potentiodynamische Polarisierung (Abb. 4.12a) und die EQCM-gekoppelten CV-Daten (Abb. 4.12b) in der gleichen Größenordnung.

Unter Berücksichtigung der aufgeführten Punkte, belegen die Daten einen klaren Zusammenhang der Passivierung und des Phasendiagramms des Elektrolyten. Darauf aufbauend, ist die anodische Passivierung als ein Zusammenspiel von langsamer Diffusion der Aluminiumionen von der Elektrodenoberfläche in das Elektrolytinnere und dem Anstieg der lokalen Schmelztemperatur, der zur Erstarrung des Elektrolyten und dessen Niederschlag auf der Elektrode führt, zu interpretieren. WANG et al. [22] untersuchten ebenfalls die anodische Passivierung für den hier verwendeten Elektrolyten, erklärten die Passivierung allerdings mit dem Niederschlag von AlCl_3 durch Überschreiten von dessen Löslichkeit im Elektrolyten. Es wurde vergleichbares auch für einen HTMS-Elektrolyten auf Basis von AlCl_3 -NaCl berichtet [47, 203]. Die Autoren waren sich einig, dass sich ein Feststoff auf der Elektrodenoberfläche bildet, der zur Passivierung führt. Aus dem Phasendiagramm von AlCl_3 -NaCl-Gemischen [48, 201] geht hervor, dass bei geringfügigem isothermem Anstieg des AlCl_3 -Anteils für die in [47, 203] verwendeten Schmelzen die Liquiduslinie geschnitten wird, weshalb AlCl_3 als Feststoff ausfällt, was die Aussagen von [47] stützt. WANG et al. [22] leiteten daraus ab, dass dies auch auf den hier verwendeten 2,0:1-Elektrolyten zutrifft. Im Gegensatz zu AlCl_3 -NaCl, folgt durch den Anstieg des AlCl_3 -Anteils in AlCl_3 /[EMIm]Cl-Elektrolyten auf Werte oberhalb der diskutierten Konzentrationen jedoch nicht die Bildung einer teilweise flüssigen Phase mit $\text{AlCl}_3(\text{s})$. Stattdessen tritt die vollständige Erstarrung des Elektrolyten ein [154, 201]. Daher ist der Niederschlag auf der Elektrode in diesem Fall der erstarrte Elektrolyt, der sich aber nach Abschalten des Stroms auflöst, weshalb seine Analyse nicht möglich war.

Der Anstieg der Schmelztemperatur von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten oberhalb der Zusammensetzung eines 2,0:1-Elektrolyten erfolgt in einem engen Konzentrationsbereich von Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur auf ca. 130°C (Abb. 4.13). Daher würde auch die Erhöhung der Temperatur nur eine geringe Verbesserung hinsichtlich der Passivierungsneigung mit sich bringen. WANG et al. [22] beobachteten eine scheinbare Unabhängigkeit des Passivierungspotentials von der Temperatur des Elektrolyten. Das lässt sich auf den beschriebenen steilen Anstieg der Schmelztemperatur zurückführen und unterstützt die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Es ist auch zu beachten, dass die thermische Zersetzung von $[\text{EMIm}]^+$ ein limitierender Faktor hinsichtlich der Arbeitstemperatur des Elektrolyten ist [182].

Die Löslichkeit vieler Metallsalze in Chloroaluminat-ILs steigt mit deren LEWIS-Acidität [19], was von Bedeutung für die Abscheidung von Aluminiumlegierungen ist. Daher muss stets ein Kompromiss zwischen der LEWIS-Acidität und der Passivierungsneigung des Elektrolyten gefunden werden. Das wirkt sich auf die erreichbare Abscheiderate bzw. die Zellgeometrie, insbesondere die Größe der Anodenfläche, aus. Die Zugabe weiterer Metallsalze zu diesem Elektrolyten kann zusätzliche Auswirkungen auf das Schmelzverhalten und die Passivierungsneigung, z. B. durch Erhöhen der Schmelztemperatur, haben [204, 205]. Der Einfluss dieses Prozesses auf die Stabilität des Beschichtungsvorgangs ist für jede Anwendung im Einzelnen zu betrachten und abzuwägen.

4.2.3 Vorbehandlung von Stahl

Bei der Anwendung von chloroaluminat-basierten ILs ist die Anpassung der Vorbehandlung und insbesondere der Ausschluss von Feuchtigkeit vor dem Einbringen des Substrats in den hydrolyseempfindlichen Elektrolyten von grundlegender Bedeutung. Daher wird eine Kombination aus wässriger Vorbehandlung ausserhalb und nicht-wässriger Vorbehandlung innerhalb der Handschuhbox angewandt [27, 29]. Bei letzterem handelt es sich um die anodische Polarisation (AP) des Substrats in der IL [19, 26–28]. Hierfür kommt in der Regel der selbe Elektrolyt für Vorbehandlung und Abscheidung zum Einsatz, da auf diese Weise der Eintrag unerwünschter Substanzen in den Beschichtungselektrolyten vermieden wird. Trotz der Bedeutung der Vorbehandlung, nicht zuletzt für die industrielle Etablierung IL-basierter galvanischer Prozesse, finden sich nur wenige Arbeiten [28, 29, 206], die sich mit der Untersuchung der Wirkungsweise und der Grenzen der AP befassen.

Im Folgenden wird die Vorbehandlung von Stahlsubstraten mittels AP in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ in Hinblick auf die Legierungsabscheidung in Kapitel 4.3 untersucht. LIU et al. [29] untersuchten die Vorbehandlung auf Basis von CV-Messungen. In dieser Arbeit stehen die Auswirkungen des Prozesses auf die Substratoberfläche und den Einbau von Verunreinigungen in Schichten im Fokus.

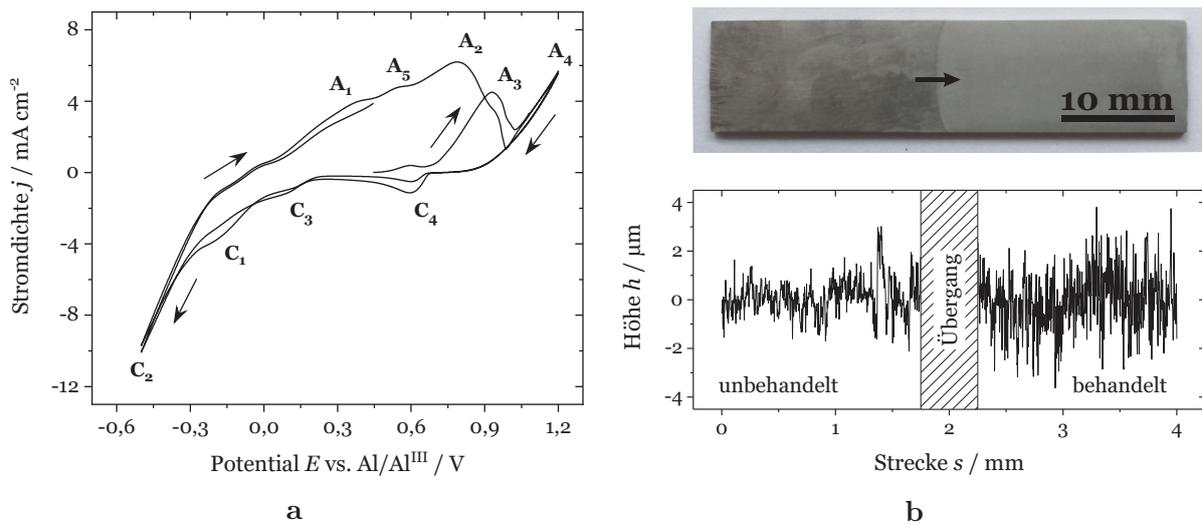


Abb. 4.16: (a) Zyklisches Voltammogramm (20 mV s^{-1} , Zyklen 1 und 2) des Stahlsubstrats (Werkstoffnummer: 1.7734.4) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$. Die Pfeile geben die Scan-Richtung an. (b) Stahlprobe (oben) nach Vorbehandlung mittels AP bei 1,1 V für 28 min (behandelte Oberfläche auf der rechten Seite) und Oberflächenrauheit (unten), gemessen mittels optischer Laserprofilometrie entlang der auf der Probe markierten Strecke.

Wirkungsweise der anodischen Polarisation

Das CV eines Stahlsubstrates (Werkstoffnummer: 1.7734.4) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ ist in Abb. 4.16a dargestellt. Wird das Potential statt in kathodischer zunächst in anodischer Richtung variiert, tritt eine anodische Stromwelle A_3 bei etwa 0,9 V auf, die in darauffolgenden Zyklen kleiner wird und verschwindet. Diese ist vermutlich auf die irreversible Oxidation von Verunreinigungen auf der Oberfläche zurückzuführen, welche während der wässrigen Vorbehandlung nicht vollständig entfernt wurden und durch die AP abgetragen werden. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass Verunreinigungen durch Oxidation des Grundmaterials von der Probenoberfläche entfernt werden, was durch das Erscheinungsbild des Substrats nach der AP bestätigt wird (Abb. 4.16b oben). Zunehmende anodische Polarisation bewirkt die Oxidation des Stahlsubstrats (Abb. 4.16a, A_4). Während des kathodischen Scans können die Stromwellen C_3 und C_4 beobachtet werden, welche die Reduktion des zuvor oxidierten Eisens repräsentieren (Fe^{2+} und Fe^{3+} [29, 207]). Analog zum CV der Aluminiumabscheidung auf einer W-AE in Abb. 4.7a, treten die Stromwellen C_1 und C_2 im kathodischen Potentialbereich auf. Während des folgenden anodischen Scan ist, neben den zu diesen beiden Wellen korrespondierenden Peaks A_1 und A_2 , die Stromwelle A_5 zu erkennen. Diese ist der Auflösung einer AlFe-Legierung zuzuordnen [29].

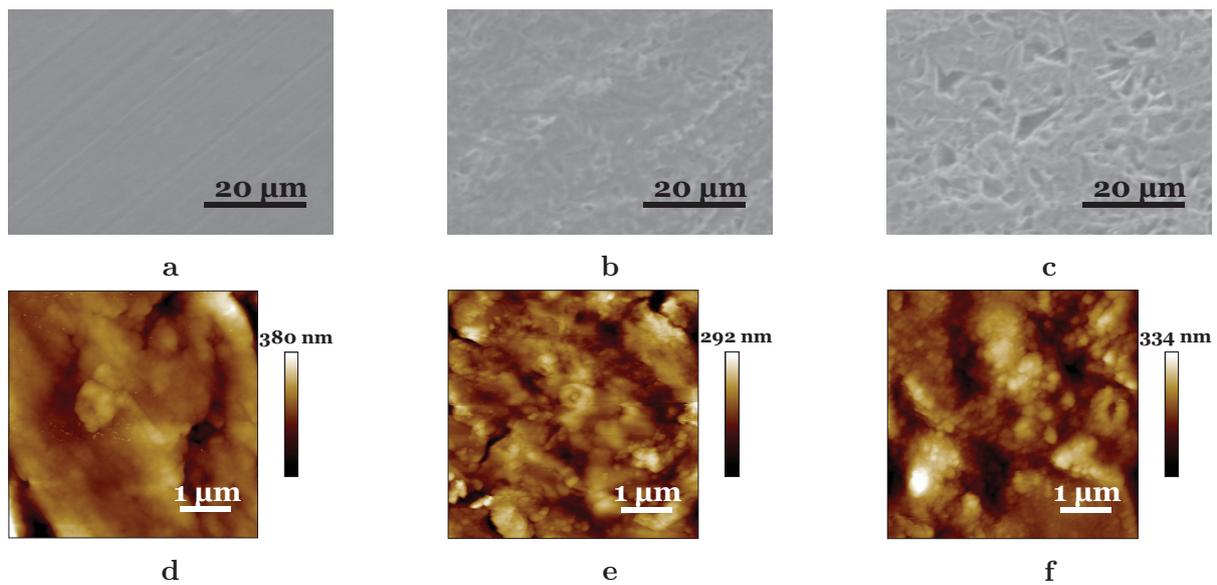


Abb. 4.17: (a–c) REM– und (d–f) AFM–Aufnahmen der Oberfläche von Stahlproben (a, d) vor und nach der AP bei 1,1 V für (b, e) 3,5 min und (c, f) 28 min.

LIU et al. begründen die Verbesserung der Haftung durch AP mit der besseren Anbindung der abgeschiedenen Schicht durch diese Legierungsbildung [29]. Aus Abb. 4.16a geht hervor, dass das Potential zur effektiven Vorbehandlung des Substrats mindestens 0,9 V betragen sollte. Zur Vermeidung der Elektrolytzersetzung durch Chlorbildung [199] sollte ein Potential von 1,4 V nicht überschritten werden.

Für die Aufklärung der Wirkungsweise der AP auf die Substrate, wurden diese bei einem Potential von 1,1 V für 1 min bis 28 min vorbehandelt. Der Prozess führt zur deutlichen Aufhellung der Probenoberfläche (Abb. 4.16b oben). Laserprofilometrische Messungen sowie REM– und AFM–Aufnahmen der Probenoberfläche lassen eine zunehmende Oberflächenstrukturierung und –aufrauung erkennen, welche mit der Polarisationszeit zunimmt (Abb. 4.16b unten sowie Abb. 4.17). Die Polarisation des Stahlsubstrats für 28 min führt zur Zunahme des aus Abb. 4.16b (unten) ermittelten Mittenrauwerths R_a von 0,43 μm auf 2,55 μm und der mittleren Rautiefe R_z von 0,90 μm auf 5,68 μm. AFM–Mappings (Abb. 4.17d bis 4.17f) bestätigen diese Zunahme für den Mittenrauwert R_a , der von 30 nm auf 36 nm steigt, und den quadratischen Mittelwert R_q , der von 39 nm auf 47 nm zunimmt. Der Unterschied in der Größenordnung der Rauheitswerte ist auf die räumliche Auflösung der Verfahren zurückzuführen. Dem anfänglichen Abtrag von Verunreinigungen folgt ein bevorzugtes Ätzen einzelner Kristalle des Stahlsubstrats, wie aus Abb. 4.17a bis 4.17c ersichtlich ist und erklärt die sich ausbildenden Strukturen auf der Probenoberfläche in Abb. 4.17c, die mit zunehmender Vorbehandlungszeit deutlicher hervortreten.

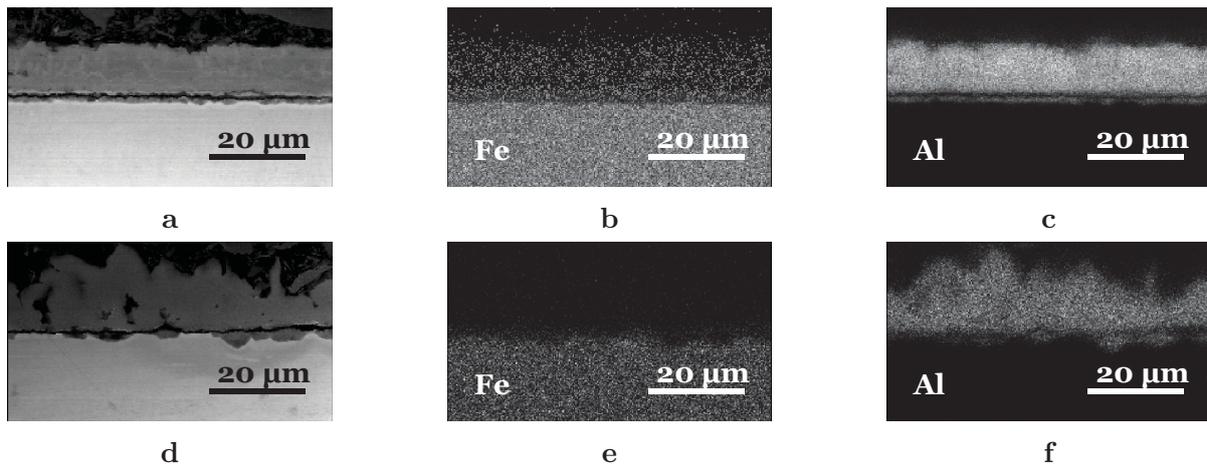


Abb. 4.18: (a, d) REM–Aufnahmen und EDX–Mappings für Eisen (b, e) und Aluminium (c, f) von Querschliffen aluminiumbeschichteter Stahlsubstrate, die in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mittels (a–c) *in-situ* AP und (d–f) *ex-situ* AP vorbehandelt und beschichtet wurden.

Die AP des Stahlsubstrats und dessen Beschichtung im gleichen Bad^r führen zu gräulichen Abscheidungen. EDX–Analysen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung belegen einen Anteil von bis zu 25 Gew% Eisen im Aluminium (Abb. 4.18a bis 4.18c). Eisenverunreinigungen unter 1 Gew% können sich bereits signifikant auf die morphologischen, mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften des Materials auswirken [14, 208–210]. Mit zunehmendem Eisengehalt werden die Schichten dunkler. Zudem nimmt ihre Haftung bei Anwendung der *in-situ* AP mit fortschreitender Verwendung des Elektrolyten ab (Abb. A.5a in Anh. A.3.2). Um die Eigenschaften und die Haftung der Schicht nicht zu beeinträchtigen, muss ihr Eisengehalt so niedrig wie möglich gehalten werden. Darüber hinaus werden nicht nur Eisenverunreinigungen in den Elektrolyten und letztlich in die Beschichtung eingebracht. Je nach Zusammensetzung des Stahls und seiner Oberflächenverunreinigungen sowie der Vorbehandlungsdauer und –parameter, gilt das auch für Chrom, Mangan und Nickel (Tab. A.2). Daraus folgt eine beeinträchtigte Reproduzierbarkeit der Schichtqualität, die sich durch dunkle, spröde Abscheidungen äußert. Die Trennung von Vorbehandlungs– und Beschichtungselektrolyten ist demnach zwingend erforderlich und führt zu eisenfreien Abscheidungen (Abb. 4.18d bis 4.18f).

Auf Basis der diskutierten Ergebnisse kann die Verbesserung der Haftung durch AP in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ auf eine Kombination der Entfernung von Verunreinigungen und Oxiden von der Oberfläche sowie der Aufrauung der Oberfläche und mechanischen Verzahnung der später aufgetragenen Beschichtung zurückgeführt werden.

^rIn Anlehnung an [29], wird die Vorbehandlung und Beschichtung im gleichen Bad im Folgenden als *in-situ* AP und die Aufteilung der Prozesse auf getrennte Bäder als *ex-situ* AP bezeichnet.

Details zur Ermittlung optimaler Vorbehandlungsparameter für die in dieser Arbeit genutzten Substrate können Anhang A.3.2 entnommen werden. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Stahlsubstrate, nach dem Einschleusen in die Handschuhbox und vor der Beschichtung mit Aluminium und Aluminiumlegierungen (Kap. 4.3.2 bis 4.3.5), in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mittels *ex-situ* AP bei 1,1 V für 7 min vorbehandelt. Die sich dabei bildende viskose, dunkle Deckschicht wurde mit einem Tuch entfernt. Anschließend erfolgte die Beschichtung. Die Aufbereitung des Elektrolyten und die Steigerung seiner Standzeit ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen enorm wichtig. Eine Diskussion der Regeneration des Vorbehandlungselektrolyten ist Anhang A.3.3 zu entnehmen.

4.2.4 Zwischenfazit

Im ersten Teil des Kapitels 4.2 wurde die Kinetik der Abscheidung und Auflösung von Aluminium in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ diskutiert. Dazu wurde eine Kombination von CV-, EIS- und Überspannungsmessungen, unter Nutzung der in Kapitel 4.1 ermittelten Daten, angewandt. Die Ergebnisse zeigen, dass es sich um quasi-reversible elektrochemische Reaktionen mit hoher Stromausbeute handelt. Die Stromdichte-Überspannungs-Charakteristik des Ladungsdurchtritts der Aluminiumabscheidung und -auflösung in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ wurde mittels stromkontrollierter Sprungexperimente untersucht. Daraus wurden elektrodenkinetische Daten ermittelt. Neben der Austauschstromdichte und den Transferkoeffizienten der anodischen und kathodischen Reaktion, wurden die zugehörigen wahrscheinlichsten Raten-bestimmenden Schritte abgeleitet. Während die Oxidation von metallischem Aluminium den RDS der anodischen Reaktion beschreibt, kommen für die Gegenreaktion zwei Möglichkeiten infrage. Einerseits ist das die chemische Reaktion, bei der Cl^- vom Chloroaluminatkomplex von zweiwertigem Aluminium abgespalten wird. Andererseits ist die Reduktion von divalentem zu monovalentem Aluminium, die zweimal erfolgen muss, ein möglicher RDS. Für niedrige kathodische Überspannungen konnte ein weiterer RDS aus den vorliegenden Stromdichte-Überspannungs-Daten abgeleitet werden. Dabei handelt es sich um die chemische Reaktion, bei der Cl^- vom Chloroaluminatkomplex abgespalten wird, bevor sich das reduzierte Aluminium abscheidet. Es wurden jeweils Mechanismen unter Berücksichtigung des RDS für die Oxidation und Reduktion von Aluminium vorgeschlagen. Diese beinhalten einen Reduktionsmechanismus, der beide kathodische RDSs einbezieht. Dieser erscheint im Zusammenhang mit den diskutierten Kristallisationsmoden des Aluminiums, sowie einem vergleichbaren Bericht zum RDS bei kleinen Überspannungen in einer Chloroaluminat-IL, plausibel. DFT-Berechnungen stützen die vorgeschlagenen Schritte und zeigen, dass die Reaktionsenergie durch frei werdende Solvatationsenthalpie geliefert wird.

Weiterhin wurde das Verhalten löslicher Aluminiumanoden in Hinblick auf das Auftreten anodischer Passivierung detailliert diskutiert. Hierzu wurden LSV- und EQCM-Daten als Grundlage zur Beschreibung des Passivierungsvorgangs genutzt und durch systematische Untersuchung unter Verwendung stromkontrollierter Sprungexperimente, welche die in Kapitel 4.1 ermittelten Größen einbezogen, belegt. Das Auftreten anodischer Passivierung konnte durch Diffusionskontrolle der anodischen Auflösung und den daraus folgenden Konzentrationsanstieg von Aluminium im Elektrolyten vor der Elektrode begründet werden. Daraus konnte die Erstarrung des Elektrolyten und dessen Niederschlag auf der Elektrodenoberfläche abgeleitet werden, was zur elektrischen Isolation und somit der Passivierung der Elektrode führt. Darüber hinaus wurden die daraus resultierenden Grenzen für Abscheideprozesse erläutert, was die Basis für robuste kontinuierliche Abscheideprozesse ist (Kap. 4.3).

Schließlich stellt die Untersuchung der anodischen Polarisation als Vorbehandlungsmethode von Stahl zur Beschichtung in ILs den abschließenden Teil dieses Kapitels dar. Mit einer Kombination von CV-, REM- und AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass es bei der anodischen Polarisation von Stahl zunächst zur Entfernung oberflächlicher Verunreinigungen kommt. Im anschließenden Verlauf des Prozesses wird die Substratoberfläche durch Oxidationsprozesse geätzt, was den Abtrag von Material sowie darauf befindlicher Verunreinigungen bewirkt und zu einer zunehmenden Aufrauung des Substrats führt. Es bildet sich eine strukturierte Oberfläche, in der sich die Beschichtung mechanisch verzahnen kann, was eine gute Haftung bewirkt. Mittels EDX-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Eintrag von Eisenverunreinigungen, durch Einsatz eines gemeinsamen Bades für die Vorbehandlung und Beschichtung, erheblich ist. Um eine Beeinträchtigung der Schichteigenschaften zu vermeiden ist die Verwendung getrennter Elektrolyte daher unbedingt notwendig. Die optimalen Vorbehandlungsparameter für die in dieser Arbeit verwendeten Stahlsubstrate wurden in Vorbereitung auf die Beschichtung dieser mit Aluminium und Aluminiumlegierungen ermittelt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese individuell vom Substratmaterial, der Zellgeometrie und dem Elektrolyten abhängen. Mit den Ergebnissen wurde eine wichtige Grundlage für die Abscheidung von Aluminiumlegierungen geschaffen (Kap. 4.3).

4.3 Galvanische Abscheidung von Aluminiumlegierungen

Nachfolgend wird die Eignung verschiedener Aluminiumlegierungen für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahl untersucht. Dazu werden die Metallionenkomplexierung in den Elektrolyten untersucht und die abgeschiedenen Schichten umfassend hinsichtlich ihrer Abscheidung, der Morphologie und Zusammensetzung, der Struktur sowie ihrer Korrosionseigenschaften charakterisiert. Potentiell geeignete Legierungselemente sind Zink [14, 33, 34, 211, 212], Chrom [50, 83, 213, 214] und Zinn [14].

AlCr [50, 51, 65, 83, 213–215] und AlZn [83, 216, 217] wurden bereits erfolgreich aus ILs und HTSM abgeschieden. Die Abscheidung von Sn auf Au, Pt und Glaskohlenstoff aus LEWIS-basischen und LEWIS-aciden Mischungen von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ bei 350 mV bis 600 mV vs. $\text{Al}/\text{Al}^{\text{III}}$ wurde in [218] diskutiert. Die Abscheidung einer Legierung wurde dabei jedoch nicht realisiert. Die Abscheidung von AlSn aus organischen Lösungsmitteln [219] und Salzschnmelzen [51, 220] war erfolgreich. Eine detaillierte Untersuchung der Abscheidung, der Schichteigenschaften und des Korrosionsverhaltens dieser Aluminiumlegierungen, insbesondere in Bezug auf den kathodischen Korrosionsschutz, steht noch aus und wird im Folgenden behandelt.

4.3.1 Komplexierung in Legierungselektrolyten

Für die galvanische Abscheidung, insbesondere von Legierungen, ist das Verständnis der Komplexierung der beteiligten Metallionen wichtig. Es ermöglicht die Steigerung der Stabilität der Abscheidung und damit der Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften. Die Kenntnis der Art, Anzahl und Anordnung der beteiligten Liganden eine wichtige Grundlage für die gezielte Beeinflussung der Komplexbildung.

Während Chloroaluminat-Komplexe und komplexe Kationen in ILs bereits intensiv mittels RAMAN- und Infrarot-Spektroskopie untersucht wurden [40, 165, 167, 221–232], gibt es nur wenige Arbeiten zur Aufklärung des Komplexverhaltens weiterer Metallionen in ILs [222, 233, 234]. Daher wird nachfolgend untersucht, welche Komplexe die in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ gelösten Salze CrCl_2 , ZnCl_2 und SnCl_2 bilden. Hierzu wird die RAMAN-Spektroskopie in Kombination mit DFT-Berechnungen eingesetzt. Letztere soll zunächst auf Basis von Literaturstellen auf ihre Eignung geprüft und anschließend zur Ermittlung der sich bildenden Komplexe, ihrer Struktur und ihrer thermodynamischen Plausibilität eingesetzt werden.

Die im Folgenden diskutierte Zuordnung der RAMAN-Peaks wurde auf Basis von Vergleichsmessungen der einzelnen Salze (Abb. A.6), aus denen die Elektrolyte hergestellt wurden, und DFT-Berechnungen für $[\text{EMIm}]^+$, AlCl_4^- und Al_2Cl_7^- (Abb. 4.19) sowie dem Abgleich mit Literaturstellen durchgeführt (Tab. 4.5).

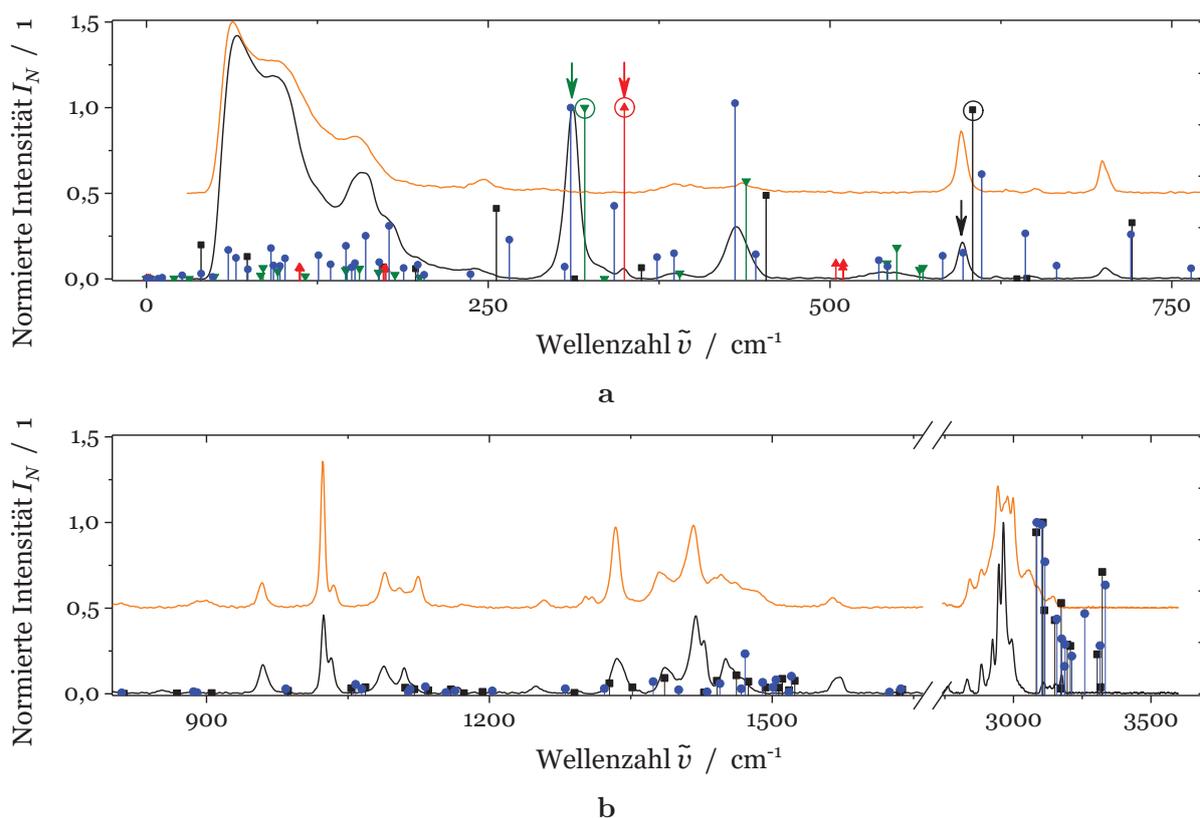


Abb. 4.19: Normierte RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (—, mit Offset) bei 25 °C und berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (DFT) für $[\text{EMIm}]^+$ (■), AlCl_4^- (▲), Al_2Cl_7^- (▼) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (●). Die Pfeile markieren die experimentellen Peaklagen bei 597 cm^{-1} (→), 349 cm^{-1} (→) und 311 cm^{-1} (→) und die Kreise markieren die korrespondierenden berechneten Wellenzahlen bei 603 cm^{-1} (○), 350 cm^{-1} (○) und 320 cm^{-1} (○). Das Spektrum in (b) ist normiert auf den Peak bei ca. 2900 cm^{-1} .

Komplexierung in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$

Die RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ für Wellenzahlen unterhalb von 200 cm^{-1} bestehen aus einer Vielzahl von schwachen Signalen aller im Elektrolyten enthaltenen RAMAN-aktiven Spezies (Abb. 4.19a). Eine Zuordnung einzelner Peaks in diesem Bereich liefert bei hohem Aufwand vergleichsweise unzuverlässige Aussagen und wurde daher nicht durchgeführt.

Der Vergleich der Spektren des $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Salzes und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ sowie den berechneten Wellenzahlen zeigen, dass die intensivsten Peaks von $[\text{EMIm}]^+$ bei Wellenzahlen oberhalb von 750 cm^{-1} liegen (Abb. 4.19b). Dort verteilen sich die RAMAN-Schwingungen auf drei Peakcluster im Bereich von 950 cm^{-1} bis 1150 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} bis 3050 cm^{-1} . Die intensivste Schwingung unterhalb von 750 cm^{-1} liegt bei einer Wellenzahl von 597 cm^{-1} (Abb. 4.19a). Bei Vergleich mit experimentellen Daten kann festgestellt werden, dass die meisten berechneten Wellenzahlen von $[\text{EMIm}]^+$

deutlich zu höheren Werten hin verschoben sind (Abb. 4.19, Tab. 4.5). Die Differenz nimmt allerdings mit kleinerer RAMAN-Verschiebung von 139 cm^{-1} auf 6 cm^{-1} ab. Einerseits wurden Abweichungen von 20 cm^{-1} bis 60 cm^{-1} berichtet, die auf die Berechnungsmethode zurückgeführt werden können [235]. Andererseits ist die Berechnung von RAMAN-Daten äußerst sensibel in Bezug auf das verwendete Basis-Set und der rechnerische Fehler nimmt mit der Molekülgröße sowie der Wellenzahl zu [236]. Unter Berücksichtigung der Größe des Kations und des Wellenzahlenbereichs der meisten RAMAN-Schwingungen von $[\text{EMIm}]^+$, sind die beobachteten Abweichungen auf die genannten Gründe zurückzuführen. Um derartigen Abweichungen entgegenzuwirken, müssen deutlich umfangreichere Basis-Sets eingesetzt werden, wodurch der Rechenaufwand steigt [236]. Eine detaillierter Diskussion der Schwingungen von $[\text{EMIm}]^+$ wurde von GHAZVINI et al. [228] durchgeführt.

Sämtliche Peaks, die AlCl_4^- und Al_2Cl_7^- zugeordnet werden können, liegen im Bereich unter 750 cm^{-1} (Abb. 4.19a, Tab. 4.5). Die signifikanten berechneten Vibrationen liegen bei 350 cm^{-1} für AlCl_4^- und bei 320 cm^{-1} bzw. 438 cm^{-1} für Al_2Cl_7^- . Damit stimmt die experimentelle Peaklage von AlCl_4^- (349 cm^{-1}) sehr gut mit der Berechnung überein. Die experimentell bestimmten Wellenzahlen von Al_2Cl_7^- (311 cm^{-1} und 431 cm^{-1}) hingegen weichen um 8 cm^{-1} bis 9 cm^{-1} von einander ab. Vergleichbare Differenzen wurden zuvor berichtet, wie in Tab. 4.5 dargestellt ist und was die Peakzuordnung unterstützt. Die Unterschiede in den Wellenzahlen sind auf Wechselwirkungen der Ionen zurückzuführen. Die Berechnung der Wellenzahlen für $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$, statt der einzelnen Ionen, belegt das. Die Peaks, die $[\text{EMIm}]^+$ zugeordnet werden konnten, nähern sich dadurch bei hohen Wellenzahlen nur geringfügig an die experimentellen Lagen an (Abb. 4.19b). Im Bereich niedriger Wellenzahlen sinkt die Abweichung der Peaklagen für $[\text{EMIm}]^+$ und Al_2Cl_7^- auf weniger als 1 cm^{-1} ab (Abb. 4.19a). Diese Beobachtung spricht für eine ausgeprägte Wechselwirkung dieser beiden Spezies.

Die diskutierten Daten belegen, dass die Berechnungsmethode für Wellenzahlen kleiner 750 cm^{-1} ausreichend genaue Ergebnisse zur Zuordnung RAMAN-aktiver Molekülvibration liefert. Daraus folgt gleichermaßen die Eignung des gewählten Basis-Sets für die Berechnung von RAMAN-Daten der sich in der IL bildenden Komplexe.

Das Verhältnis der Intensitäten I der intensivsten RAMAN-Vibrationen der Chloroaluminat-Komplexe ist ein Indikator für das Molverhältnis zwischen diesen Spezies [165]. GALE et al. [165] berichteten von Intensitätsverhältnissen von 1, 2 und 3, 3 für $I(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ bei ca. 311 cm^{-1} zu $I(\text{AlCl}_4^-)$ bei ca. 349 cm^{-1} für $\text{AlCl}_3/[\text{BP}]\text{Cl}$. Die Elektrolyte wiesen molare Verhältnisse der beiden Salze von 1,5:1 bzw. 1,75:1 auf. Das entsprechende Intensitätsverhältnis in der vorliegenden Arbeit beträgt $16,3 \pm 0,2$ (molares Verhältnis 2,0:1). Das entspricht dem zu erwartenden Anstieg des Al_2Cl_7^- -Anteils mit zunehmender LEWIS-Acidität der IL. Auf Basis der in Kapitel 4.1.1 bestimmten Aluminiumionenkonzentration ($c(\text{Al}^{\text{III}}) = (6,82 \pm 0,01)\text{ mol l}^{-1}$) ergeben sich die Konzentrationen $c(\text{AlCl}_4^-)$ und $c(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ zu $(0,20 \pm 0,01)\text{ mol l}^{-1}$ bzw. $(3,31 \pm 0,09)\text{ mol l}^{-1}$. Die Differenz des letz-

Tab. 4.5: Ausgewählte Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von RAMAN-Vibrationen verschiedener Spezies in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$, basierend auf experimentellen Daten, DFT-Berechnungen (def2-TZVPPD-Basis-Set) und Literaturangaben.

Spezies	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}					
	Experiment	DFT	Differenz	Zuordnung†	Experiment	Literatur
$[\text{EMIm}]^+$	2963	3102	139	term CH_3 HCH asym str	2967 ± 10	3101 ± 2 [221, 223]
	1419	1468	49	ring ip asym str	1426 ± 4	1453 ± 1 [221, 223]
	959	983	24	CC str	967 ± 7 [221, 224]	963 ± 11 [167, 221, 223]
	597	603	6	ring ip sym bend	599 ± 4	611 ± 15 [167, 223]
					$[167, 221-224, 226, 228]$	
AlCl_4^-	349	350	1	Cl-Al-Cl sym str	349 ± 3	–
Al_2Cl_7^-	311	320	9	Al-Cl-Al bend	310 ± 3	331 [167]
	431	439	8	Al-Cl-Al sym str	436 ± 8	442 [167]
					$[165, 167, 222, 226, 229, 231]$	

† Die aufgeführten Bezeichnungen entsprechen den gängigen Abkürzungen [221, 223, 228] und dienen an dieser Stelle lediglich der Vergleichbarkeit mit der Literatur. Für nähere Informationen wird auf die entsprechenden Arbeiten wie oben angegeben verwiesen.

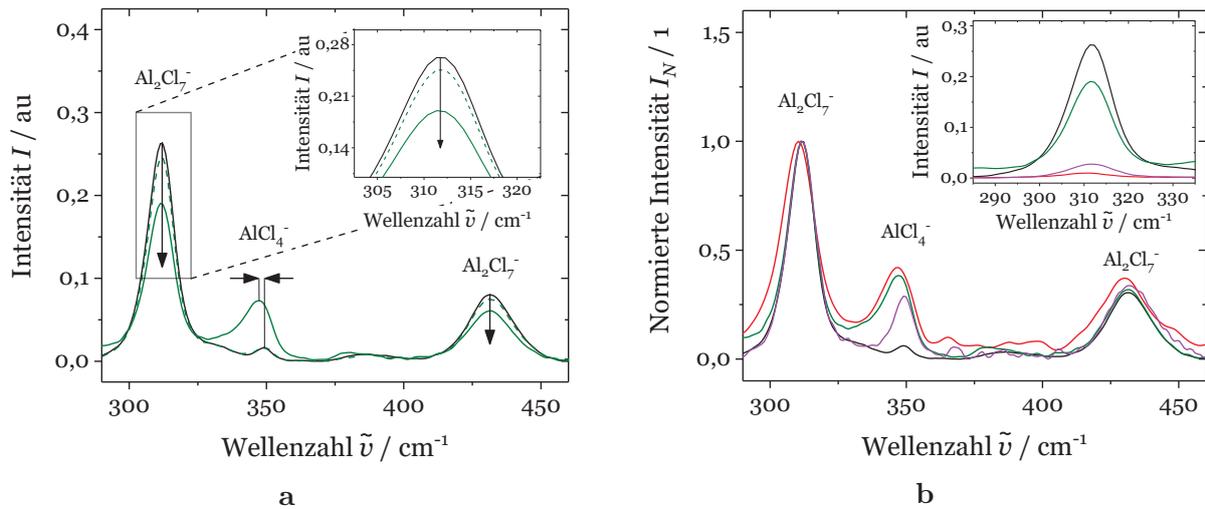


Abb. 4.20: (a) Absolute RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Zn}$ (.....) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satZn}$ (—) bei 25°C , wobei die Pfeile die Änderungen der Peaklage bzw. -intensität indiziert, sowie (b) normierte RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satCr}$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satZn}$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satSn}$ (—) bei 25°C . Das Nebenbild in (b) zeigt das entsprechende absolute RAMAN-Spektrum des Peaks bei 311 cm^{-1} .

teren Wertes gegenüber dem in Kapitel 4.1.3 angenommenen vollständigen Umsatz der Al-Ionen zu Al_2Cl_7^- ($c(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) = (3,41 \pm 0,01)\text{ mol l}^{-1}$) beträgt weniger als 3%. Damit liegt diese Differenz sowohl unterhalb des Fehlers des aus der Konzentration berechneten Diffusionskoeffizienten (Tab. 4.3), als auch dem Wägefehler bei der Herstellung der Elektrolyte. Damit ist die Annahme des vollständigen Umsatzes von AlCl_3 zu Al_2Cl_7^- in einem 2,0:1-Elektrolyten eine berechtigte Näherung.

Komplexierung in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mit CrCl_2 , ZnCl_2 und SnCl_2

Werden CrCl_2 , ZnCl_2 oder SnCl_2 in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ gelöst, sinkt die Intensität des Al_2Cl_7^- -Peaks bei 311 cm^{-1} relativ zum AlCl_4^- -Peak bei 349 cm^{-1} ab (Abb. 4.20a). Diese Beobachtung weist auf die Bildung von AlCl_4^- durch eine Reaktion mit Al_2Cl_7^- hin und unterstützt damit die aus den CV-Messungen abgeleitete Gl. 4.25. Gleichzeitig mit der Änderung der relativen Intensität, verschiebt sich die Lage des AlCl_4^- -Peaks hin zu kleineren Wellenzahlen und dieser verbreitert sich, insbesondere für die mit CrCl_2 bzw. ZnCl_2 gesättigten Elektrolyte. Das lässt darauf schließen, dass sich in diesem Wellenzahlbereich RAMAN-Peaks befinden, die den sich bildenden Metallkomplexen zuzuordnen sind.

Die Intensität der Spektren nimmt im gesamten Wellenzahlbereich nach Zugabe der Metallsalze, insbesondere bei CrCl_2 und SnCl_2 , ab (Nebenbild in Abb. 4.20b). Diese Intensitätsabnahme ist allerdings nicht proportional zur gelösten Menge des Salzes. Die Veränderung der Spektren könnte einerseits mit der Wechselwirkungen der sich bildenden

Komplexe mit der IL und damit den RAMAN-Aktivitäten der Elektrolytbestandteile zusammenhängen. Andererseits ist eine daraus resultierende gleichmäßige Abnahme der Intensität über das gesamte Spektrum hinweg unwahrscheinlich. Daher ist die Verringerung der Transmission des Laserstrahls naheliegend. Der Niederschlag von CrCl_3 , aufgrund der Oxidation von Cr^{2+} durch in die Kapillare eindringenden Sauerstoff [237, 238] (Kap. 4.3.2), könnte der Grund hierfür sein. Durch die hohe Viskosität des Elektrolyten sinkt das CrCl_3 nur langsam ab und würde die Transmission des Laserstrahls teilweise verhindern. Auch Sn^{2+} oxidiert in Kontakt mit Luftsauerstoff. Während beim Cr-haltigen Elektrolyten im Verlauf von Transmissionsmessungen eine Niederschlagsbildung in der verschlossenen Kapillare auftrat, konnte beim Sn-haltigen Elektrolyten kein Niederschlag festgestellt werden. Letzteres liegt daran, dass SnCl_4 bei Raumtemperatur flüssig ist. In beiden Fällen kam es jedoch zur Abnahme der Transmissionswerte. Welche Ursache die Abnahme der Intensität des RAMAN-Spektrums des Sn-haltigen Elektrolyten hat, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden. Die absoluten Intensitäten haben jedoch keine signifikante Bedeutung für die folgende Diskussion.

Aufgrund des Lösungsverhaltens sowie der CV- und RAMAN-Daten kann eine Komplexbildung entsprechend Gl. 4.24 angenommen werden.



Diese wurde bereits zuvor vorgeschlagen [19, 201, 233, 234], aber bisher scheinbar nur für $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mit MnCl_2 , CoCl_2 und NiCl_2 näher untersucht [233].

Cr, Zn und Sn bilden Chlorokomplexe in ILs, aufgrund ihres Verhaltens als LEWIS-Säuren [205, 228, 239–241]. Durch größere Ionenradien und geringere Raumladungsdichten im Vergleich zu Al, ist ihre LEWIS-Acidität geringer als die von AlCl_4^- . Das spricht ebenfalls für die Bildung der Komplexe gemäß Gl. 4.24.

Um die getroffenen Annahmen zu bestätigen, wurden die Struktur und die Wellenzahlen der RAMAN-Schwingungen der vorgeschlagenen Komplexe mittels DFT berechnet. Da der rechnerische Aufwand mit der Anzahl der einbezogenen Atome stark ansteigt wurde $[\text{EMIm}]^+$ bei diesen Berechnungen nicht mit einbezogen. Die Wechselwirkung der Ionen und die daraus resultierende Peakverschiebung kann auf Basis der Beobachtungen bzgl. Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ abgeschätzt werden und liegt wahrscheinlich im Bereich weniger Wellenzahlen. Im Fall von $[\text{Cr}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, was auf das High-Spin-Verhalten von Cr zurückzuführen ist. Das hat mit den verwendeten Parametern zu instabilen **Self-Consistent-Field**-Berechnungen (SCF) geführt, die Berechnung der Komplexe unmöglich machen.

Die berechneten Wellenzahlen der RAMAN-Vibrationen der Komplexe $[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ und $[\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ für den Bereich von 300 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} sind in Tab. 4.6 aufgeführt und in Abb. 4.22 grafisch dargestellt.

Tab. 4.6: Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von Komplexen der Form $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ (Me = Zn, Sn) für RAMAN-Verschiebungen von 300 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} und Werte der freien Bildungsenthalpie ΔG_F , Solvatationsenthalpie ΔG_S und Reaktionsenthalpie ΔG_R dieser Komplexe auf Basis von Gl. 4.24, berechnet mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set und in Analogie zu Gl. 4.21.

	$[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$		$[\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$	
	Wellenzahl	Aktivität	Wellenzahl	Aktivität
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	a / au	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	a / au
	303	0,09	345	0,30
	335	0,45	348	1,00
	351	0,50	350	0,23
	352	1,00	428	0,03
	416	0,40	430	0,05
	424	0,04	435	0,16
	442	0,01		
ΔG_F	$-1094,76 \text{ kJ mol}^{-1}$		$-955,85 \text{ kJ mol}^{-1}$	
ΔG_S	$28,49 \text{ kJ mol}^{-1}$		$12,13 \text{ kJ mol}^{-1}$	
ΔG_R	$-1066,27 \text{ kJ mol}^{-1}$		$-943,72 \text{ kJ mol}^{-1}$	

Es ist zu beachten, dass es sich dabei um die Wellenzahlen und die jeweilige RAMAN-Aktivität und nicht die Intensität handelt. Die letzten beiden Werte sind nicht linear miteinander verknüpft, weshalb eine Abschätzung des aus dem Aktivitäten resultierenden Intensitätsspektrums nicht ohne weiteres möglich ist. Für die folgende Diskussion ist folglich nur die Wellenzahl ausschlaggebend.

Der Vergleich der experimentellen und berechneten Daten zeigt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der oben diskutierten Peakverschiebung und -verbreiterung durch Zugabe der Salze. Die Intensitätszunahme des AlCl_4^- -Peaks bei 349 cm^{-1} weist auf den erwarteten Anstieg der Konzentration des Chloroaluminats hin und spiegelt die Lage der intensivitätsstärksten Peaks der berechneten Komplexe wider. Die Peaklagenverschiebung zu kleineren Wellenzahlen im Fall des Zn-haltigen Elektrolyts wird durch die aus dem Komplex resultierenden RAMAN-Schwingungen hervorgerufen. Der beobachtete breite Peak (347 cm^{-1}) besteht aus den Vibrationen bei 335 cm^{-1} , 351 cm^{-1} und 352 cm^{-1} . Im Vergleich zu den experimentellen Spektren der Elektrolyte mit CrCl_2 und ZnCl_2 , ist die Peakverbreiterung im Fall des SnCl_2 -haltigen Elektrolyten nicht signifikant. Das ist wahrscheinlich das Resultat der Vibrationen bei 345 cm^{-1} , 348 cm^{-1} und 350 cm^{-1} , die wesentlich enger um den ursprünglichen AlCl_4^- -Peak verteilt sind. Die Interpreta-

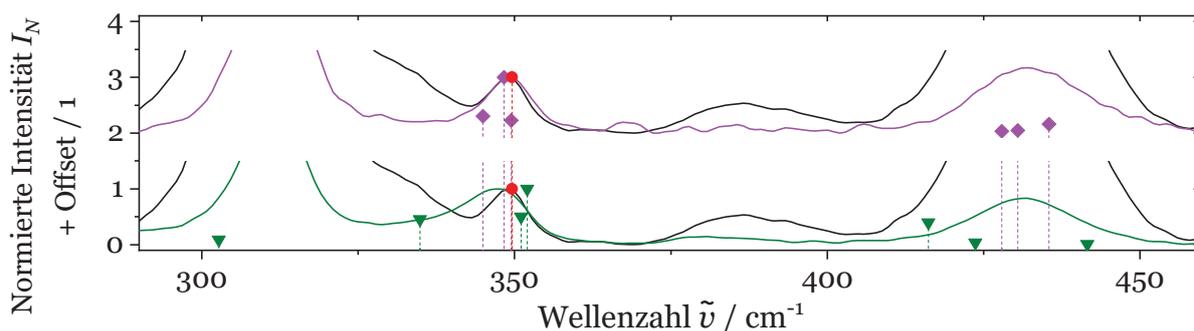


Abb. 4.21: Normierte RAMAN-Spektren (mit Offset) von [EMIm]Al₂Cl₇ (—), [EMIm]Al₂Cl₇-satCr (—), [EMIm]Al₂Cl₇-satZn (—) und [EMIm]Al₂Cl₇-satSn (—) bei 25 °C sowie mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set berechnete Wellenzahlen von AlCl₄⁻ (●), [Zn(AlCl₄)₃]⁻ (▼) und [Sn(AlCl₄)₃]⁻ (◆) entsprechend den Angaben in Tab. 4.6. Die Spektren wurden bezüglich des RAMAN-Peaks bei ca. 350 cm⁻¹ normiert und Intensitäten über 1,5 wurden zur besseren Visualisierung abgeschnitten. Die Spektren wurden normiert auf den Peak bei ca. 349 cm⁻¹.

tion weiterer berechneter Wellenzahlen, z. B. derer in der Nähe des Al₂Cl₇⁻-Peaks bei 431 cm⁻¹, ist aufgrund ihrer niedrigen Aktivität im Vergleich zum überlagernden Peak nicht sinnvoll. Die durchgeführte Diskussion der Ergebnisse erlaubt allerdings den Schluss, dass die Bildung der vorgeschlagenen Komplexe in Elektrolyten mit ZnCl₂ und SnCl₂ wahrscheinlich ist.

Um die thermodynamische Plausibilität der oben diskutierten Metallkomplexe bewerten zu können, wurden die freien Bildungsenthalpien ΔG_F , die Solvatationsenthalpien ΔG_S und die Reaktionsenthalpien ΔG_R analog zu Gl. 4.21 berechnet (Tab. 4.6). Für den Zn- und Sn-Komplex ist ΔG_S positiv. Da ΔG_F im Vergleich zu ΔG_S deutlich negativer ist, ist ΔG_R für beide Komplexe negativ. Daher stellt ΔG_F die Triebkraft für die vorgeschlagene Komplexbildung dar, die aus thermodynamischer Sicht spontan ablaufen kann.

Die molekulare Struktur der berechneten Komplexe [Zn(AlCl₄)₃]⁻ und [Sn(AlCl₄)₃]⁻ ist in Abb. 4.22 dargestellt. Drei AlCl₄⁻-Liganden, die planar-trigonal angeordnet sind, koordinieren das jeweilige Zentralion (Abb. 4.22a und 4.22b). Die abstoßenden Kräfte des besetzten Sn-5s-Orbitals verursachen jedoch, im Gegensatz zum Zn-Komplex, die Ausbildung einer trigonal-pyramidalen Geometrie des Sn-Komplexes (Abb. 4.22c und 4.22d). Der Abstand des Zentralions von der Ebene, die durch die Aluminiumionen aufgespannt wird, beträgt 38 pm und 80 pm für den Zn- bzw. Sn-Komplex.

Auf Basis der experimentellen Daten der drei untersuchten Elektrolyte, den berechneten Wellenzahlen der Komplexe und der elektronischen Struktur von [Zn(AlCl₄)₃]⁻, sind vergleichbare RAMAN-Schwingungen für [Cr(AlCl₄)₃]⁻ wahrscheinlich. Daher kann die Bildung eines solchen Komplexes für Cr als wahrscheinlich angenommen werden.

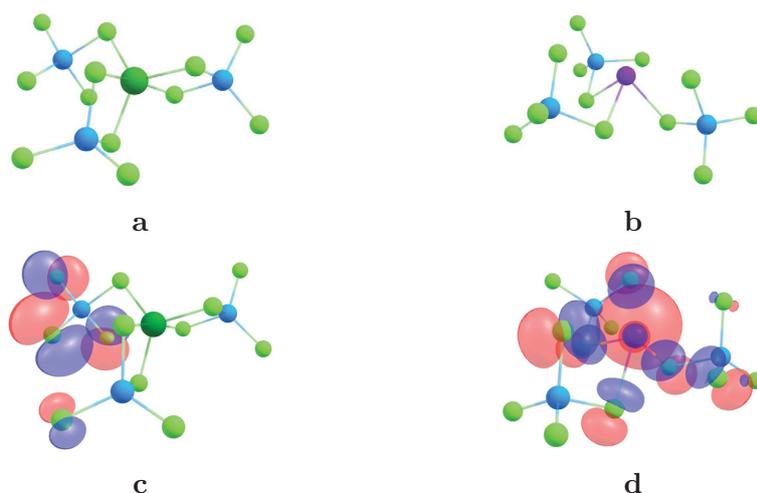


Abb. 4.22: (a, b) Molekulare und (c, d) orbitale Struktur (HOMO) von (a, c) $[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ und (b, d) $[\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$, berechnet mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set. Al: ●, Cl: ●, Zn: ● and Sn: ●.

4.3.2 Abscheidung von Aluminium–Chrom–Legierungen

Nach Zugabe von CrCl_2 wurde eine blass-violette Verfärbung des Elektrolyten festgestellt, die mit der Zeit intensiver wurde. Nach mehrmaliger Abscheidung war ein intensiv violetter Niederschlag erkennbar. Die Zugabe von Wasser zu einer entnommenen Probe des Feststoffs führte zu einer Grünfärbung, was typisch für CrCl_3 (violett) und $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (grün) ist [242, 243]. Während CrCl_2 in LEWIS-aciden ILs eine gute Löslichkeit aufweist, ist die Löslichkeit von CrCl_3 niedrig [239]. Daher kann die Elektrolytverfärbung und Niederschlagsbildung auf die Oxidation von Cr^{2+} zu Cr^{3+} an der Al-GE sowie durch O_2 -Spuren [237, 238] in der Handschuhbox zurückgeführt werden. Der Anstieg der Cr^{3+} -Konzentration führt zur Überschreitung der Löslichkeit und verursacht einen feinverteilten, violetten Niederschlag, was auf Dauer die Qualität der Beschichtung (Einschluss des Niederschlags in die Schicht) und die Abscheidung einer AlCr-Legierung mit definierter Zusammensetzung beeinträchtigt.

Zyklische Voltammetrie in AlCr-Elektrolyten

Für eine W-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ liegt E_{OCP} bei ca. 10 mV und verschiebt sich durch Zugabe von CrCl_2 auf 30 mV und 65 mV in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Cr}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Cr}$, wie auch für andere ILs in [83] berichtet wurde. Im Vergleich zu $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ nimmt die Peakstromdichte der kathodischen und anodischen Stromwellen C_1 , C_2 , A_1 und A_2 mit der CrCl_2 -Konzentration ab (Abb. 4.23), was auf eine Reaktion mit Al_2Cl_7^- hindeutet (Gl.4.25).



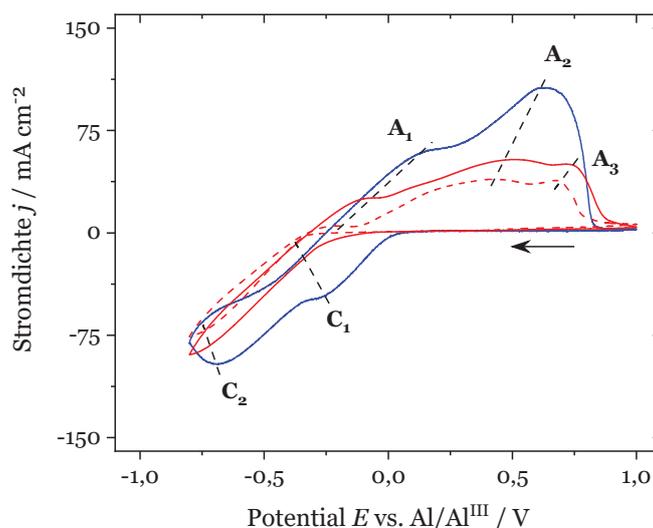


Abb. 4.23: Zyklisches Voltammogramm (100 mV s^{-1}) einer W-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Cr}$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Cr}$ (- - -). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der CrCl_2 -Konzentration (- - -) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an.

Die Abscheidung von Al setzt in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ nahe 0 mV ein. Die für die Abscheidung notwendige Überspannung verschiebt sich nach Zugabe von 10 mmol l^{-1} bzw. 50 mmol l^{-1} CrCl_2 um 100 mV bzw. 330 mV in kathodische Richtung, was auf eine Erhöhung der Kristallisationsüberspannung hindeutet. Die Peakpotentiale der Stromwellen C_1 , C_2 , A_1 und A_2 verlagern sich zu kathodischeren Potentialen und die Stromwelle C_1 sowie die korrespondierende Welle A_1 werden unterdrückt. Vergleichbares wurde in $\text{AlBr}_3/\text{Dimethylphenylammoniumbromid}$ ($[\text{DMEPA}]\text{Br}$) mit $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ [83] und in $\text{AlCl}_3/[\text{BP}]\text{Cl}$ mit CrCl_2 beobachtet [213]. Da C_1 und C_2 nanokristallines und mikrokristallines Wachstum von Al repräsentieren (Kap. 4.2.1) [21], deutet die Unterdrückung von C_1 auf das bevorzugte Wachstum großer Kristalle in Vergleich zu reinem Al hin. Nach der Auflösung von CrCl_2 in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ können keine zusätzlichen Reduktionswellen festgestellt werden. Im anodischen Bereich ist jedoch eine Welle A_3 zwischen 670 mV und 730 mV , abhängig von der Cr^{2+} -Konzentration, zu finden. Im Zusammenhang mit der später diskutierten Phasenanalyse, kann dies auf die Auflösung von $\text{Al}_{0.983}\text{Cr}_{0.017}$ oder einer röntgen-amorphen AlCr -Phase zurückgeführt werden. Vergleichbares wurde in [50, 83, 214] beschrieben. Im Vergleich zu diesen Arbeiten liegen die diskutierten Peakpotentiale bei geringfügig höheren Werten, was auf die höhere Vorschubgeschwindigkeit dieser Arbeit (100 mV s^{-1}) verglichen mit der Literatur (50 mV s^{-1} [50], 20 mV s^{-1} [83], 5 mV s^{-1} [214]) zurückzuführen ist. Der anodische Strom nimmt oberhalb von 630 mV (A_2) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$, 670 mV in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Cr}$ und 730 mV (A_3) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Cr}$ durch anodische Passivierung ab (Kap. 4.2.2).

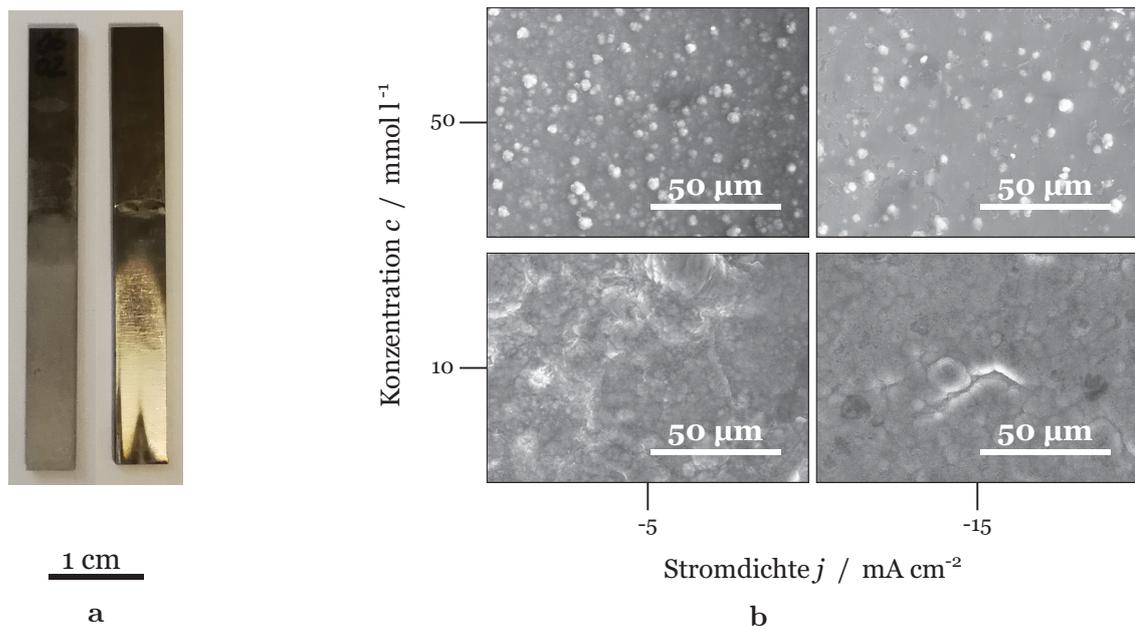


Abb. 4.24: (a) AlCr-Schichten mit einem Cr-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlCr-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm^{-2} bzw. -15 mA cm^{-2} aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Cr}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Cr}$.

Morphologie und Zusammensetzung von AlCr-Legierungen

Die abgeschiedenen Legierungsschichten sind matt-grau bis silbrig-glänzend (Abb. 4.24a). Aus REM-Aufnahmen geht hervor, dass Schichten, die aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Cr}$ abgeschieden wurden, eine raue Oberflächenmorphologie besitzen (Abb. 4.24b unten). Diese wird durch höhere Stromdichten ebener und weist weniger Defekte auf. Ihr mattes Erscheinungsbild bleibt jedoch erhalten (Abb. 4.24a links). Die Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Cr}$ liefert deutlich dichtere Schichten, auf deren Oberfläche kugelförmige Partikel zu finden sind (Abb. 4.24b oben), wie ebenfalls in [213] berichtet. Diese nehmen mit steigender kathodischer Stromdichte in ihrer Anzahl von $16 / 100 \mu\text{m}^2$ auf $5 / 100 \mu\text{m}^2$ ab, aber in ihrem mittleren Durchmesser von ca. $0,88 \mu\text{m}$ auf $1,12 \mu\text{m}$ zu.

Ausgehend von der Cr-Konzentration im Elektrolyten, können die Unterschiede in der Morphologie und des Erscheinungsbildes auf den Cr-Gehalt in der Schicht zurückgeführt werden. Die EQCM- und EDX-Daten bestätigen, dass der Cr-Gehalt der Schichten mit steigender CrCl_2 -Konzentration des Elektrolyten zunimmt (Abb. 4.25). Darüber hinaus belegen die Messdaten, dass der Cr-Gehalt der Schichten mit zunehmender kathodischer Stromdichte zunächst schnell und dann etwas langsamer abnimmt. Vergleichbares wurde in [50] beobachtet. Die gemessenen Cr-Gehalte reichen von 56 Gew% bis 7 Gew% (Abb. 4.25a), 20 Gew% bis 7 Gew% und 4 Gew% bis 1,8 Gew% (Abb. 4.25b) für die unterschiedlichen Elektrolyte. Da keine separate Stromwelle für die Abscheidung von Cr im CV beobachtet wurde (Abb. 4.23), könnte die Position eines Cr-Peaks durch die deutliche

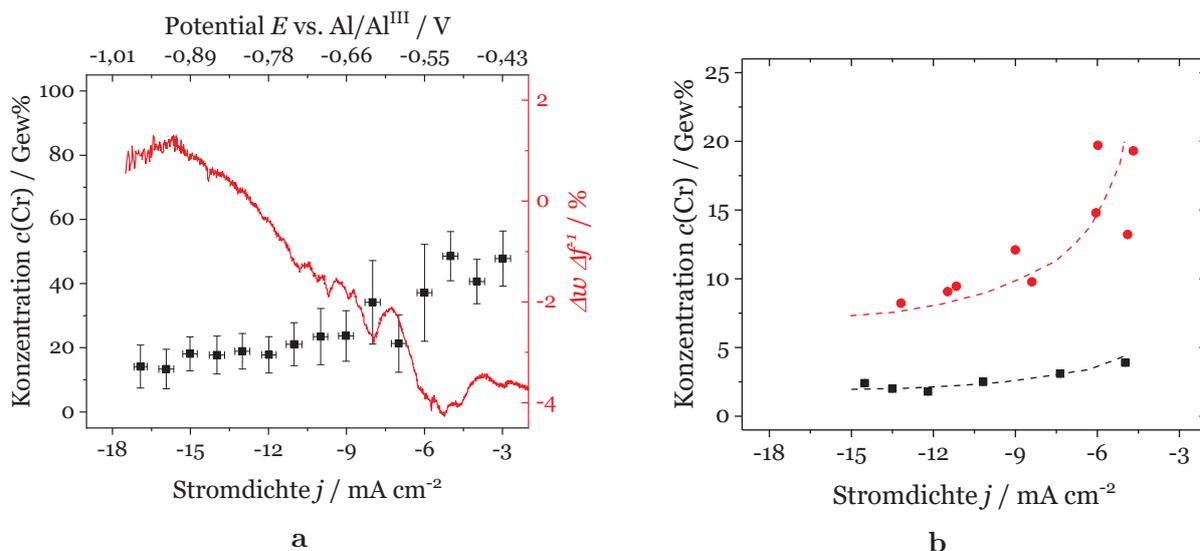


Abb. 4.25: (a) Cr-Gehalt in AlCr-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung $\Delta\omega$ zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satCr}$ und (b) Cr-Gehalt in AlCr-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Cr}$ (■) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Cr}$ (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung.

Änderung der Steigung des Cr-Gehalts in Abhängigkeit der Stromdichte gekennzeichnet sein. Transportlimitierung von Cr-Ionen zur Elektrode könnte diesen Effekt, analog zur Peakbildung im CV, verursachen. Folglich würde die mit der Cr-Abscheidung zu assoziierende Stromwelle zwischen ca. -9 mA cm^{-2} bis -10 mA cm^{-2} bzw. $-0,6 \text{ V}$ bis $-0,7 \text{ V}$ liegen. Aus den EQCM- und EDX-Daten geht weiter hervor, dass eine höhere Schwankung des Legierungsanteils von Cr innerhalb einer bzw. zwischen zwei Beschichtungen bei niedrigeren kathodischen Stromdichten zu erwarten ist. Das zeigt sich einerseits durch große Schwankungen der EQCM und die EDX-Messdaten. Aus letzteren geht jedoch hervor, dass Cr innerhalb einer Schicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist, weshalb die Fehlerbalken in Abb. 4.25b innerhalb der Symbole liegen. Daraus folgt, dass höhere Stromdichten aber auch kleinere Elektrolytkonzentrationen mit einer höheren Reproduzierbarkeit der Legierungszusammensetzung korrelieren. Mittels EDX konnte ermittelt werden, dass die oben beschriebenen Partikel (Abb. 4.24b oben) einen höheren Cr-Gehalt aufweisen als die umliegenden Bereiche. Die Beobachtungen korrelieren bezüglich der Anzahl und Größe der Partikel gut mit der integralen Zusammensetzung der Schicht. Das zeigt, dass diese Partikel einen nicht unerheblichen Teil des Gesamtgehalts an Cr beinhalten. Bedingt durch geometrische Effekte durch die nicht-planaren Partikel, ist eine Verfälschung der Quantifizierung der EDX-Daten denkbar. Auf eine tiefer gehende Interpretation wird verzichtet, da dies für die vorliegende Arbeit nebensächlich ist.

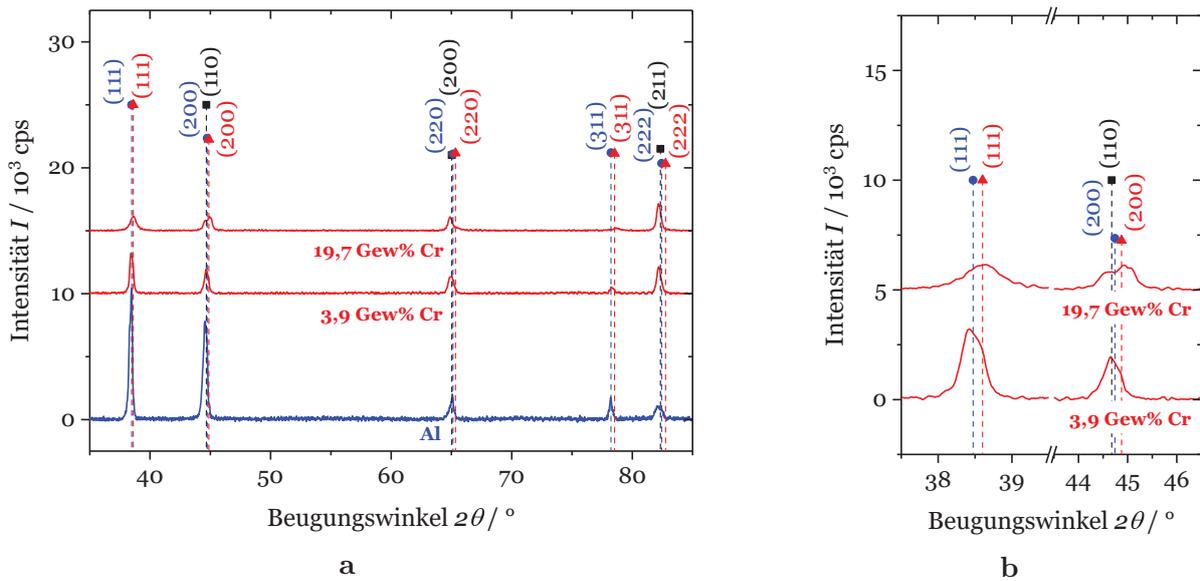


Abb. 4.26: (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlCr-Schichten mit einem Cr-Gehalt von 3,9 Gew% und 19,7 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlCr-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), $\text{Al}_{0.983}\text{Cr}_{0.017}$ (PDF 00-065-7336, ▲) und Fe (PDF 00-006-0696, ■).

Die Abscheidungen enthalten typischerweise (3 ± 1) Gew% C, bis zu 12 Gew% O und weniger als 1,6 Gew% Cl. Während der C-Gehalt unabhängig von der CrCl_2 -Konzentration im Elektrolyten ist, ist der O-Gehalt niedriger und der Cl-Anteil höher in Schichten, die aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Cr}$ abgeschieden wurden. Die C-Verunreinigungen können auf den Einbau von $[\text{EMIm}]^+$ bzw. dessen Zersetzungsprodukte in die Schicht oder auf die Reinigung der Proben mit Aceton nach der Abscheidung zurückgeführt werden. O-Verunreinigungen sind wahrscheinlich das Ergebnis der Reaktion mit Luftsauerstoff, da während der Beschichtung keine signifikanten Quellen von O_2 vorhanden sind, die derart hohe Sauerstoffanteile begründen würden. Von Cr-reichen AlCr-Legierungen ist bekannt, dass sie eine gute Oxidationsstabilität aufweisen [213], was den niedrigeren O-Gehalt in den aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Cr}$ abgeschiedenen Schichten erklärt. Da der Cr-Gehalt in diesen im Allgemeinen höher ist und die Abscheidungen kompakter sind, lässt sich ein hoher Cl-Anteil nicht durch Einlagerungen aus dem Elektrolyten erklären. Die Variation des Cl-Gehaltes liegt jedoch bei allen Proben unter 0,1 Gew%.

Phasenanalyse an AlCr-Legierungen

Im Vergleich zu reinem Al weisen die Röntgendiffraktogramme (engl. X-Ray Diffraction, XRD) von AlCr-Legierungen einen stärkeren Untergrund und breitere Beugungsreflexe mit geringerer Intensität auf (Abb. 4.26a). Kubisch-flächenzentriertes (fcc) Al, fcc

$\text{Al}_{0.983}\text{Cr}_{0.017}$ und kubisch-raumzentriertes (bcc) Fe (Stahlsubstrat) konnten identifiziert werden. Da sich die Beugungswinkel dieser Phasen überlappen, ist ihre Zuordnung und Interpretation anspruchsvoll. Die relative Intensität der Al-Beugungspeaks (111) und (200) ändert sich mit zunehmendem Cr-Gehalt, was auf ein bevorzugtes Wachstum in [200]-Richtung hindeutet. Die absolute Intensität dieser Al-Beugungsinterferenzen nimmt mit zunehmendem Cr-Gehalt stark ab. Das ist einerseits das Ergebnis der Veränderung der relativen Konzentrationen von Al und Cr. Andererseits werden die Al-Beugungspeaks (111) und (200) breiter (Abb.4.26b), was auf die Bildung einer zusätzlichen intermetallischen AlCr-Phase, $\text{Al}_{0.983}\text{Cr}_{0.017}$, oder die Abnahme der Korngröße hindeutet. Letztere wurde aufgrund der Nähe der Beugungspeaks zueinander und der daraus resultierenden Verfälschung entsprechender Berechnungen nicht bestimmt. Das trifft ebenfalls auf die anderen Legierungen zu. Der Unterschied zwischen den experimentellen Beugungswinkeln im Vergleich zu den theoretischen beträgt ca. $0,15^\circ$ bis $0,05^\circ$, weshalb weitgehend von Spannungsfreiheit ausgegangen wird. Der niedrige Cr-Gehalt in der identifizierten intermetallischen Phase ($\approx 3,2$ Gew%) gegenüber dem hohen Cr-Gehalt laut EDX-Analyse (3,9 Gew% bis 19,7 Gew%) deutet darauf hin, dass eine röntgen-amorphe Phase vorliegt, welche einen beträchtlichen Anteil des Cr der Schicht enthält. In diesem Fall trägt der Al-Gehalt in der amorphen Phase nicht zu den Al-Beugungspeaks bei, was zur Abnahme der Intensität führt. Die Bildung einer amorphen AlCr-Phase sowie eines breiten Beugungspeaks niedriger Intensität bei 42° bis 45° [50] und einer kristallinen Cr_4Al_9 -Phase [213] wurde bei der Abscheidung aus vergleichbaren LEWIS-aciden ILs festgestellt. UEDA et al. [214] konnten keine Cr-haltigen kristallinen Phasen bei der Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mit CrCl_2 identifizieren. Der beschriebene breite Peak wurde in dieser Arbeit nicht diskutiert und ist im Diffraktogramm in [214] kaum zu erkennen. Die diskutierten Daten legen jedoch eine Cr-reiche röntgen-amorphe Phase nahe, die der Grund für den beschriebenen breiten Interferenzpeak sein könnte. Im Zusammenhang mit den oben diskutierten Cr-reichen Partikeln auf der Oberfläche der Schichten kann vermutet werden, dass diese Partikel maßgeblich aus dieser röntgen-amorphen Phase bestehen.

4.3.3 Abscheidung von Aluminium-Zink-Legierungen

Zyklische Voltammetrie in AlZn-Elektrolyten

Die Zugabe von ZnCl_2 zu $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ bewirkt eine Verschiebung von E_{OCP} ausgehend von ca. 0 mV auf 120 mV und, vergleichbar zu den CrCl_2 -haltigen Elektrolyten, eine Abnahme der Peakstromdichten der kathodischen Wellen C_1 und C_2 sowie der anodischen Wellen A_1 und A_2 (Abb. 4.27). Die Löslichkeit für ZnCl_2 nimmt mit zunehmender LEWIS-Acidität des Elektrolyten zu, was auf eine Reaktion mit Al_2Cl_7^- analog zu Gl. 4.25 hindeutet.

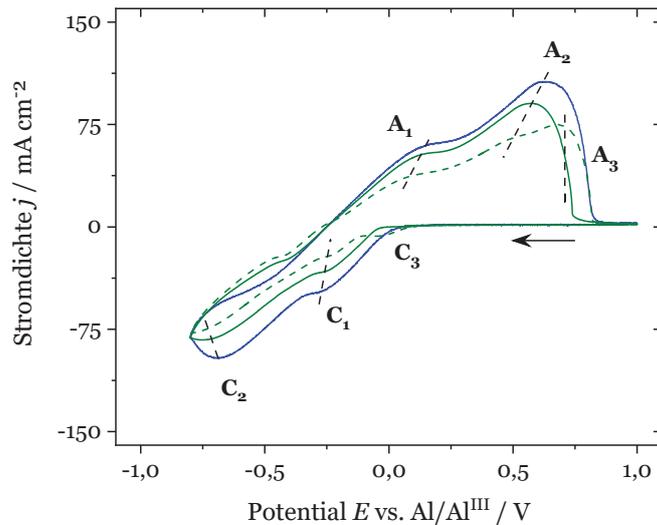


Abb. 4.27: Zyklisches Voltammogramm (100 mV s^{-1}) einer W-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Zn}$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Zn}$ (---). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der ZnCl_2 -Konzentration (---) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an.

Die Abscheidung setzt in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Zn}$ bei -50 mV und in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Zn}$ bei -60 mV ein. Die Peakseparation der korrespondierenden Stromwellen C_1 und A_1 verringert sich, während sich die Peakpotentiale von C_2 und A_2 um etwa 10 mV in Richtung kathodischerer Potentiale verlagern, wie es auch für $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ im Molverhältnis von $1,5:1$ mit ZnCl_2 berichtet wurde [216]. Nach Zugabe von 10 mmol l^{-1} ZnCl_2 ist kein zusätzlicher Reduktionspeak zu beobachten. Durch Zugabe von 50 mmol l^{-1} ZnCl_2 kommt es zur Ausbildung einer kathodischen Welle C_3 , welche bei 10 mV einsetzt und bei -45 mV ihre Peakstromdichte erreicht, vergleichbar mit den Angaben in [83]. Die potentiostatische Abscheidung bei diesem Potential führt zu einer nahezu reinen, aber spröden Zn-Schicht, was mit den Ergebnissen in [216] korreliert. Nach aufeinanderfolgenden Abscheidungen bei diesem Potential nimmt der Zn-Gehalt in den Abscheidungen durch die starke Verarmung der Zn-Ionen im Elektrolyten rasch ab. Daher kann diese Stromwelle auf die Reduktion von Zn zurückgeführt werden. Ein weiterer Oxidationspeak A_3 bildet sich bei ca. 700 mV und ist auf Basis der weiter unten diskutierten Ergebnisse der anodischen Auflösung von Zn zuzuordnen. Ähnlich wie bei der korrespondierenden Reduktionswelle C_3 , nimmt die Peakstromdichte von A_3 mit zunehmender Zn-Konzentration im Elektrolyten zu. Oberhalb von 630 mV bis 700 mV passiviert die Elektrodenoberfläche durch den Niederschlag des erstarrenden Elektrolyten auf der Elektrode (Kap. 4.2.2).

Morphologie und Zusammensetzung von AlZn-Legierungen

Die AlZn-Beschichtungen weisen ein, reinem Al ähnliches, silbrig-graues bis dunkel-graues Erscheinungsbild auf (Abb. 4.28a). Die Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Zn}$ ergibt bei

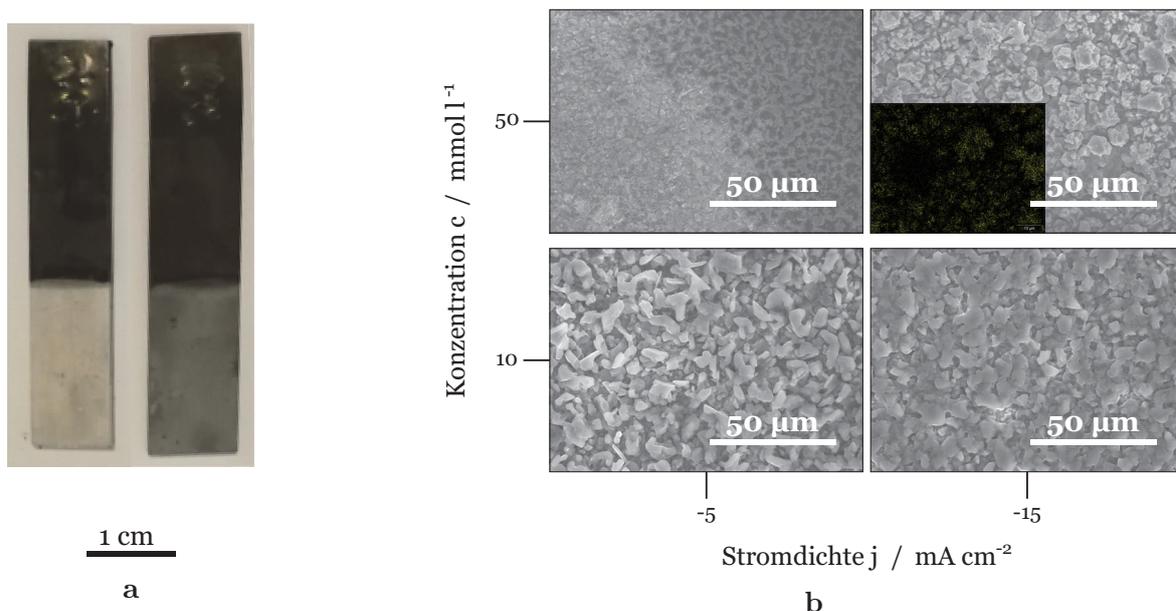


Abb. 4.28: (a) AlZn-Schichten mit einem Zn-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlZn-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm^{-2} bzw. -15 mA cm^{-2} aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}10\text{Zn}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}50\text{Zn}$. Das Nebenbild oben rechts zeigt ein EDX-Mapping für Zn.

niedrigen kathodischen Stromdichten eine grobe, schuppenartige Morphologie. Höhere Stromdichten führen zu koaleszierenden Körnern (Abb. 4.28b unten). In beiden Fällen kann davon ausgegangen werden, dass die Schichten nicht vollständig geschlossen sind. Querschliffe zeigten dichte Schichten. Es muss allerdings in Betracht gezogen werden, dass Defekte beim Präparationsprozess der Schliffe aufgefüllt werden und daher nur der Eindruck geschlossener Abscheidungen entsteht. Die Anfertigung kryogener Brüche der Proben war aufgrund der Zähigkeit des Substrats und der Beschichtung nicht erfolgreich. Schichten aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}50\text{Zn}$ sind wesentlich dichter. Bei niedrigen kathodischen Stromdichten ergibt sich eine leicht strukturierte Morphologie, während eine höhere Stromdichte zu polyedrischen Kristallen auf einer dichten, darunterliegenden Schicht führt (Abb. 4.28b oben).

Ähnlich der Abscheidung von AlCr-Legierungen (Abb. 4.25), nimmt der Zn-Gehalt der Schichten mit zunehmender kathodischer Stromdichte bzw. abnehmender Zn-Konzentration im Elektrolyten ab, wie die EQCM- und EDX-Daten in Abb. 4.29 belegen. Allerdings ist diese nahezu lineare Abnahme nicht stark wie im Fall der AlCr-Legierungen. Bei niedrigen Stromdichten liegt der Zn-Gehalt nahe 100 Gew%, was mit der potentiostatischen Abscheidung bei der Reduktionswelle C_3 korreliert (Abb. 4.27) und die gräuliche Farbe entsprechender Proben erklärt (Abb. 4.28a rechts). Die ermittelten Zn-Gehalte betragen etwa 98 Gew% bis 40 Gew% (Abb. 4.29a), 6,2 Gew% bis 2,2 Gew% und 24,4 Gew% bis 16,2 Gew% (Abb. 4.29b) bei Abscheidung aus den verschiedenen

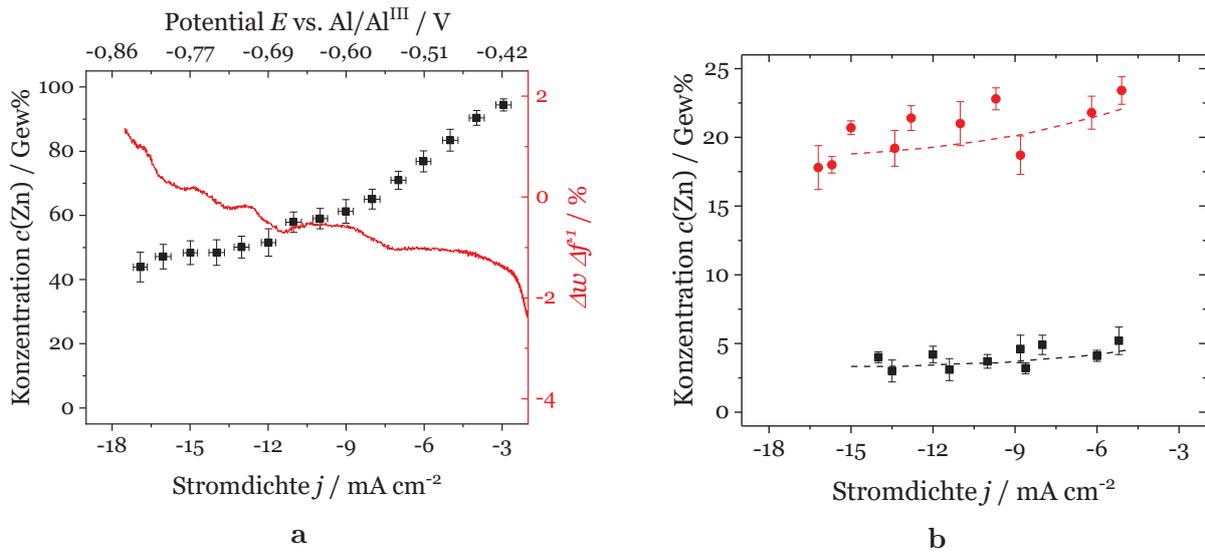
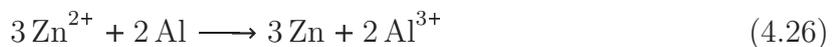


Abb. 4.29: (a) Zn-Gehalt in AlZn-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung $\Delta\omega$ zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satZn}$ und (b) Zn-Gehalt in AlZn-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Zn}$ (■) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Zn}$ (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung.

Elektrolyten. Die mittels EQCM ermittelte Streuung des Zn-Gehalts beträgt etwa 8 Gew% bis 10 Gew% über den gesamten untersuchten Stromdichtebereich, was starke Schwankungen in der Legierungszusammensetzung erwarten lässt. Die Variation des Zn-Gehalts zweier bei ähnlicher Stromdichte abgeschiedenen Beschichtungen nimmt mit der Zn-Konzentration im Elektrolyten und abnehmender kathodischer Stromdichte zu, was die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften verschlechtert. Ähnliches wurde für den Bereich von -2 mA cm^{-2} bis -6 mA cm^{-2} [244] bzw. 0 mV bis -300 mV [216] berichtet. Dabei lag der Zn-Gehalt bei etwa 35 Gew%, während die Zn-Konzentration des Elektrolyten 200 mmol l^{-1} betrug, was die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstützt. In den aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Zn}$ abgeschiedenen Schichten ist Zn gleichmäßig verteilt, wie EDX-Analysen zeigten. Bei der Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Zn}$, weisen die über die Oberfläche verteilten Kristalle einen höheren Zn-Gehalt auf, als die darunterliegende dichte Schicht (Abb. 4.28b o. r.). PAN et al. [216] berichteten ähnliches, verwendeten jedoch einen Elektrolyten mit einer Zn-Konzentration von 200 mmol l^{-1} , was zum Wachstum nahezu reiner Zn-Kristalle führte.

Wenn die beschichtete Probe außenstromlos im Elektrolyten verblieb, nahm die Oberfläche eine gräuliche Farbe an, vergleichbar mit Zn-reichen Proben (Abb. 4.28a, rechts), was auf eine Zementation von Zn nach Gl. 4.26 hindeutet.



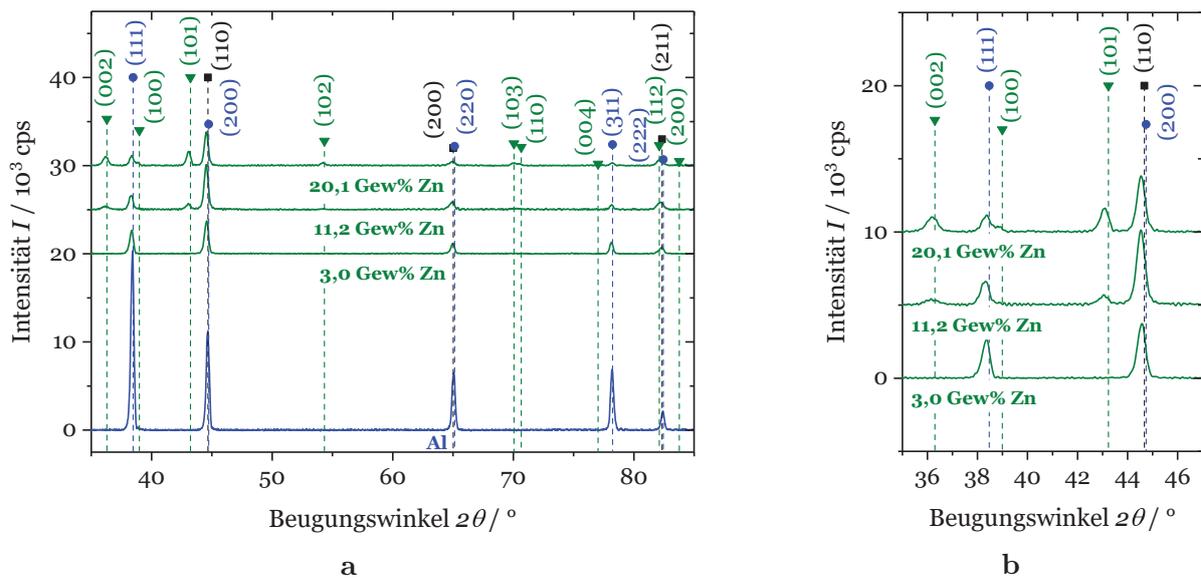


Abb. 4.30: (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlZn-Schichten mit einem Zn-Gehalt von 3,0 Gew%, 11,2 Gew% und 20,1 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlZn-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), Zn (PDF 00-004-0831, ▼) und Fe (PDF 00-006-0696, ■).

Es wurden typische Anteile von 2 Gew% bis 3 Gew% C, 5 Gew% bis 10 Gew% O und 0,1 Gew% bis 0,6 Gew% Cl in den Schichten gefunden. Die Quellen dieser Verunreinigungen sind denen der AlCr-Legierungen ähnlich. Der Cl-Gehalt nimmt im Allgemeinen mit zunehmender Stromdichte ab, was sich durch eine dichtere Schichtmorphologie begründen lässt. Der O-Gehalt ist unabhängig von der Stromdichte, was die These der Oxidation an Luft in Zusammenhang mit den AlCr-Legierungen stützt. Der C-Gehalt steigt mit zunehmender Stromdichte leicht an. Das deutet auf einen stärkeren Einbau des Kations bzw. der sich bei kathodischeren Potentialen bildenden Zersetzungsprodukte hin.

Phasenanalyse an AlZn-Elektrolyten

Die Röntgendiffraktogramme der AlZn-Schichten zeichnen sich im Vergleich zu reinem Al durch ein schwachen Untergrund und intensive Beugungspeaks aus (Abb. 4.30a). Es konnten Phasen von bcc Fe (Stahlsubstrat), fcc Al und hexagonal-dichtest gepacktem (hcp) Zn identifiziert werden. Die Intensitäten der Al-Interferenzen (111), (220) und (311) nehmen mit zunehmendem Zn-Gehalt infolge der relativen Änderung des Gehalts an Al und Zn ab. Die Intensitäten der Zn-Peaks, z. B. (002), (100) und (101), nehmen mit zunehmendem Zn-Gehalt zu (Abb. 4.30b). Bei Zn-Anteilen unter 3 Gew% sind diese jedoch nicht sichtbar (Abb. 4.30a).

Es gibt keine signifikante Verschiebung der experimentell ermittelten Beugungsreflexe von Al und Zn im Vergleich zu den PDF-Dateien. Dies deutet darauf hin, dass keine

inneren Spannungen vorhanden sind. Die relativen Intensitäten der Zn-Beugungspeaks stimmen mit den theoretischen Werten der PDF-Dateien in der ICDD-Datenbank überein, was gegen texturiertes Wachstum spricht. Die Intensitäten der verbleibenden Al- und Fe-Beugungsinterferenzen nehmen mit zunehmendem Zn-Gehalt tendenziell ab. Andere Phasen oder Mischkristallbildung von Al und Zn wurden in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm [245] nicht gefunden. Aufgrund des Unterschieds in ihrer kristallographischen Struktur bilden Al (fcc) und Zn (hcp) ein Kristallgemisch.

4.3.4 Abscheidung von Aluminium-Zinn-Legierungen

Zyklische Voltammetrie in AlSn-Elektrolyten

In [EMIm]Al₂Cl₇-10Sn und [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn liegt E_{OCP} einer W-AE bei etwa 0 mV. Da die Löslichkeit von SnCl₂, wie für CrCl₂ und ZnCl₂ zuvor beschrieben, mit zunehmender LEWIS-Acidität steigt und die Peakstromdichten mit zunehmender Sn-Konzentration abnehmen (Abb. 4.31), reagiert SnCl₂ wahrscheinlich mit Al₂Cl₇⁻ während der Auflösung des Salzes analog zu Gl. 4.25.

Die Zugabe von SnCl₂ bewirkt eine Verschiebung der zum Einsetzen der Abscheidung nötigen Überspannung in anodische Richtung. C_1 und A_1 werden allerdings mit zunehmender SnCl₂-Konzentration stark unterdrückt und verschwinden für [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn vollständig. Basierend auf den Ergebnissen von ABBOTT et al. [21] lässt dies eine Zunahme der mittleren Korngröße erwarten. Die Abscheidung setzt bei kathodischen Überspannungen von einigen Millivolt ein. Die korrespondierende anodische Stromwelle A_1 verschiebt sich mit zunehmender Sn-Konzentration zu anodischeren Potentialen. Die Peakpotentiale von C_2 und die korrespondierende Welle A_2 werden durch die Zugabe von SnCl₂ kaum beeinflusst. Die Zugabe von 50 mmol l⁻¹ SnCl₂ bewirkt eine sichtbare zusätzliche Welle C_3 bei ca. -400 mV, die für [EMIm]Al₂Cl₇-10Sn nicht beobachtet wurde. Das gleiche Verhalten konnte in einem HTMS-Elektrolyten mit 50 mmol l⁻¹ SnCl₂ festgestellt werden [220]. Potentiostatische Abscheidung in diesem Potentialbereich führt zu einer Sn-reichen spröden Abscheidung, weshalb die Stromwelle C_3 der Reduktion zu Sn zuzuordnen ist. XU und HUSSEY [218] berichteten von der Reduktion von Sn²⁺ zu Sn auf Platin bei 450 mV, was die oben diskutierten Ergebnisse unterstützt. Darüber hinaus kann für [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn eine anodische Welle A_3 beobachtet werden. Da sich A_2 und A_3 überlagern, ist die Bestimmung des genauen Peakpotentials nicht trivial. Der Peak befindet sich jedoch im Bereich von 850 mV bis 880 mV. Die Wellen C_3 und A_3 können auf die Abscheidung bzw. Auflösung von Sn zurückgeführt werden. XU und HUSSEY [218] berichteten von weniger anodischen Oxidationspotentialen für Sn, die, abhängig vom Substratmaterial, im Bereich von 550 mV bis 700 mV liegen. In ihrer Arbeit wurde jedoch reines Sn statt AlSn abgeschieden. Dies könnte zu einer Verschiebung der Oxidationspotentiale führen, wie in ähnlicher Weise für die SnSb-Abscheidung berichtet wurde [241]. Darüber hinaus ist die

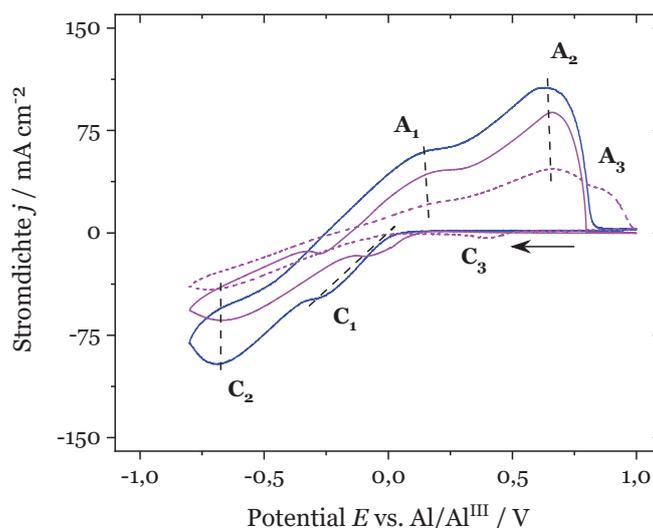


Abb. 4.31: Zyklisches Voltammogramm (100 mV s^{-1}) einer W-AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}10\text{Sn}$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}50\text{Sn}$ (- - -). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der SnCl_2 -Konzentration (- - -) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an.

Vorschubrate in der vorliegenden Arbeit höher, was eine zusätzliche anodische Verschiebung verursacht. Die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} im Bereich von A_3 ist unwahrscheinlich, da XU und HUSSEY [218] festgestellt haben, dass das Reduktionspotential von Sn^{4+} zu Sn^{2+} bei etwa 910 mV an Pt liegt. Da trotz unterschiedlicher Substrate vergleichbare Reduktionspotentiale für Sn festgestellt wurden, sollten auch die Oxidationspotentiale vergleichbare Werte aufweisen und daher die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} höhere anodische Potentiale als 900 mV erfordern. Die katalytische Wirkung der unterschiedlichen Substrate (Pt, W) auf die Lage der Redoxpotentiale kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden.

Oberhalb von 650 mV fällt die Stromdichte für $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}10\text{Sn}$ rapide ab. Das ist erneut auf die Erstarrung des Elektrolyten zurückzuführen (Kap. 4.2.2). Für $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}50\text{Sn}$ sinkt die Stromdichte erst oberhalb des Peakpotentials von A_3 , was darauf hindeutet, dass die Auflösung anderer Elemente als Al oder Legierungen einen Einfluss auf die Bildung der Passivierungsschicht haben, z. B. durch Erhöhung ihrer Porosität (Abb. 4.32b) oder Änderung der lokalen Schmelztemperatur des Elektrolyten. Gleiches gilt für die zuvor diskutierten AlCr- und AlZn-Legierungen.

Morphologie und Zusammensetzung von AlSn-Legierungen

Es wurden AlSn-Legierungen abgeschieden, deren Aussehen reinem Aluminium ähnelt, aber auch solche, die schwarz, sehr porös und spröde sind (Abb. 4.32a). REM-Aufnahmen bestätigen diesen optischen Eindruck (Abb. 4.32b links). Die Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-}10\text{Sn}$ führt zu einer porösen Schichtmorphologie. Die Erhöhung der

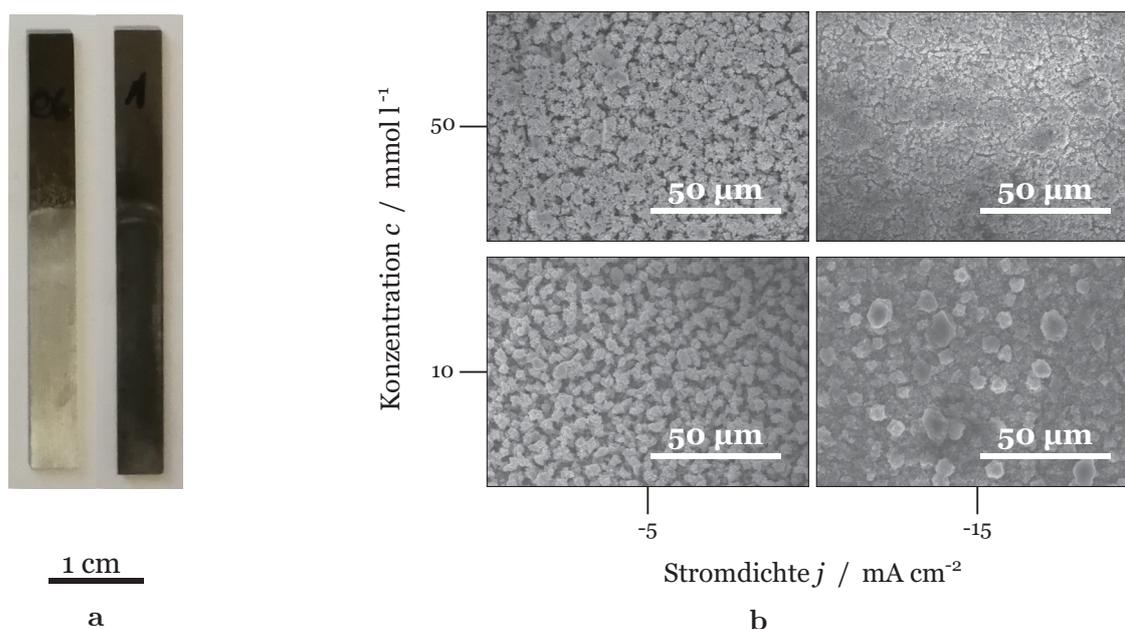


Abb. 4.32: (a) AlSn-Schichten mit einem Sn-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlSn-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm^{-2} bzw. -15 mA cm^{-2} aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Sn}$ bzw. $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Sn}$.

kathodischen Stromdichte hingegen, führt zur Abscheidung dichter Schichten, mit polyedrischen Körnern auf deren Oberfläche (Abb. 4.32b unten). Die Verwendung von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Sn}$ liefert bei geringen Stromdichten vergleichbare Schichten, wie der vorherige Elektrolyt. Die Steigerung der Stromdichte führt hingegen zur Bildung von Rissen (Abb. 4.32b oben). Eine vergleichbare Morphologie bildet sich auch bei Abscheidung aus HTMS [220], während die Verwendung von Elektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel eine dichtere Schicht liefert [219].

Die EQCM-Experimente zur Abschätzung des Sn-Gehalts in AlSn-Schichten zeichnen sich zu Beginn des Abscheidungsprozesses durch ein $\Delta\omega$ von 20 % gegenüber Δf aus. Mit fortschreitender Abscheidung und geringeren kathodischen Stromdichten nimmt $\Delta\omega$ stärker zu als Δf und erreicht Werte von etwa 35 % von Δf (Abb. 4.33a). Daher ist die SAUERBREY-Gleichung (Gl. 2.39) nur bedingt anwendbar und die Genauigkeit der Werte nimmt mit abnehmender kathodischer Stromdichte ab. Dies sollte bei der Interpretation der ermittelten Werte für den Sn-Gehalt berücksichtigt werden. Auf Basis der diskutierten REM-Aufnahmen (Abb. 4.32b), wird die Zunahme der Dämpfung wahrscheinlich durch die Bildung einer porösen Schichtmorphologie verursacht, die Auswirkungen auf die Energiedissipation des Quarzes hat. Bei hohen kathodischen Stromdichten liegt der Sn-Gehalt unter 1 Gew% (Abb. 4.33). Die Werte für $\Delta m/\Delta Q$ der reinen Al-Abscheidung und der AlSn-Abscheidung unterscheiden sich daher kaum. Vergleichbar mit den EQCM-Daten belegen EDX-Messungen, dass der Sn-Gehalt mit zunehmender kathodischer

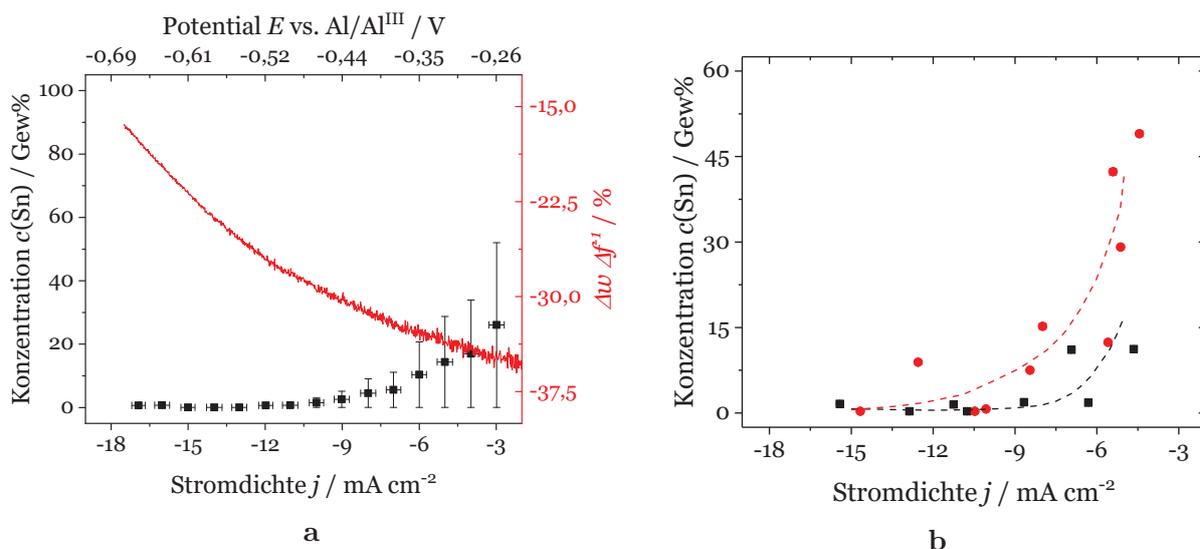


Abb. 4.33: (a) Sn-Gehalt in AlSn-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung $\Delta\omega$ zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satSn}$ und (b) Sn-Gehalt in AlSn-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-10Sn}$ (■) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Sn}$ (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung.

Stromdichte stark abnimmt (Abb. 4.33b), wie auch für Elektrolyte auf Basis von HTMS [220] und organischen Lösungsmitteln [219] gezeigt wurde. Die ermittelten Sn-Gehalte betragen nahe 0 Gew% bis 23 Gew% und maximal (unter Einbezug des Fehlerbalkens) bis zu 48 Gew% (Abb. 4.33a) sowie bis zu 15 Gew% bzw. bis zu 50 Gew% bei Abscheidung aus den verschiedenen Elektrolyten. Die Ergebnisse der EQCM-Experimente (in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satSn}$ mit ca. $(64 \pm 7) \text{ mmol l}^{-1} \text{ Sn}$) korrelieren gut mit den EDX-Daten der Abscheidungen aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-50Sn}$. Das zeigt die Eignung der EQCM-Methode zur Abschätzung der Legierungszusammensetzung. Der Sn-Gehalt variiert signifikant, insbesondere bei niedrigen kathodischen Stromdichten. Folglich können AlSn-Legierungen in ihrer Zusammensetzung stark schwanken.

Ein starker Anstieg des Sn-Gehalts ist zu beobachten, wenn die Probe nach dem Beschichtungsprozess nicht umgehend aus dem Elektrolyten entnommen wird. Das ist auf Zementation von Sn, analog zu Zn (Gl. 4.26), zurückzuführen. Die Triebkraft für diesen Prozess stellt der große Unterschied zwischen den Redox-Potentialen von Al (ca. 0 mV) und Sn (ca. 630 mV) dar. Ein ähnlicher Prozess wurde von NODA et al. [246] für die Abscheidung von InSn aus $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ berichtet. REM-Aufnahmen (Abb. 4.32b) sowie EQCM- und EDX-Analysen (Abb. 4.33) belegen, dass eine stark strukturierte Morphologie mit einem hohen Sn-Gehalt assoziiert ist. Aufgrund der starken Abhängigkeit des Sn-Gehalts und der Morphologie von der Stromdichte ist die Abscheidung einer homogenen, dichten AlSn-Beschichtung anspruchsvoll. Die inhomogene Verteilung der Stromdichte

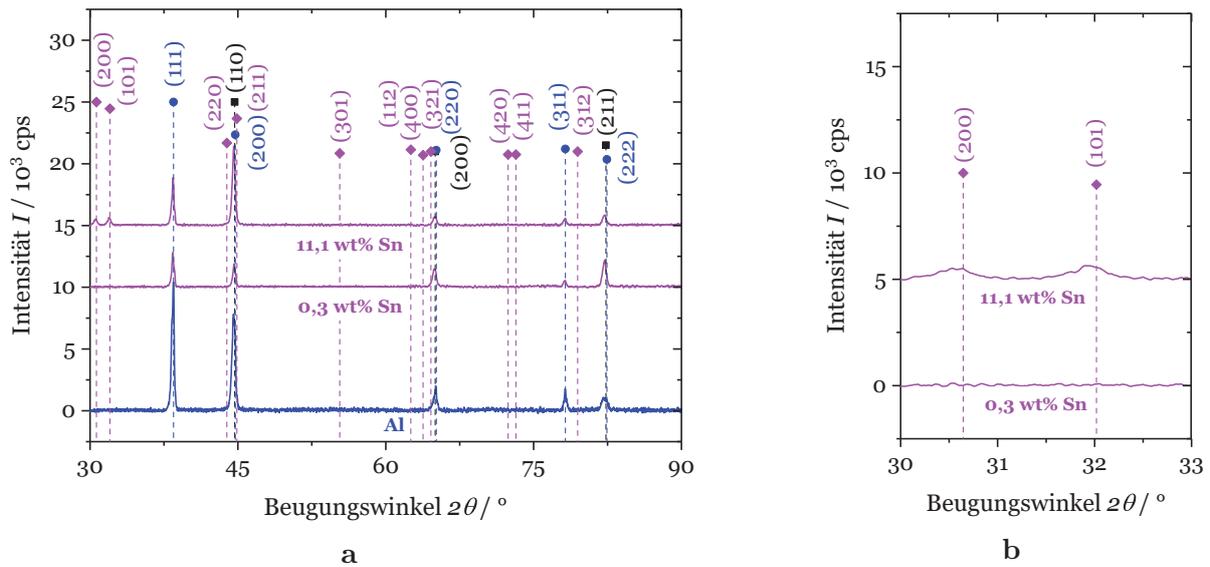


Abb. 4.34: (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlSn-Schichten mit einem Sn-Gehalt von 0,3 Gew% und 11,1 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlSn-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), Sn (PDF 00-004-0673, ◆) und Fe (PDF 00-0w06-0696, ■).

über komplex geformten Substraten kann zu einer starken Schwankung des Sn-Gehalts und der Schichtmorphologie und damit starker Variation der Schichteigenschaften führen.

In allen Abscheidungen lag der C-Gehalt zwischen 2 Gew% und 5 Gew%, unabhängig von der Elektrolytzusammensetzung und den Prozessparametern. Der Cl-Gehalt betrug 0,1 Gew% bis 0,5 Gew% bei der Abscheidung aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Sn}$ für alle verwendeten Stromdichten. Die aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-50\text{Sn}$ abgeschiedenen Schichten enthielten bis zu 1,7 Gew% Cl, wahrscheinlich aufgrund der Einlagerung des Elektrolyten in die poröse Schicht (Abb. 4.32b oben). Der O-Gehalt betrug etwa 10 Gew% bei Abscheidungen aus dem Elektrolyten mit niedriger Sn-Konzentration und bis zu 20 Gew% bei hoher Sn-Konzentration des Elektrolyten.

Phasenanalyse an AlSn-Legierungen

Es wurden die Phasen fcc Al und tetragonal-raumzentriertes (bct) β -Sn in den Diffraktogrammen identifiziert. Darüber hinaus konnten Beugungsinterferenzen des Substrats beobachtet werden, die bcc Fe zugeordnet wurden (Abb. 4.34a). Die Beugungswinkel der einzelnen kristallographischen Phasen stimmen gut mit den Werten der PDF-Dateien überein. Bei einem sehr niedrigen Sn-Gehalt (z. B. 0,3 Gew%) wurden keine Interferenzen festgestellt, die metallischem Sn zugeordnet werden können. Mit zunehmendem Sn-Gehalt treten jedoch die intensitätsstärksten Sn-Beugungspeaks, (111) und (200), auf (Abb. 4.34b), was die Korrelation dieser Beobachtung mit dem Sn-Gehalt erlaubt.

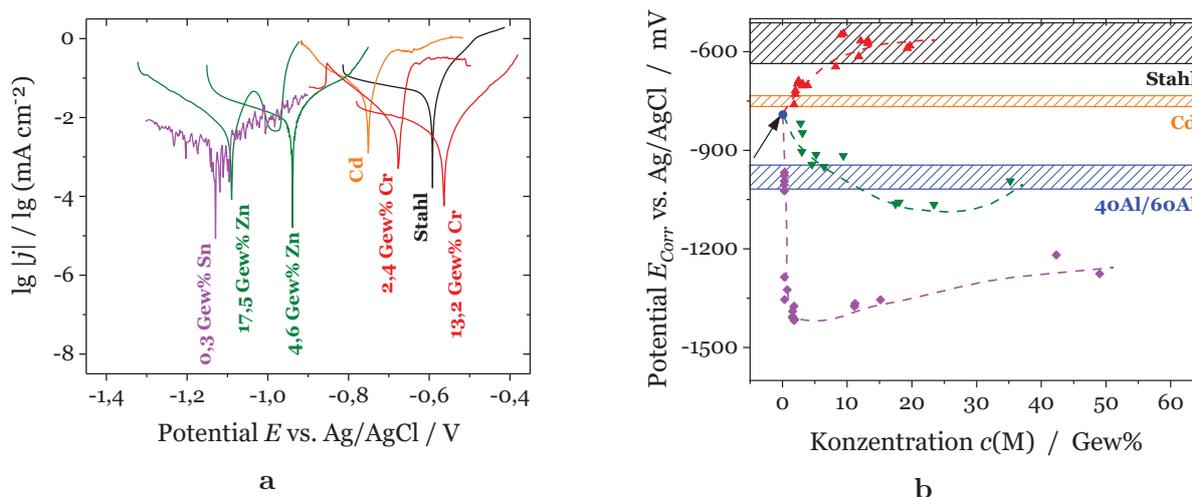


Abb. 4.35: (a) TAFEL–Auftragungen potentiodynamischer Polarisationskurven ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$, $3,5 \text{ Gew\% NaCl}$, 25°C) für AlCr– (—), AlZn– (—) und AlSn–Legierungen (—) sowie Cd (—) und das Stahlsubstrat (—) und (b) Korrosionspotential E_{Corr} vs. Konzentration von Cr (\blacktriangle), Zn (\blacktriangledown) und Sn (\blacklozenge) in binären Legierungen AlMe und Vergleich zu Korrosionspotentialbereichen des Stahlsubstrats (schwarze Fläche), Cd (orange Fläche) und der Opferanodenlegierungen *Al40* und *Al60* (blaue Fläche). Die gestrichelten Linien repräsentieren den qualitativen Trend, haben aber keine physikalische Bedeutung. Das Korrosionspotential der Legierungen für $c(\text{M}) \rightarrow 0$ (\longrightarrow , \bullet) entspricht dem Wert für Al [128].

Die relative Intensität dieser Beugungsinterferenzen weist auf ein bevorzugtes Wachstum in der [100]–Richtung hin. Es wurden vergleichbare Ergebnisse für die Abscheidung von InSn–Legierungen in $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ gefunden [246]. Da sich meisten Al–Interferenzen und Beugungspeaks der anderen Phasen überlagern, ist eine klare Tendenz bezüglich ihrer Intensität nicht erkennbar. Mischkristallphasen, bestehend aus Al und Sn, konnten in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Phasendiagramm [245] nicht identifiziert werden. Die fcc Al– und bct β -Sn–Phasen bilden ein Kristallgemisch. Gleiches wurde für die Abscheidung von AlSn aus HTMS gezeigt [220].

4.3.5 Korrosionsverhalten der Aluminium–Legierungen

Potentiodynamische Polarisation

Die TAFEL–Auftragungen der LSV–Daten zeigen eine Verschiebung des Korrosionspotentials E_{corr} der binären Al–Legierungen in Abhängigkeit der Konzentration des jeweiligen Legierungselements (Abb. 4.35a). Das Korrosionspotential des **Stahlsubstrats**, der **Cd–Beschichtungen** und der **Opferanodenlegierungen *40Al* und *60Al*** liegt typischerweise im Bereich von -510 mV bis -630 mV , -700 mV bis -730 mV bzw. -950 mV bis -1020 mV vs. Ag/AgCl–RE (Abb. 4.35b).

Ausgehend von einem Korrosionspotential von etwa -780 mV bis -800 mV (Abb. 4.35b, schwarzer Pfeil), welches dem von **reinem Aluminium** in 3,5 Gew% NaCl-Lösung entspricht [247], steigen die Werte mit zunehmendem Cr-Gehalt an. Höhere Zn- bzw. Sn-Gehalte hingegen bewirken niedrigere Werte (Abb. 4.35). Anhand dieser Daten zeigt sich, dass das Korrosionspotential von Al für diese Versuchsparameter nur geringfügig negativer ist als das von Cd, weshalb Al als vielversprechender Ersatz gilt.

Das Korrosionspotential von **AlCr-Legierungen** steigt bis zu einem Cr-Gehalt von 10 Gew% auf ca. -630 mV an. Legierungen mit etwa 2 Gew% bis 3 Gew% Cr weisen Korrosionspotentiale auf, die mit Cd vergleichbar sind, und zeigen eine gleichmäßige Flächenkorrosion. Daher könnten AlCr-Legierungen mit niedrigem Cr-Gehalt für den kathodischen Korrosionsschutz von Stahl geeignet sein. Das Korrosionspotential von AlCr-Legierungen erreicht mit Stahl vergleichbare Werte (ca. -630 mV) für einen Cr-Gehalt von 5 Gew% bis 10 Gew%. Eine weitere Erhöhung führt zu keiner signifikanten Veränderung. Der Cr-Gehalt muss folglich unter 5 Gew% liegen, um einen kathodischen Korrosionsschutz von Stahl gewährleisten zu können. Außerdem wurden bei einem Cr-Gehalt über 5 Gew% ungleichmäßige Korrosion (Lochfraß) und Rotrostbildung beobachtet. Daher ist davon auszugehen, dass sich bildende Poren oder Risse bis zum Substrat reichen. Die gemessenen Korrosionspotentiale für Schichten mit einem höheren Cr-Gehalt stellen wahrscheinlich Mischpotentiale der Beschichtung und des Stahlsubstrats dar.

Trotz eines gegenüber Al positiveren Standardpotentials von Zn [17], nehmen die Korrosionspotentiale von **AlZn-Legierungen** mit steigendem Zn-Gehalt stetig ab, bis bei ca. 20 Gew% Zn ein Wert von -1050 mV erreicht ist (Abb. 4.35b). Das deutet darauf hin, dass die elektrochemisch edlere Aluminiumoxidschicht durch den Zn-Anteil gestört wird und das Korrosionspotential stärker durch elektrochemisch unedleres Al bestimmt wird. Jenseits von 20 Gew% Zn steigt das Korrosionspotential wieder leicht an. Das kann auf den zunehmenden Zn-Gehalt und die damit zunehmende Dominanz des Korrosionspotentials der Zn-Phase in Bezug auf den ermittelten Wert zurückgeführt werden. Das Korrosionspotential von AlZn-Beschichtungen reicht von -800 mV bis -1000 mV für weniger als 10 Gew% Zn und von -1000 mV bis -1100 mV für mehr als 10 Gew% Zn, vergleichbar mit den Opferanodenlegierungen *40Al* und *60Al*, die einen nur geringfügig höheren Zn-Gehalt aufweisen. Unterschiede sind auf die weiteren in den Opferanodenmaterialien enthaltenen Elemente zurückzuführen. Die Korrosion verlief für alle AlZn-Legierungen unabhängig vom Zn-Gehalt bei gleichmäßiger Flächenkorrosion ab.

Wie bei AlZn-Legierungen, nimmt das Korrosionspotential von **AlSn-Legierungen** mit steigendem Sn-Gehalt zunächst ab. Im Gegensatz zu AlZn-Beschichtungen führen bereits geringe Sn-Anteile zu einer deutlich erhöhten Reaktivität der Schicht. Schon beim Eintauchen in NaCl-Lösung lösen sich AlSn-Legierungen mit mehr als 1 Gew% Sn unter Gasentwicklung spontan auf. Daher war die Aufnahme von Polarisationskurven anspruchsvoll und die resultierenden TAFEL-Auftragungen weisen starkes Rauschen auf

(Abb. 4.35a). Aufgrund der geringen Größe der Messzelle, konnte nicht bestimmt werden, welches Gas sich entwickelt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sich durch den Sn-Anteil keine schützende Oxidschicht bilden konnte, was das aktive Al ungeschützt lässt, welches unter Wasserstoffbildung oxidiert (Gl. 4.27).



Das Korrosionspotential nimmt bei Legierungen mit einem Sn-Gehalt von bis zu 1 Gew% auf Werte bis zu etwa -1400 mV ab. Bei höheren Sn-Anteilen steigt das Korrosionspotential, vergleichbar mit AlZn, leicht an, liegt aber deutlich unterhalb von -1200 mV . Die beschriebene Reaktivität bewirkt eine schnelle Auflösung der Schichten. Die in Abb. 4.35b angegebenen Werte für AlSn stellen daher eine Abschätzung dieser aus OCP- und LSV-Daten dar. Für eine Korrosionsschutzbeschichtung muss der Sn-Gehalt unter 0,7 Gew% liegen. Ein sehr geringer Sn-Gehalt ist beim Einsatz der verwendeten Elektrolyte, insbesondere bei komplex-geformten Substraten, nur schwer zu gewährleisten (Abb. 4.33), wie in Kapitel 4.3.4 geschildert wurde.

Neutraler Salzsprühnebeltest

Die **Stahlreferenzen** zeigten bereits nach 24 h ein starkes Aufkommen von Rotrost auf der gesamten Oberfläche (Abb. 4.36).

Al-Beschichtungen schützen das Stahlsubstrat im NSS-Test wirksam, wie bereits in der Literatur berichtet [23–25]. Die Oberfläche änderte ihre Farbe von hellgrau (Tag 0) zu dunkelgrau (Tag 15) ohne Anzeichen von korrosivem Angriff des Substrats. Erste Rotrostspuren traten an vereinzelt, über die Oberfläche verteilten Stellen nach 33 Tagen ($>790 \text{ h}$) auf.

AlCr-Beschichtungen veränderten ihre Farbe von hellgrau (Tag 0) zu dunkelgrau (Tag 1), vergleichbar mit Al-Beschichtungen. Die ersten Spuren von Rotrost traten nach drei Tagen auf und breiteten sich innerhalb weniger Tage über die gesamte Oberfläche aus.

AlZn-Beschichtungen zeigten über den gesamten Versuchszeitraum ein ähnliches Verhalten wie Al-Beschichtungen. Begleitet von einer farblichen Veränderung von hellgrau (Tag 0) zu dunkelgrau (Tag 15), erschienen die ersten Spuren von Rotrost nach etwa 30 Tagen (720 h) und breiteten sich dann schnell über die Probenoberfläche aus.

AlSn-Beschichtungen wiesen eine ebenso hohe Reaktivität, wie in den LSV-Experimenten, auf. Die Beschichtung änderte schnell ihre Farbe von grau (Tag 0) zu dunkelgrau mit zahlreichen dunklen Flecken auf der Oberfläche (Tag 2). Nach Auftauchen der ersten Rotrostspuren (Tag 4), breitete sich dieser innerhalb von wenigen Tagen über die gesamte Oberfläche aus.

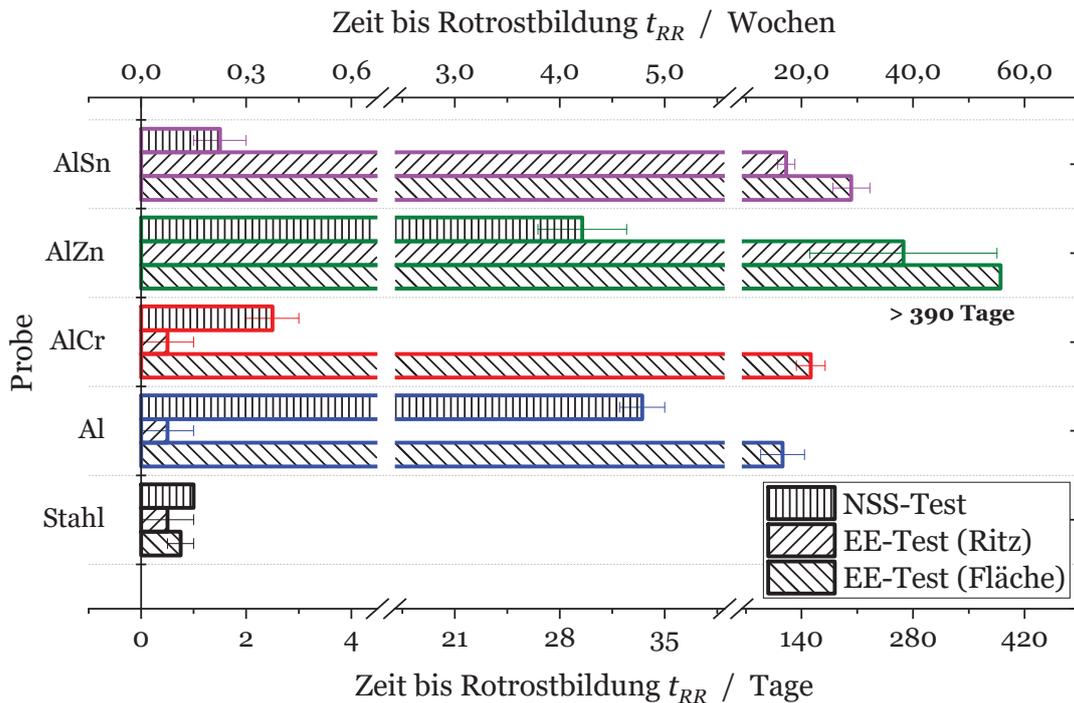


Abb. 4.36: Zeit bis zur Rotrostbildung t_{RR} während des NSS-Tests und des EE-Tests im Ritz und der auf gesamten bewitterten Oberfläche für unbeschichtete Substrate sowie Al-, AlCr- (≈ 3 Gew%), AlZn- (≈ 4 Gew%) und AlSn-Beschichtungen (≈ 2 Gew%). Die Werte für den NSS-Test repräsentieren die Zeit bis zum ersten Auftreten von Rotrost und jene des EE-Tests die Zeit bis zu einer Rotrostbedeckung von ca. 5 %.

Freibewitterung

Im Gegensatz zu Schnelltests, wie dem NSS-Test, ermöglicht die Freibewitterung, die Korrosion unter realistischen Bedingungen (Temperatur, Niederschlag, Belastung durch Salze) zu beobachten. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse eines Freibewitterungsversuchs vom lokalen Klima und den jahreszeitlichen Bedingungen abhängen.

Im Gegensatz zum NSS-Test wurde im Interesse einer besseren Vergleichbarkeit eine Rotrostbedeckung von etwa 5 % als Kriterium für den Korrosionsbeginn gewählt (Abb. 4.36 und 4.37). Eine vergleichende Übersicht verschiedener freibewitterter Proben ist in Abb. A.7 zu sehen.

Stahlreferenzen zeigten innerhalb der ersten zwei Tage nach Beginn der Exposition deutliche Anzeichen von Rotrost (Abb. 4.36 und 4.37a). Während der eingeritzte Bereich nach ca. zwei Tagen vollständig mit Rotrost bedeckt war (Abb. 4.37a), stieg die Rotrostbedeckung der gesamten exponierten Oberfläche in diesem Zeitraum auf etwa 20 % an. Für fünf bis zehn Wochen blieb die Bedeckung nahezu konstant und nahm in den folgenden 20 Wochen kontinuierlich zu, bis die Oberfläche vollständig korrodiert war (Abb. 4.37b).

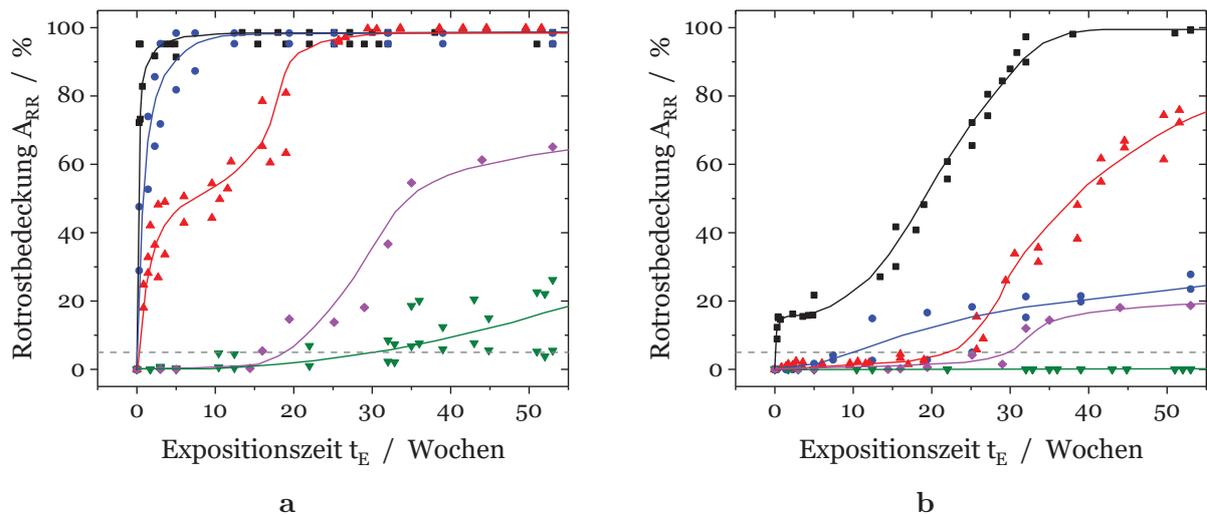


Abb. 4.37: Rotrostbedeckung vs. Expositionszeit des unbeschichteten Stahlsubstrats (■) sowie Al- (●), AlCr- (▲), AlZn- (▼) und AlSn-Beschichtungen (◆) bezogen auf (a) die geritzte Fläche und (b) die gesamte exponierte Oberfläche. Die durchgehenden Linien repräsentieren den qualitativen Trend der Rotrostbedeckung über der Expositionszeit, haben aber keine physikalische Bedeutung. Die horizontalen, gestrichelten Linien (---) markieren eine Rotrostbedeckung von 5 %.

Al-Beschichtungen, die das Substrat im NSS-Test wirksam schützten, wiesen nach zwei Tagen der Exposition erhebliche Rotrostbildung im eingeritzten Bereich auf (Abb. 4.36 und 4.37a). Folglich kann davon ausgegangen werden, dass unter vergleichsweise milden Umweltbedingungen kein signifikanter kathodischer Korrosionsschutz des Stahls durch Al gegeben ist. In den folgenden Wochen zeigten sich Korrosionsstellen auf der beschichteten Oberfläche (Abb. 4.37b). Ihre Anzahl und Größe nahm kontinuierlich zu, was belegt, dass reine Al-Beschichtungen die Oberflächenkorrosion nur wenig verzögern können.

AlCr-Beschichtungen konnten im Vergleich zu Al-Beschichtungen die Bildung von Rotrost im eingeritzten Bereich sechs- bis achtmal länger verzögern (Abb. 4.36 und 4.37a). Nach sechs Tagen wurde der erste Rotrost beobachtet. Es kann daher von einer marginalen Verbesserung des kathodischen Schutzes durch AlCr-Schichten ausgegangen werden. In den folgenden Wochen zeigten sich jedoch nicht nur im eingeritzten Bereich zusätzliche Korrosionsstellen, sondern auf der gesamten beschichteten Oberfläche (Abb. 4.37b), was auf Defekte in der Schicht zurückzuführen ist (Abb. 4.24b unten). Während der eingeritzte Bereich nach 35 Wochen bis 40 Wochen vollständig mit Rotrost bedeckt war, konnte nach mehr als 50 Wochen eine Rotrostbedeckung von 75–80 % festgestellt werden.

AlZn-Beschichtungen wiesen auch nach mehrwöchiger Exposition keine Spuren von Rotrost auf. Es konnte lediglich eine farbliche Veränderung, von hellgrau und seidenmatt zu mattgrau festgestellt werden. Im Mittel wurde nach mehr als 20 Wochen erster Rotrost im eingeritzten Bereich festgestellt. Die Korrosion setzte bei verschiedenen Proben nach einer Expositionszeit von 20 Wochen bis 55 Wochen ein (Abb. 4.37a). Diese Variation

könnte das Ergebnis von Schwankungen des Zn-Gehalts sein. Bei allen Proben betrug die Rotrostbedeckung im eingeritzten Bereich nach 55 Wochen weniger als 25 % (Abb. 4.37a). Außerdem wies der unbeschädigte Bereich während der gesamten Expositionszeit keinerlei Anzeichen von Korrosion auf (Abb. 4.36 und 4.37b). In Kombination mit den Ergebnissen des NSS-Tests zeigten AlZn-Legierungen gegenüber Al einen deutlich verbesserten kathodischen Korrosionsschutz und sind daher vielversprechend für weitere die Forschung.

AlSn-Beschichtungen verfärbten sich in den ersten Tagen stark, vergleichbar mit dem NSS-Test. Erste Anzeichen von Rotrost im geritzten Bereich zeigten sich nach fünf bis zehn Wochen (Abb. 4.37a). Nach einer Expositionszeit von 15 Wochen schritt die Rotrostbildung rasch fort und nach etwa 40 Wochen waren mehr als 60 % des geritzten Bereichs bedeckt (Abb. 4.37a). Korrosionsstellen traten nach 25 Wochen auch auf der gesamten Oberfläche auf, was auf die poröse Morphologie der Beschichtungen zurückgeführt werden kann (Abb. 4.32). Die Rotrostbedeckung der beschichteten Oberfläche beträgt nach mehr als 55 Wochen weniger als 20 % (Abb. 4.37b), was auf eine Verbesserung des kathodischen Korrosionsschutzes im Vergleich zu Al- und AlCr-Schichten hindeutet. Durch die starke morphologische Veränderung der Schicht während der Exposition ist eine technische Anwendung dieser jedoch nicht sinnvoll (Abb. A.7).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der kathodische Korrosionsschutz mit galvanisch abgeschiedenem Al und AlCr am niedrigsten ist. AlSn-Beschichtungen sind in der Lage, die Rotrostbildung zu verzögern, während AlZn-Beschichtungen den besten kathodischen Korrosionsschutz unter den getesteten Legierungen aufweisen (Abb. 4.36).

4.3.6 Zwischenfazit

Im Rahmen des Kapitels 4.3 wurde die Komplexierung in und Abscheidung von binären Aluminiumlegierungen aus $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mit CrCl_2 , ZnCl_2 oder SnCl_2 diskutiert.

Auf Basis von RAMAN-Messungen und DFT-Berechnungen, sowie Beobachtungen des Lösungsverhaltens der Salze in der IL, wurden Komplexe der Stöchiometrie $[\text{Me}(\text{AlCl}_3)_4]^-$ vorgeschlagen, was mit der Literatur [19, 201, 233] im Einklang ist. Experimentelle und berechnete Daten weisen eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der RAMAN-Peaks und berechneten Wellenzahlen auf, was für die Bildung dieser Komplexe in zink- und zinnhaltigen Elektrolyten spricht. Theoretische Daten für den Chromkomplex konnten nicht berechnet werden, die Ähnlichkeit der RAMAN-Spektren ist aber ein deutliches Indiz dafür, dass die Komplexbildung analog verläuft. Die Kenntnis der sich bildenden Komplexe stellt eine wichtige Grundlage für die weitere Optimierung der Elektrolyte dar. Auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauende Untersuchungen zu Komplexbildnern ermöglichen es z. B. die Reproduzierbarkeit der Legierungsabscheidung hinsichtlich der Legierungszusammensetzung und damit der Schichteigenschaften zu verbessern.

Durch Anwendung verschiedener Methoden, wie CV, EQCM, REM/EDX und XRD, wurde der Zusammenhang von Elektrolytzusammensetzung sowie den Abscheideparametern (hier primär die Stromdichte) und der resultierenden Schichteigenschaften aufgeklärt. Das Korrosionsverhalten wurde durch eine Kombination aus LSV-Messungen, NSS- und EE-Test untersucht.

CrCl₂-haltige Elektrolyte weisen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff auf, was zum Niederschlag von CrCl₃ im Elektrolyten führt und die Kontrolle der Elektrolytkonzentration immens erschwert. Es können matt-graue bis glänzende Schichten abgeschieden werden, wobei dies mit dem Anstieg des Chromgehaltes in der Schicht einhergeht. Hohe Chromkonzentrationen im Elektrolyten führen zu hohen Chromgehalten in der Schicht und der Bildung chromhaltiger Partikel auf der Oberfläche. Die Steigerung der Stromdichte führt zu niedrigeren Chromgehalten, was bei hohen Chromkonzentrationen im Elektrolyt stärker ausgeprägt ist, und in einer dichteren Schichtmorphologie resultiert. Die Legierungen bestehen aus kristallinen Aluminium- und Al_{0.983}Cr_{0.017}-Phasen, wobei der relative Anteil des Chroms in Letzterer im Vergleich zu EQCM- und EDX-Daten auf eine röntgen-amorphe AlCr-Phase hindeutet. Diese Annahme wird durch die Literatur [50, 213, 214] unterstützt. Mit steigendem Chromgehalt in den Schichten nimmt deren Korrosionspotential zu und erreicht bei 5 Gew% bis 10 Gew% Chrom Werte, die denen des Stahlsubstrats ähnlich sind. Für eine kathodische Schutzwirkung muss der Chromgehalt folglich niedriger gehalten werden, was nachteilig bzgl. der Schichtmorphologie ist. Bei höheren Chromgehalten wurden Lochfraß und das Auftreten von Rotrost in den LSV-Messungen beobachtet. Im NSS-Test und bzgl. des eingeritzten Bereichs im EE-Test konnte Rotrostbildung bereits nach wenigen Tagen festgestellt werden. Die unbeschädigte Fläche der Aluminiumchrombeschichtungen konnte die Rotrostbildung für bis zu 140 Tage verzögern. Daraus folgt eine passive, jedoch keine nennenswerte kathodische Schutzwirkung der Schicht.

Die Abscheidung von AlZn-Legierungen zeichnet sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus. Es konnten hell-graue (geringer Zn-Gehalt) bis graue Schichten (hoher Zn-Gehalt) abgeschieden werden. Im Vergleich zu den anderen Legierungen ist der resultierende Zinkgehalt weniger stark von der Stromdichte abhängig, ist aber ebenfalls geringer für hohe Stromdichten. Die Oberfläche der Schichten besteht aus schuppenartigen Körnern. Höhere Stromdichten bewirken glattere Schichten, die aber weiterhin ausgeprägte Oberflächenstrukturen aufweisen. Bei hohen Zinkkonzentrationen im Elektrolyten bilden sich Kristalle auf der Oberfläche, welche einen sehr hohen Zinkgehalt (> 25 Gew%) aufweisen. Die Schicht besteht aus einem Kristallgemisch von Aluminium und Zink. Mit steigendem Zinkgehalt sinkt das Korrosionspotential der Legierungen ab, obwohl die elektrochemische Spannungsreihe ein gegenteiliges Verhalten erwarten ließe. Das spricht dafür, dass die Legierung weniger stark passiviert und somit Aluminium stärker zum Wert des Korrosionspotentials beiträgt. Es konnte eine gleichmäßige Korrosion

während der LSV-Experimente sowie ein dem Aluminium vergleichbarer Korrosionsschutz im NSS-Test beobachtet werden, bei dem Rotrostbildung bis zu 30 Tage verhindert werden konnte. Dies ist insofern bemerkenswert, da angenommen werden muss, dass die Schichten nicht vollständig geschlossen sind. Im EE-Test zeigen AlZn-Legierungen den besten Korrosionsschutz. Die Rotrostbildung im eingeritzten Bereich tritt im Mittel erst nach 280 Tagen auf und bleibt auf der Fläche auch nach mehr als 390 Tagen gänzlich aus. Im Vergleich dazu, bildet sich bei Proben mit Aluminiumbeschichtung bereits nach ein bis zwei Tagen Rotrost im geritzten Bereich und die unbeschädigte Fläche weist nach 140 Tagen deutliche Spuren von Rotrost auf. Das spricht für eine gute Eignung dieser Legierungen für den kathodischen Korrosionsschutz.

Der Zinngehalt in AlSn-Legierungen lässt sich nur schwer kontrollieren. Darüber hinaus hängen sowohl die Morphologie als auch das Korrosionsverhalten stark vom Zinngehalt der Schicht ab. Niedrige Zinnkonzentrationen im Elektrolyten und hohe Stromdichten resultieren in Zinngehalten unter einem Gew%. Daher ähneln sie optisch reinem Aluminium. Höhere Zinnkonzentrationen im Elektrolyten und niedrige Stromdichten führen zu höheren Zinngehalten in der Beschichtung, was sich in einer spröden, porösen und dunklen Schicht niederschlägt. Die Beschichtungen bestehen aus einem Kristallgemisch von Aluminium und Zinn. Hohe Zinngehalte bewirkten eine starke Aktivierung in allen Korrosionstests. LSV-Daten belegen, dass das Korrosionspotential der Schichten bereits bei weniger als einem Gew% Zinn stark absinkt. Bei Kontakt mit einer Salzlösung lösen sich die Schichten spontan auf. Im NSS-Test versagen AlSn-Legierungen ähnlich schnell, wie AlCr-Legierungen. Im EE-Test hingegen kann eine Rotrostbildung deutlich länger, d. h. für 120 bis 140 Tage, verzögert werden. Ab dem Zeitpunkt des Einsetzens von Rotrostbildung, kann dieser jedoch schnell auf der gesamten Oberfläche beobachtet werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Bildung einer passivierenden Oxidschicht effektiv verhindert wird, was allerdings über das für den Einsatz im kathodischen Korrosionsschutz nötige Maß hinaus geht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Abscheidung von Aluminium (Kap. 4.2) und Aluminiumlegierungen (Kap. 4.3) aus Chloroaluminat-ILs auf Basis von [EMIm]Cl. Aufbauend auf der Charakterisierung des Elektrolyten (Kap. 4.1) hinsichtlich seiner Transporteigenschaften, wurde ein Beitrag zum Verständnis der Elektrodenkinetik der Aluminiumabscheidung und -auflösung (Kap. 4.2.1) in Bezug auf Ratenbestimmenden Schritte geleistet. Darüber hinaus wurde die Passivierung löslicher Aluminiumanoden (Kap. 4.2.2) eingehend diskutiert und ein Mechanismus vorgeschlagen. Untersuchungen zur anodischen Polarisierung von Stahl (Kap. 4.2.3), als Vorbehandlung für dessen Beschichtung in ILs, dienen als Grundlage für die Abscheidung von binären Aluminiumlegierungen mit Chrom (Kap. 4.3.2), Zink (Kap. 4.3.3) und Zinn (Kap. 4.3.4). Das Korrosionsverhalten dieser Legierungen wurde in Hinblick auf ihren Einsatz für den kathodischen Korrosionsschutz untersucht (Kap. 4.3.5). Weiterhin wurde das Komplexierungsverhalten in Legierungselektrolyten (Kap. 4.3.1) mittels einer Kombination von RAMAN-Spektroskopie und DFT-Berechnungen diskutiert. Dabei orientierte sich die vorliegende Arbeit maßgeblich an vier Forschungsfragen, die im Folgenden zusammenfassend beantwortet werden.

Die erste Frage bezieht sich auf die Beschreibung der Kinetik und ihrer Ratenbestimmenden Schritte der Aluminiumabscheidung und -auflösung (Kap. 4.2.1). Aus den Ergebnissen geht hervor, dass es sich bei der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Aluminium in [EMIm]Al₂Cl₇ um einen quasi-reversiblen Prozess hoher Stromausbeute handelt. Dieser weist Charakteristika von Diffusions- und Kinetikkontrolle auf, was die Gesamtreaktion bestimmt. Aus Überspannungsmessungen wurden die stromdichteabhängige Durchtrittsüberspannung ermittelt und daraus die elektrodenkinetischen Parameter, Austauschstromdichte sowie anodischer und kathodischer Transferkoeffizient, bestimmt. Durch Interpretation der elektrochemischen Reaktion als eine Reihe konsekutiver Ein-Elektronenübergänge, wurden die wahrscheinlichsten Ratenbestimmenden Schritte der anodischen und kathodischen Reaktion identifiziert und in den Kontext der Nettoreaktion der Aluminiumabscheidung und -auflösung gesetzt. Es wurde gezeigt, dass die Rate der anodischen Reaktion durch die Oxidation metallischen Aluminiums bestimmt wird. Der Ratenbestimmende Schritt der kathodischen Reaktion ist nicht eindeutig zu benennen, da mehrere Reaktionen plausibel erscheinen. Einerseits kommt die Reduktion von divalentem zu monovalentem Aluminium infrage. Andererseits lassen die Ergebnisse auf die chemische Reaktion, unter Abgabe von Chlorid aus dem Komplex, in dem Aluminium in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, schließen. Trotz abnehmender Zuverlässigkeit der Tafelnäherung für niedrige Überspannungen, wurde ein zweiter ka-

thodischer Raten–bestimmender Schritt, die Abgabe von Chlorid nach der vollständigen Entladung von Aluminium, als wahrscheinlich identifiziert. In Bezug auf die diskutierten Kristallisationsmoden der Aluminiumabscheidung, ist diese Reaktion und der chemische Raten–bestimmende Schritt bei hohen Überspannungen miteinander vereinbar. Darauf aufbauend wurden Reaktionsmechanismen vorgeschlagen und die thermodynamische Plausibilität mittels DFT–Berechnungen gezeigt. Trotz hoher Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Daten beruhen die Ergebnisse auf einigen theoretischen Annahmen (Kap. 2.2.3). Daher ist die Anwendung ergänzender Methoden als Beweis für das Ablaufen der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen notwendig.

Zur Untersuchung der in der zweiten Forschungsfrage thematisierten Ursache der anodischen Passivierung löslicher Aluminiumanoden bei hohen Stromdichten (Kap. 4.2.2), wurde diese zunächst phänomenologisch auf Basis von LSV– und EQCM–Daten beschrieben und eine These zu deren Ursache aufgestellt. Diese stützt sich zunächst auf der Vermutung, dass die Erstarrung des Elektrolyten, bedingt durch einen Anstieg der lokalen Schmelztemperatur, auftritt. Aufbauend auf theoretischen Betrachtungen zum Konzentrationsverlauf im Elektrolyten und stromkontrollierten Sprungexperimenten, konnte eine Korrelation zwischen dem Schmelzverhalten des Elektrolyten und der sich vor der Elektrode aufbauenden hohen Aluminiumkonzentration gezeigt werden. Aus diesen geht unter Berücksichtigung möglicher Fehlerquellen für die Messungen hervor, dass die Ursache der Passivierung durch die oben genannte These beschrieben werden kann. Schnelle Auflösung (hohe Stromdichten) führen zum Anstieg der Aluminiumkonzentration des Elektrolyten vor der Elektrode. Langsame Diffusion ist der Grund hierfür. Eine erhöhte Aluminiumkonzentration des Elektrolyten führt zu einem schnellen Anstieg seiner Schmelztemperatur und in der Konsequenz zur Erstarrung der Schmelze, wenn die Schmelztemperatur die Raumtemperatur übersteigt. Der Niederschlag einer isolierenden Schicht erstarrten Elektrolyts ist die Folge, was die Passivierung bewirkt und den Auflösungsprozess unterbricht. Bedingt durch den transportkontrollierten Charakter dieses Prozesses löst sich die Passivschicht auf, wenn der Prozess der Aluminiumoxidation zum Erliegen kommt. Für die Anwendung von Chloroaluminat–ILs ist daraus und aus dem Schmelzverhalten des Elektrolyten zu schlussfolgern, dass effiziente Konvektion zur Unterstützung des Massentransports der Erhöhung der Elektrolyttemperatur vorzuziehen ist. Darüber hinaus zeigen weniger LEWIS–acide ILs eine geringere Passivierungsneigung, was aber im Kontext der Löslichkeit von Metallsalzen einen Kompromiss erfordert.

Die dritte Forschungsfrage beschäftigt sich mit der Wirkungsweise der anodischen Polarisation zur Vorbehandlung von Stahl und dessen Beschichtung in ILs (Kap. 4.2.3). Zu ihrer Beantwortung wurden Stahlsubstrate mit verschiedenen Potentialen, Stromdichten und Zeiten vorbehandelt. Die anodische Polarisation ist zunächst in der Lage, auf der Oberfläche befindliche Verunreinigungen abzutragen. Das geschieht durch Oxidationsprozesse der Verunreinigungen und des darunterliegenden Materials, wie CV–Messungen

nahelegen. Anschließend bewirkt der Prozess durch kontinuierliche Oxidation eine Aufrauung der Oberfläche. Dies ermöglicht die Verzahnung der später abgeschiedenen Schicht und sorgt somit für eine gute Haftung. Die anschließende Ermittlung optimaler Parameter für die Vorbehandlung ist jedoch im Kontext des verwendeten Substratmaterials, der Zellgeometrie und des verwendeten Elektrolyten zu interpretieren. Es ist anzunehmen, dass eine Optimierung für den einzelnen Anwendungsfall durchzuführen ist. Grundlegend ist festzustellen, dass die reine anodische Polarisierung in der Regel nicht ausreichen wird, um gute Haftung zu gewährleisten, weshalb in dieser Arbeit eine Kombination wässriger und nicht-wässriger Vorbehandlung eingesetzt wurde. Diese Ergebnisse erklären die Wirkungsweise der anodischen Polarisierung zur Vorbehandlung von Stahl.

Abschließend wurden Aluminium und Aluminiumlegierungen, hinsichtlich ihrer Fähigkeit Stahl unter atmosphärischen Bedingungen kathodisch zu schützen, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von ZnCl_2 und SnCl_2 zu $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ zur Bildung der Komplexe $[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ und $[\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ führt (Kap. 4.3.1). Die Extrapolation dieser Ergebnisse auf chromhaltige Elektrolyte legt nahe, dass sich analoge Komplexe bilden. Diese Aufklärung des Komplexierungsverhaltens der Metallsalze in der IL stellt eine wichtige Basis für die Verbesserung des Verständnisses der Komplexchemie in ILs dar und ist die Grundlage zur weiteren Optimierung der Elektrolyte und Legierungen dar in Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Schichtzusammensetzung und -eigenschaften.

Die Abscheidung und Charakterisierung von Aluminiumlegierungsschichten zeigen, dass die Wahl der Elektrolytzusammensetzung und der Abscheideparameter großen Einfluss auf die technische Anwendbarkeit von Aluminiumlegierungen aus ILs hat. Für AlCr-Legierungen (Kap. 4.3.2) wurde gezeigt, dass hohe Chromkonzentrationen im Elektrolyten zu einem hohen Chromanteil in der Schicht und damit zu einer dichten Morphologie führen. Die Korrosionseigenschaften entsprechen jedoch nicht den Ansprüchen an eine Schicht mit hoher kathodischer Schutzwirkung (Kap. 4.3.5). AlZn-Legierungen (Kap. 4.3.3) lassen sich deutlich reproduzierbarer als die anderen untersuchten Legierungen abscheiden, weisen aber trotz eines gut einstellbaren Legierungsanteils eine nicht optimale Morphologie auf. Trotz dieses Nachteils zeigten die Legierungen hervorragende Eigenschaften in den Korrosionstests (Kap. 4.3.5). Gleichmäßige Korrosion in LSV-Experimenten sowie mit Aluminium vergleichbare Schutzwirkung im NSS-Test und die effektive Verzögerung der Rotrostbildung im EE-Test sind die Basis für effizienten kathodischen Schutz des Substrats. AlSn-Legierungen (Kap. 4.3.4) lassen sich nur mit hohem Aufwand reproduzierbar abscheiden. Eine starke Streuung der Zusammensetzung, eine poröse, spröde Schichtstruktur und extreme Korrosion (bei Zinngehalten von mehr als 1 Gew%) in Kontakt mit chloridhaltigen Medien widersprechen einer technischen Anwendung (Kap. 4.3.5). Trotzdem konnte eine Steigerung der kathodischen Schutzwirkung im NSS- und EE-Test festgestellt werden. Für die Anwendung ist die Kontrolle des Zinngehaltes in der Legierung demnach essenziell.

Aus den diskutierten Ergebnissen geht die Eignung von Aluminiumzink- und die bedingte Eignung von AlSn-Legierungen für den kathodischen Korrosionsschutz deutlich hervor. Da die reproduzierbare Abscheidung von AlSn-Legierungen allerdings äußerst anspruchsvoll ist, weisen AlZn-Legierungen ein höheres Anwendungspotential auf.

Angesichts der Fortschritte der Forschung im Bereich der ILs, insbesondere in Bezug auf die Aluminiumabscheidung, rückt eine mögliche technische Anwendung auf industrieller Ebene in greifbare Nähe. Für eine erfolgreiche Industrialisierung der hier diskutierten Prozesse ist es nun einerseits wichtig, die für den kathodischen Korrosionsschutz vielversprechenden AlZn-Legierungen weiter zu erforschen und zu optimieren. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern dafür eine wichtige Grundlage, durch die Aufklärung des Abscheidungsverhaltens (CV), der Schichtmorphologie und Zusammensetzung (REM, EQCM, EDX) und der Phasenanalyse (XRD) der Legierungen sowie deren Korrosionsverhalten (LSV, NSS-Test, EE-Test). Vor allem der Einfluss der Prozessparameter auf die Schichteigenschaften ist weiter zu untersuchen. Eine dichte Schichtmorphologie und die Optimierung der Legierungszusammensetzung für einen optimalen Schutz, sind hierbei essentiell. Andererseits ist die anwendungsbezogene Entwicklung hinsichtlich der Anlagentechnik (Anodentechnik, Materialkompatibilität, Kapselung) ein unbedingt notwendiger Schritt. Die Adaption der vom SIGAL-Prozess bekannten Technik sollte hierfür näher betrachtet werden. Dieser Prozess hat gezeigt, dass eine industrielle Anwendung zu kapselnder Elektrolytssysteme und damit der ILs möglich ist.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Chico, D. de La Fuente, I. Díaz, J. Simancas, M. Morcillo, „Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCOR-RAG, ICP/UNECE and MICAT Databases“, *Materials* **2017**, *10*, DOI 10.3390/ma10060601.
- [2] R. W. Revie, H. H. Uhlig, *Corrosion and corrosion control, An introduction to corrosion science and engineering*, ISBN 0470277254, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2008**.
- [3] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2005**.
- [4] J. Sander, L. L. Kirmaier, M. Manea, D. Shchukin, E. Skorb, *Korrosionsschutz durch Beschichtungen, Grundlagen und neue Konzepte*, Vincentz Network, Hannover, **2011**.
- [5] V. C. McMillan, Electrodeposited Zinc-nickel as an Alternative to Cadmium Plating for Aerospace Application, National Aeronautics and Space Administration, **1991**.
- [6] K. R. Baldwin, C. J. E. Smith, M. J. Robinson, „Cathodic Protection of Steel by Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings“, *CORROSION* **1995**, *51*, 932–940, DOI 10.5006/1.3293569.
- [7] C. Schade, H. Käzmann, „Korrosionsschutz der Spitzenklasse – Galvanisch abgeschiedenes Zink-Nickel auf Eisenwerkstoffen“, *WoMag* **2013**.
- [8] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union, Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, REACH, Version 2012, **2006**.
- [9] K. Legg, „Cadmium replacement alternatives for the Joint Strike Fighter“, *Rowan Technology Group Libertyville IL USA Report* **2000**.
- [10] R. Mason, M. Neidbals, M. Klingenberg, P. Khabra, C. Handsy, „Update on alternatives for cadmium coatings on military electrical connectors“, *Metal Finishing* **2010**, *108*, PII: S0026057610000127, 12–20, DOI 10.1016/S0026-0576(10)00012-7.
- [11] M. Bielewski, „Replacing cadmium and chromium“, *Research and Technology Organization and NATO RTO-AG-AVT-140* **2011**, 1–22.
- [12] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier, Rotterdam, **2004**.
- [13] *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, Theorie und Praxis der elektrochemischen Schutzfahren*, 3., völl. neu bearb. Aufl., (Hrsg.: W. von Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz), VCH, Weinheim, **1989**.

- [14] W. von Baeckmann, *Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz*, 6. Aufl., Vulkan, Essen, **1996**.
- [15] *Nonaqueous electrochemistry*, 1. Aufl., (Hrsg.: D. Orbakh), Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [16] In *Anwendungstechnologie Aluminium*, (Hrsg.: Friedrich Ostermann), VDI-Buch, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 227–278, DOI 10.1007/978-3-540-69451-9_5.
- [17] *CRC handbook of chemistry and physics, A ready-reference book of chemical and physical data*, 76. ed., (Hrsg.: D. R. Lide), CRC press, Boca Raton, **1996**.
- [18] W. Simka, D. Puszczczyk, G. Nawrat, „Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions“, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5307–5319, DOI 10.1016/j.electacta.2009.04.028.
- [19] *Electrodeposition from ionic liquids*, Second, completely revised and enlarged edition, (Hrsg.: A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, F. Endres), Wiley-VCH, Weinheim, **2017**, DOI 10.1002/9783527682706.
- [20] R. T. Carlin, „Aluminum Anodization in a Basic Ambient Temperature Molten Salt“, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1409, DOI 10.1149/1.2096931.
- [21] A. P. Abbott, F. Qiu, H. M. A. Abood, M. R. Ali, K. S. Ryder, „Double layer, diluent and anode effects upon the electrodeposition of aluminium from chloroaluminate based ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10.1039/B917351J, 1862–1872, DOI 10.1039/B917351J.
- [22] C. Wang, A. Kreuziger, G. Stafford, C. L. Hussey, „Anodic Dissolution of Aluminum in the Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid“, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, H1186–H1194, DOI 10.1149/2.1061614jes.
- [23] S. Caporali u. a., „Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion“, *Corrosion Sci.* **2008**, *50*, 534–539, DOI 10.1016/j.corsci.2007.08.001.
- [24] J.-K. Chang, S.-Y. Chen, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun, „Improved Corrosion Resistance of Magnesium Alloy with a Surface Aluminum Coating Electrodeposited in Ionic Liquid“, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C112–C116, DOI 10.1149/1.2828016.
- [25] J.-K. Chang u. a., „Electrodeposition of Al on Magnesium Alloy from Aluminum Chloride/1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids“, *Electrochemistry* **2009**, *77*, 585–587, DOI 10.5796/electrochemistry.77.585.
- [26] A. P. Abbott, K. J. McKenzie, „Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 10.1039/B607329H, 4265–4279, DOI 10.1039/B607329H.

- [27] S. Z. El Abedin, F. Endres, „Ionic liquids: the link to high-temperature molten salts?“, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1106–1113.
- [28] D. Xue u. a., „Preparation of aluminide coatings on the inner surface of tubes by heat treatment of Al coatings electrodeposited from an ionic liquid“, *Fusion Eng. Des.* **2015**, *101*, 128–133, DOI 10.1016/j.fusengdes.2015.10.013.
- [29] Q. X. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, „Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents“, *Surf. Coat. Tech.* **2006**, *201*, 1352–1356, DOI 10.1016/j.surfcoat.2006.01.065.
- [30] H. Lehmkuhl, K. Mehler, U. Landau in *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Bd. 3*, (Hrsg.: H. Gerischer, C. W. Tobias), Wiley, Weinheim, **1993**, S. 163–226, DOI 10.1002/9783527616770.ch4.
- [31] G. Wu, X. Zeng, G. Yuan, „Growth and corrosion of aluminum PVD-coating on AZ31 magnesium alloy“, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4325–4327, DOI 10.1016/j.matlet.2008.07.014.
- [32] J. Creus u. a., „Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings“, *Corrosion Sci.* **2012**, *57*, 162–173, DOI 10.1016/j.corosci.2011.12.021.
- [33] P. Seré, M. Zapponi, C. Elsner, A. Di Sarli, „Comparative corrosion behaviour of 55Aluminium–zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates“, *Corrosion Sci.* **1998**, *40*, 1711–1723, DOI 10.1016/S0010-938X(98)00073-0.
- [34] H. Shih, J. Hsu, C. Sun, S. Chung, „The lifetime assessment of hot-dip 5% Al–Zn coatings in chloride environments“, *Surf. Coat. Tech.* **2002**, *150*, 70–75, DOI 10.1016/S0257-8972(01)01508-0.
- [35] J. Thonstad, *Aluminium electrolysis, Fundamentals of the Hall Héroult process*, 3. Aufl., Aluminium-Verl., Düsseldorf, **2001**.
- [36] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, „Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 414–424, DOI 10.1002/zaac.19562830142.
- [37] Y. Zhao, T. J. VanderNoot, „Electrodeposition of aluminium from room temperature AlCl_3 -TMPAC molten salts“, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1639–1643, DOI 10.1016/S0013-4686(96)00271-X.
- [38] H. M. A. Abood, A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, K. S. Ryder, „Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide} + \text{AlCl}_4(-)$ and comparison with imidazolium based systems“, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3523–3525, DOI 10.1039/c0cc04989a.

- [39] H. M. A. Abood, N. L. Dawood, „Morphology of electrodeposited aluminium metal from aluminium chloride-urea room temperature ionic liquid (RTIL) at variable parameters“, *Int. J. Res. Sci.* **2015**, *4*, 753–760.
- [40] L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina, F. Romain, A. Lautie, „Raman study of aluminum chloride–dimethylsulfone solutions“, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1310–1312, DOI 10.1021/ic941455q.
- [41] T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G. M. Brisard, „Studies on the AlCl₃/dimethylsulfone (DMSO₂) electrolytes for the aluminum deposition processes“, *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *201*, 6309–6317, DOI 10.1016/j.surfcoat.2006.11.035.
- [42] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [43] C. Kemper u. a., Energieeffizienz in der Al-Gewinnung: Hall-Héroult-Prozess vs carbothermische Reduktion, Aachen: IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen.
- [44] A. R. Burkin, *Production of Aluminum and Alumina, Critical Reports on Applied Chemistry, Bd. 20*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.
- [45] S. Capuzzi, G. Timelli, „Preparation and Melting of Scrap in Aluminum Recycling: A Review“, *Metals* **2018**, *8*, 249, DOI 10.3390/met8040249.
- [46] G. L. Holleck, J. Giner, „The Aluminum Electrode in AlCl₃-Alkali-Halide Melts“, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 1161–1166, DOI 10.1149/1.2404433.
- [47] C. Wang, C. L. Hussey, „Aluminum Anodization in the LiAlBr₄-NaAlCl₄-KAlCl₄ Molten Salt“, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, H151–H156, DOI 10.1149/2.0591503jes.
- [48] R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, „Phase diagram of the sodium chloride-aluminum chloride system near equimolar composition, with determination of the cryoscopic constant, the enthalpy of melting, and oxide contaminations“, *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 557–565, DOI 10.1021/ic00173a015.
- [49] H. A. Hjuler, S. von Winbush, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, „A Novel Inorganic Low Melting Electrolyte for Secondary Aluminum–Nickel Sulfide Batteries“, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 901–906, DOI 10.1149/1.2096875.
- [50] T. P. Moffat, „Electrodeposition of Al-Cr Metallic Glass“, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L115–L117, DOI 10.1149/1.2055172.
- [51] Y. Gu u. a., „Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts“, *J. Alloys Compd.* **2017**, *690*, 228–238, DOI 10.1016/j.jallcom.2016.08.104.

- [52] o.A., „The Sigal process for electrodeposition of aluminium“, *Anti-Corros. Method. M.* **1985**, *32*, 13, DOI 10.1108/eb020360.
- [53] P. v. Czarnecki, M. Ahrens, T. J. S. Schubert, „Ionische Flüssigkeiten und deren Anwendung als Elektrolyte für die Aluminiumabscheidung“, *WoMag* **2015**, 1–4.
- [54] B. Reinhold, M. Härtel, K. Angermann, „Aluminium-Abscheidung aus aprotischen Elektrolyten – eine alte Idee in neuem Stil“, *Materialwiss. Werkst.* **2008**, *39*, 907–913, DOI 10.1002/mawe.200800405.
- [55] N. Ishibashi, M. Yoshio, „Electrodeposition of aluminium from the NBS type bath using tetrahydrofuran—benzene mixed solvent“, *Electrochim. Acta* **1972**, *17*, 1343–1352, DOI 10.1016/0013-4686(72)80080-X.
- [56] M. Yoshio, N. Ishibashi, „High-rate plating of aluminium from the bath containing aluminium chloride and lithium aluminium hydride in tetrahydrofuran“, *J. Appl. Electrochem.* **1973**, *3*, 321–325, DOI 10.1007/BF00613040.
- [57] T. Daenen, J. v. Berg, G. v. Dijk, „Room temperature electrodeposition of aluminium“, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2017**, *63*, 104–107, DOI 10.1080/00202967.1985.11870716.
- [58] J. Eckert, M. Galova, „Electrode kinetics of the aluminium deposition from tetrahydrofuran electrolytes“, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 1169–1175, DOI 10.1016/0013-4686(81)85094-3.
- [59] H. Klein, „Betrieb hört ganz auf“, *Kölner Stadt-Anzeiger* **2001**.
- [60] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, „Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures“, *Chem. Commun.* **2003**, 70–71, DOI 10.1039/B210714G.
- [61] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, E. L. Smith, „Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids“, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2008**, *86*, 234–240, DOI 10.1179/174591908X327581.
- [62] Q. Zhang, K. de Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, „Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications“, *Chemical Society reviews* **2012**, *41*, 7108–7146, DOI 10.1039/c2cs35178a.
- [63] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, „Deep eutectic solvents (DESs) and their applications“, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060–11082, DOI 10.1021/cr300162p.
- [64] V. S. Cvetkovic, N. M. Vukicevic, N. Jovicevic, J. S. Stevanovic, J. N. Jovicevic, „Aluminium electrodeposition under novel conditions from AlCl₃–urea deep eutectic solvent at room temperature“, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2020**, *30*, 823–834, DOI 10.1016/S1003-6326(20)65257-8.
- [65] T. Tsuda, G. R. Stafford, C. L. Hussey, „Review—Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate

- Ionic Liquids and Mixtures“, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, H5007–H5017, DOI 10.1149/2.0021708jes.
- [66] E. L. Smith, „Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now?“, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2013**, *91*, 241–248, DOI 10.1179/0020296713Z.000000000120.
- [67] A. M. O’Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, „Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids“, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, doi: 10.1021/je800678e doi: 10.1021/je800678e, 2884–2891, DOI 10.1021/je800678e.
- [68] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2008**.
- [69] Y. Zheng, Y. Zheng, Q. Wang, Z. Wang, D. Tian, „Density and viscosity of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium heptachlorodialuminate and tetrachloroaluminate ionic liquids“, *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 4006–4014, DOI 10.1021/acs.jced.7b00702.
- [70] D. M. Fox u. a., „Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium“, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724–727, DOI 10.1039/B308444B.
- [71] C. Dai, J. Zhang, C. Huang, Z. Lei, „Ionic Liquids in Selective Oxidation, Catalysts and Solvents“, *Chemical reviews* **2017**, *117*, 6929–6983, DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00030.
- [72] T. Schmiermund, *Das Chemiewissen für die Feuerwehr*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2019**, DOI 10.1007/978-3-662-56606-0.
- [73] *Handbook of battery materials*, 2., completely rev. and enlarged ed., (Hrsg.: C. Daniel), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, DOI 10.1002/9783527637188.
- [74] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, G. Gao, „Are Ionic Liquids Chemically Stable?“, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7113–7131, DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00594.
- [75] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, „Ionic liquids“, *Clean products and processes* **1999**, *1*, 223–236.
- [76] M. J. Earle, K. R. Seddon in *Clean Solvents*, (Hrsg.: M. A. Abraham, L. Moens), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, **2002**, S. 10–25, DOI 10.1021/bk-2002-0819.ch002.
- [77] E. I. Izgorodina, Z. L. Seeger, D. L. A. Scarborough, S. Y. S. Tan, „Quantum Chemical Methods for the Prediction of Energetic, Physical, and Spectroscopic Properties of Ionic Liquids“, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6696–6754, DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00528.

- [78] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, „Ionogels, ionic liquid based hybrid materials“, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 907–925, DOI 10.1039/C0CS00059K.
- [79] V. Strehmel, S. Berdzinski, H. Rexhausen, „Interactions between ionic liquids and radicals“, *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 153–170, DOI 10.1016/j.molliq.2013.12.007.
- [80] F. Endres, S. Z. El Abedin, „Air and water stable ionic liquids in physical chemistry“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 10.1039/B600519P, 2101–2116, DOI 10.1039/B600519P.
- [81] S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, „Ionic Liquids—An Overview“, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113, DOI 10.1071/CH03231.
- [82] C. Chiappe, D. Pieraccini, „Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity“, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297, DOI 10.1002/poc.863.
- [83] L. Simanavičius, A. Staknas, A. Šarkis, „Codeposition of aluminum with some metals from AlBr₃–dimethylethylphenylammonium bromide solutions containing acetylacetonate of selected metal“, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 499–507, DOI 10.1016/S0013-4686(00)00537-5.
- [84] Y. Jung, B. Dilasari, W.-S. Bae, H.-I. Kim, K. Kwon, „Building an electrochemical series of metals in pyrrolidinium-based ionic liquids“, *RSC Advances* **2020**, *10*, 24115–24118, DOI 10.1039/d0ra03598j.
- [85] B. Scharifker, G. Hills, „Theoretical and experimental studies of multiple nucleation“, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879–889, DOI 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [86] W. Lorenz, „Oszillographische Überspannungsmessungen. I“, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 912–918, DOI 10.1002/bbpc.19540581016.
- [87] F. G. Cottrell, „Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem“, *Z. Phys. Chem.* **1903**, *42U*, 386–431, DOI 10.1515/zpch-1903-4229.
- [88] H. J. S. Sand, „III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid“, *Philos. Mag.* **1901**, *1*, 45–79, DOI 10.1080/14786440109462590.
- [89] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [90] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry 1, Ionics*, 2nd ed., Plenum Press, New York, **1998**.
- [91] J. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, „The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron“, *Electrochim. Acta* **1961**, *4*, 325–361.
- [92] M. Noponen, T. Hottinen, T. Mennola, M. Mikkola, P. Lund, „Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current

- distribution measurements in a PEMFC“, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1081–1089.
- [93] S. K. Murthy, A. K. Sharma, C. Choo, E. Birgersson, „Analysis of Concentration Overpotential in an All-Vanadium Redox Flow Battery“, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1746–A1752, DOI 10.1149/2.0681809jes.
- [94] B. R. Scharifker, J. Mostany, „Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth, Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site“, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 13–23, DOI 10.1016/0022-0728(84)80207-7.
- [95] L. Heerman, A. Tarallo, „Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth“, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 70–76, DOI 10.1016/S0022-0728(99)00221-1.
- [96] P. Altimari, F. Pagnanelli, „Electrochemical nucleation and three-dimensional growth of metal nanoparticles under mixed kinetic-diffusion control, Model development and validation“, *Electrochim. Acta* **2016**, *206*, 116–126, DOI 10.1016/j.electacta.2016.04.094.
- [97] P. Altimari, F. Pagnanelli, „Electrochemical nucleation and three-dimensional growth under mixed kinetic-diffusion control, Analytical approximation of the current transient“, *Electrochim. Acta* **2016**, *205*, 113–117, DOI 10.1016/j.electacta.2016.04.093.
- [98] W. F. Schottky, „Electrolytic nucleation of silver on metal electrodes“, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **1962**, *31*, 40–70.
- [99] D. Kashchiev, „Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals III. Galvanostatic conditions“, *Thin Solid Films* **1975**, *29*, 193–209, DOI 10.1016/0040-6090(75)90189-3.
- [100] A. Milchev, M. I. Montenegro, „A galvanostatic study of electrochemical nucleation“, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *333*, 93–102, DOI 10.1016/0022-0728(92)80383-F.
- [101] N. A. Saltykova, O. L. Semerikova, L. T. Kosikhin, „Nucleation of gold crystals during electrolysis of chloride melts“, *Russ. J. Electrochem.* **2001**, *37*, 1034–1040.
- [102] D. L. Manning, G. Mamantov, „Current-voltage curves for zirconium and uranium in molten fluorides“, *J. Electroanal. Chem.* **1963**, *6*, 328–329, DOI 10.1016/0022-0728(63)80111-4.
- [103] S. Senderoff, G. W. Mellors, „The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals“, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 66–71, DOI 10.1149/1.2423866.
- [104] G. W. Mellors, S. Senderoff, „The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals“, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 60–66, DOI 10.1149/1.2423865.

- [105] B. S. Del Duca, „Electrochemical Behavior of the Aluminum Electrode in Molten Salt Electrolytes“, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 405–411, DOI 10.1149/1.2408069.
- [106] R. Guidelli u. a., „Defining the transfer coefficient in electrochemistry, An assessment (IUPAC Technical Report)“, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 245–258, DOI 10.1515/pac-2014-5026.
- [107] J. O. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic, „On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions“, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 285–295, DOI 10.1149/1.2404188.
- [108] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern electrochemistry, An introduction to an interdisciplinary area*, 3. Aufl., Plenum Press, New York, **1977**.
- [109] W. A. Badawy, B. A. Sabrah, N. H. Y. Hilal, „A new bath for the electrodeposition of aluminium. II. Kinetics and mechanism of the deposition and dissolution processes“, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 357–369, DOI 10.1007/BF01023302.
- [110] N. Sekar, R. P. Ramasamy, „Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization“, *J. Microbial. Biochem. Technol.* **2013**, *S6*, DOI 10.4172/1948-5948.S6-004.
- [111] K. J. Vetter, „Unsere Vorstellungen über die Kinetik von Elektrodenprozessen“, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 596–604, DOI 10.1002/bbpc.19550590705.
- [112] R. Parsons, „Electrochemical nomenclature“, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *37*, 499–516, DOI 10.1351/pac197437040499.
- [113] V. Kamavaram, D. Mantha, R. G. Reddy, „Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids“, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3286–3295, DOI 10.1016/j.electacta.2004.12.002.
- [114] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**, DOI 10.1351/goldbook.
- [115] D. Ende, K.-M. Mangold, „Impedanzspektroskopie“, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, *27*, 134–140, DOI 10.1002/ciuz.19930270305.
- [116] C. H. Hsu, F. Mansfeld, „Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance“, *CORROSION* **2001**, *57*, 747–748, DOI 10.5006/1.3280607.
- [117] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrical circuits containing CPEs*, (Hrsg.: BioLogic), **2013**.
- [118] J. E. B. Randles, „Kinetics of rapid electrode reactions“, *Faraday Discuss.* **1947**, *1*, 11–19, DOI 10.1039/df9470100011.

- [119] V. M. Mecea, „From quartz crystal microbalance to fundamental principles of mass measurements“, *Anal. Lett.* **2005**, *38*, 753–767, DOI 10.1081/AL-200056171.
- [120] A. R. Hillman, „The EQCM: electrogravimetry with a light touch“, *J. Solid State Electr.* **2011**, *15*, 1647–1660, DOI 10.1007/s10008-011-1371-2.
- [121] A. Bund, G. Schwitzgebel, „Investigations on metal depositions and dissolutions with an improved EQCMB based on quartz crystal impedance measurements“, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 3703–3710, DOI 10.1016/S0013-4686(00)00463-1.
- [122] A. Ispas, A. Bund, F. Endres, „Application of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for the Investigation of Metal Depositions from Ionic Liquids“, *ECS Transactions* **2009**, *16*, 411–420, DOI 10.1149/1.3159345.
- [123] G. Sauerbrey, „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung“, *Z. Physik* **1959**, *155*, 206–222, DOI 10.1007/BF01337937.
- [124] E. M. Moustafa u. a., „Electrodeposition of Al in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis (trifluoromethylsulfonyl) amide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) amide Ionic Liquids, In Situ STM and EQCM Studies“, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4693–4704, DOI 10.1021/jp0670687.
- [125] A. Ispas, H. Matsushima, A. Bund, B. Bozzini, „Nucleation and growth of thin nickel layers under the influence of a magnetic field“, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *626*, 174–182, DOI 10.1016/j.jelechem.2008.12.015.
- [126] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, „Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid“, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1770–1771, DOI 10.1021/ac00285a062.
- [127] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon, „The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid“, *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175*, 99–105, DOI 10.1016/S0003-2670(00)82721-X.
- [128] A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund, F. Endres, „On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide anion“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1793–1803, DOI 10.1039/B922071M.
- [129] M. Stich, N. Pandey, A. Bund, „Drying and moisture resorption behaviour of various electrode materials and separators for lithium-ion batteries“, *J. Power Sources* **2017**, *364*, 84–91, DOI 10.1016/j.jpowsour.2017.08.009.
- [130] B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4., neubearb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 994 S.
- [131] N. M. Sijtsema, S. D. Wouters, C. J. de Grauw, C. Otto, J. Greve, „Confocal Direct Imaging Raman Microscope: Design and Applications in Biology“, *Appl. Spectrosc.* **1998**, *52*, 348–355.

- [132] Y. Zhao, D. G. Truhlar, „The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals“, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241, DOI 10.1007/s00214-007-0310-x.
- [133] G. M. J. Barca u. a., „Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 154102, DOI 10.1063/5.0005188.
- [134] F. Jensen, „Polarization consistent basis sets, Principles“, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9113–9125, DOI 10.1063/1.1413524.
- [135] F. Jensen, „Polarization consistent basis sets, III. The importance of diffuse functions“, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9234–9240, DOI 10.1063/1.1515484.
- [136] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, „Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr“, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835, DOI 10.1063/1.467146.
- [137] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, „Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post- d main group elements: Application to PbH and PbO“, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569, DOI 10.1063/1.1305880.
- [138] F. Weigend, R. Ahlrichs, „Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305, DOI 10.1039/b508541a.
- [139] D. Rappoport, F. Furche, „Property-optimized gaussian basis sets for molecular response calculations“, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105, DOI 10.1063/1.3484283.
- [140] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, „New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community“, *J. Chem. Inf. Model.* **2019**, *59*, 4814–4820, DOI 10.1021/acs.jcim.9b00725.
- [141] H. Li u. a., „A DFT study of the extractive desulfurization mechanism by BMIM(+) AlCl₄(-) ionic liquid“, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 5995–6009, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b00516.
- [142] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, „Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions“, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396, DOI 10.1021/jp810292n.
- [143] V. S. Bernales, A. V. Marenich, R. Contreras, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, „Quantum mechanical continuum solvation models for ionic liquids“, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9122–9129, DOI 10.1021/jp304365v.

- [144] K. Burke, L. O. Wagner, „DFT in a nutshell“, *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, *113*, 96–101, DOI 10.1002/qua.24259.
- [145] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen (ISO 9227:2012), DIN EN ISO, Version 2006-10.
- [146] H. Laub, „Korrosionsuntersuchungen an metallischen Überzügen bei Freibewitterung in Industrie- und Meeresklima“, *Mater. Corros.* **1964**, *15*, 437–450, DOI 10.1002/maco.19640150602.
- [147] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., Beschichtungsstoffe - Freibewitterung von Beschichtungen - Bewitterung und Bewertung (ISO 2810:2004), DIN EN ISO, Version 2004-10.
- [148] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg., Beschichtungsstoffe – Freibewitterung von Beschichtungen – Prüfung des Korrosionsschutzverhaltens, DIN, Version 2007-01.
- [149] B. Kirchner, *Ionic Liquids, Bd. 290*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, DOI 10.1007/978-3-642-01780-3.
- [150] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, „Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids“, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275–2287, DOI 10.1351/pac200072122275.
- [151] J. Zhang, A. M. Bond, „Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids“, *The Analyst* **2005**, *130*, 1132–1147, DOI 10.1039/b504721h.
- [152] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, „Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids“, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1483–1498, DOI 10.1524/zpch.2006.220.10.1483.
- [153] F. Endres, S. Z. El Abedin, N. Borissenko, „Probing Lithium and Alumina Impurities in Air- and Water Stable Ionic Liquids by Cyclic Voltammetry and In Situ Scanning Tunneling Microscopy“, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1377–1394, DOI 10.1524/zpch.2006.220.10.1377.
- [154] A. A. Fannin Jr u. a., „Properties of 1, 3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids, 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities“, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614–2621, DOI 10.1021/j150656a038.
- [155] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, „Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis“, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264, DOI 10.1021/ic00133a078.

- [156] J. Vila u. a., „Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids“, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *242*, 141–146, DOI 10.1016/j.fluid.2006.01.022.
- [157] J. Leys u. a., „Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids“, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 064509, DOI 10.1063/1.2827462.
- [158] C. Ferrara, V. Dall’Asta, V. Berbenni, E. Quartarone, P. Mustarelli, „Physico-chemical Characterization of AlCl₃-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Electrolytes for Aluminum Rechargeable Batteries“, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26607–26614, DOI 10.1021/acs.jpcc.7b07562.
- [159] L. S. Garca-Coln, L. F. Del Castillo, P. Goldstein, „Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation“, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 7040.
- [160] F. Jensen, „Activation energies and the arrhenius equation“, *Qual. Reliab. Engng. Int.* **1985**, *1*, 13–17, DOI 10.1002/qre.4680010104.
- [161] T. Jiang, M. C. Brym, G. Dubé, A. Lasia, G. M. Brisard, „Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl₃)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm] Cl) ionic liquids“, *Surf. Coat. Tech.* **2006**, *201*, 1–9, DOI 10.1016/j.surfcoat.2005.10.046.
- [162] G. Yue u. a., „Conductivities of AlCl₃/ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium“, *Chin. J. Proc. Eng.* **2008**, *8*, 814–819.
- [163] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry, Theory, Practice and Application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**, 1733 S.
- [164] *Handbook of fuel cells, Fundamentals, technology and applications*, (Hrsg.: W. Vielstich), Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, **2010**, DOI 10.1002/9780470974001.
- [165] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, „Raman spectra of molten aluminum chloride, 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures“, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728–2729, DOI 10.1021/ic50188a008.
- [166] P. K. Lai, M. Skyllas-Kazacos, „Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride“, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 431–440, DOI 10.1016/0022-0728(88)85103-9.
- [167] S. Takahashi, L. A. Curtiss, D. Gosztola, N. Koura, M.-L. Saboungi, „Molecular orbital calculations and Raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates“, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2990–2993, DOI 10.1021/ic00115a029.
- [168] J. Tang, K. Azumi, „Optimization of pulsed electrodeposition of aluminum from AlCl₃-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid“, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1130–1137, DOI 10.1016/j.electacta.2010.10.056.

- [169] Q. X. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, „Electrodeposition of nanocrystalline aluminum, Breakdown of imidazolium cations modifies the crystal size“, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D357–D362, DOI 10.1149/1.2884369.
- [170] J. Robinson, R. A. Osteryoung, „The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride, Aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene“, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 122, DOI 10.1149/1.2129601.
- [171] D. Pradhan, R. G. Reddy, „Mechanistic study of Al electrodeposition from EMIC–AlCl₃ and BMIC–AlCl₃ electrolytes at low temperature“, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *143*, 564–569, DOI 10.1016/j.matchemphys.2013.09.033.
- [172] W. R. Carper, G. J. Mains, B. J. Piersma, S. L. Mansfield, C. K. Larive, „¹³C NMR relaxation and ¹H diffusion (DOSY) studies of an acidic chloroaluminate melt“, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4724–4728, DOI 10.1021/jp953199o.
- [173] D. R. MacFarlane u. a., „On the concept of ionicity in ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962–4967, DOI 10.1039/b900201d.
- [174] A. France-Lanord, J. C. Grossman, „Correlations from ion pairing and the Nernst-Einstein equation“, *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 136001, DOI 10.1103/PhysRevLett.122.136001.
- [175] T. Köddermann, R. Ludwig, D. Paschek, „On the validity of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in ionic liquids and ionic-liquid mixtures“, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1851–1858, DOI 10.1002/cphc.200800102.
- [176] C. L. Hussey, „Chloroaluminate Equilibria in the Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid“, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1389–1391, DOI 10.1149/1.2108893.
- [177] X. Lu, „Application of the Nernst-Einstein equation to concrete“, *Cement Concrete Res.* **1997**, *27*, 293–302, DOI 10.1016/S0008-8846(96)00200-1.
- [178] A. Einstein, „Elementare Theorie der Brownschen Bewegung“, *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1908**, *14*, 235–239, DOI 10.1002/bbpc.19080141703.
- [179] J. T. Edward, „Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation“, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261, DOI 10.1021/ed047p261.
- [180] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, „Fractional Walden rule for ionic liquids, Examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the Walden plot“, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1784–1788, DOI 10.1021/je900878j.
- [181] M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinovyeva, M. Picquet, „Diffusional transport in ionic liquids, Stokes–Einstein relation or “sliding sphere” model? Ferrocene (Fc) in imidazolium liquids“, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5063–5070, DOI 10.1016/j.electacta.2010.03.070.

- [182] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, „Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517, DOI 10.1063/1.2204959.
- [183] Y. Zheng, K. Dong, Q. Wang, J. Zhang, X. Lu, „Density, viscosity, and conductivity of Lewis acidic 1-butyl-and 1-hydrogen-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids“, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *58*, 32–42, DOI 10.1021/je3004904.
- [184] S. C. Jung, Y.-J. Kang, D.-J. Yoo, J. W. Choi, Y.-K. Han, „Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery“, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 13384–13389, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b03657.
- [185] W. Sutherland, „LXXV. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin“, *Philos. Mag.* **1905**, *9*, 781–785, DOI 10.1080/14786440509463331.
- [186] S. Wang u. a., „A Novel Aluminum-Ion Battery, Al/AlCl₃-[EMIm]Cl/Ni₃S₂@Graphene“, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600137, DOI 10.1002/aenm.201600137.
- [187] T. Schoetz, C. P. de Leon, M. Ueda, A. Bund, „Perspective—State of the Art of Rechargeable Aluminum Batteries in Non-Aqueous Systems“, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3499–A3502, DOI 10.1149/2.0311714jes.
- [188] T. Schoetz, M. Ueda, A. Bund, C. Ponce de Leon, „Preparation and characterization of a rechargeable battery based on poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) and aluminum in ionic liquids“, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *21*, 3237–3246, DOI 10.1007/s10008-017-3658-4.
- [189] T. Schoetz u. a., „Aluminium-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) rechargeable battery with ionic liquid electrolyte“, *J. Energy Storage* **2020**, *28*, 101176.
- [190] A. Sterten, P. A. Solli, „Cathodic process and cyclic redox reactions in aluminum electrolysis cells“, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 809–816, DOI 10.1007/BF00772198.
- [191] M. W. M. Graef, „The Mechanism of Aluminum Electrodeposition from Solutions of AlCl₃ and LiAlH₄ in THF“, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 1038–1046, DOI 10.1149/1.2114011.
- [192] M. R. Ali, A. Nishikata, T. Tsuru, „Electrodeposition mechanism of aluminium from aluminium chloride-N-(n-butyl)pyridinium chloride room temperature molten salt“, *Indian J. Chem. Techn.* **1999**, *6*, 317–324.
- [193] R. S. Nicholson, I. Shain, „Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers“, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178–190, DOI 10.1021/ac60221a002.

- [194] R. S. Nicholson, „Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics“, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355, DOI 10.1021/ac60230a016.
- [195] H. Matsuda, Y. Ayabe, „Zur Theorie der Randles-Sevcik'schen Kathodenstrahl-Polarographie“, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 494–503, DOI 10.1002/bbpc.19550590605.
- [196] E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, R. G. Compton, „How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”?, A Theoretical and Experimental Investigation“, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11157–11171, DOI 10.1021/jp901628h.
- [197] Y. Zheng, Y. Zheng, C. Peng, Z. Zhao, D. Tian, „Electrical Double Layer in Imidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids and Its Influence on the Surface Morphology of Aluminium Deposits“, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 9585–9598, DOI 10.20964/2016.11.88.
- [198] M. Drüschler, *Elektrochemische Untersuchungen zur Struktur und Dynamik der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au (111)*, Dissertation, Marburg, **2013**.
- [199] T. Schoetz, C. Ponce de Leon, A. Bund, M. Ueda, „Electro-polymerisation and characterisation of PEDOT in Lewis basic, neutral and acidic EMImCl-AlCl₃ ionic liquid“, *Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions* **2018**, *263*, 176–183, DOI 10.1016/j.electacta.2018.01.033.
- [200] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W. O. Karim, K. S. Ryder, „Anodic dissolution of metals in ionic liquids“, *Prog. Nat. Sci. - Mater.* **2015**, *25*, 595–602, DOI 10.1016/j.pnsc.2015.11.005.
- [201] G. R. Stafford, C. L. Hussey in *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Bd. 7*, (Hrsg.: R. C. Alkire, D. M. Kolb), 7, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 275–348, DOI 10.1002/3527600264.ch6.
- [202] M. G. Froberg, *Thermodynamik für Werkstoffwissenschaftler, -ingenieure und Metallurgen, Eine Einführung*, 2., stark überarb. Aufl., unveränderter Nachdr., Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2009**, 240 S.
- [203] B. Gilbert, D. L. Brotherton, G. Mamantov, „Chronopotentiometric Investigation of the Oxidation of Aluminum in Chloroaluminate Melts“, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 773, DOI 10.1149/1.2401907.
- [204] W. R. Pitner, „Electrodeposition of Zinc from the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt“, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3095–3103, DOI 10.1149/1.1837965.
- [205] S.-I. Hsiu, J.-F. Huang, I.-W. Sun, C.-H. Yuan, J. Shiea, „Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chlori-

- de ionic liquids“, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4367–4372, DOI 10.1016/S0013-4686(02)00509-1.
- [206] U. Bardi u. a., „Electrodeposition of aluminium film on P90 Li–Al alloy as protective coating against corrosion“, *Surf. Coat. Tech.* **2009**, *203*, 1373–1378, DOI 10.1016/j.surfcoat.2008.11.003.
- [207] C. Nanjundiah, K. Shimizu, R. A. Osteryoung, „Electrochemical Studies of Fe(II) and Fe(III) in an Aluminum Chloride–Butylpyridinium Chloride Ionic Liquid“, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2474–2480, DOI 10.1149/1.2123587.
- [208] S. S. Gorelik, V. P. Kozlovskaya, L. A. Tomilova, „Effect of iron on the formation in aluminum alloys of a surface layer consisting of large crystals“, *Met. Sci. Heat. Treat.* **1964**, *6*, 338–340, DOI 10.1007/BF00775322.
- [209] J. Taylor, The effect of iron in Al–Si casting alloys, (Mitarb.: Australian Foundry Institute), Adelaide, South Australia.
- [210] S. Caporali, S. M. Martinuzzi, P. v. Czarnecki, T. J. S. Schubert, U. Bardi, „Effects of Metal Ions on the Aluminum Electrodeposition from Ionic Liquids“, *J. Mater. Eng. Perform.* **2017**, *26*, 685–691, DOI 10.1007/s11665-017-2511-3.
- [211] D. Laverde, J. C. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, „The influence of the primer layer on mechanical damage and loss of corrosion protection of deformed painted Zn-0.16% Al and Zn-5% Al galvanized sheet steel“, *Corrosion Sci.* **1995**, *37*, 79–95, DOI 10.1016/0010-938X(94)00116-N.
- [212] T. Prosek, D. Persson, J. Stoullil, D. Thierry, „Composition of corrosion products formed on Zn–Mg, Zn–Al and Zn–Al–Mg coatings in model atmospheric conditions“, *Corrosion Sci.* **2014**, *86*, 231–238, DOI 10.1016/j.corsci.2014.05.016.
- [213] M. R. Ali, A. Nishikata, T. Tsuru, „Electrodeposition of aluminum-chromium alloys from AlCl₃-BPC melt and its corrosion and high temperature oxidation behaviors“, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2347–2354, DOI 10.1016/S0013-4686(96)00418-5.
- [214] M. Ueda, H. Ebe, T. Ohtsuka, „Electrodeposition of Al–Cr–Ni layer by pulse electrolysis in AlCl₃-EMIC molten salt“, *Electrochemistry* **2005**, *73*, 739–741.
- [215] T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, „Progress in Surface Finishing with Lewis Acidic Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids“, *ECS Transactions* **2006**, *3*, 217–231, DOI 10.1149/1.2798664.
- [216] S.-J. Pan, W.-T. Tsai, J.-K. Chang, I.-W. Sun, „Co-deposition of Al–Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid“, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2158–2162, DOI 10.1016/j.electacta.2009.11.050.
- [217] Y. Sato, K. Azumi, „Al–Zn co-electrodeposition by a double counter electrode electrodeposition system from an AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride

- ionic liquid bath“, *Surf. Coat. Tech.* **2016**, *286*, 256–261, DOI 10.1016/j.surfcoat.2015.10.080.
- [218] X.-H. Xu, C. L. Hussey, „The Electrochemistry of Tin in the Aluminum Chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt“, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 618, DOI 10.1149/1.2056132.
- [219] F. S. Platis, G. A. Capuano, „Electrodeposition of Aluminum–Tin Alloys from Organic Electrolytes“, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 2425–2429, DOI 10.1149/1.2100215.
- [220] M. Ueda, R. Inaba, T. Ohtsuka, „Composition and structure of Al–Sn alloys formed by constant potential electrolysis in an AlCl₃–NaCl–KCl–SnCl₂ molten salt“, *Electrochim. Acta* **2013**, *100*, 281–284, DOI 10.1016/j.electacta.2012.09.069.
- [221] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, W. R. Carper, „Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids“, *J. Mol. Liq.* **2006**, *124*, 84–95, DOI 10.1016/j.molliq.2005.08.004.
- [222] T. Tsuda, T. Nohira, Y. Ito, „Electrodeposition of lanthanum in lanthanum chloride saturated AlCl₃–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salts“, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1891–1897, DOI 10.1016/S0013-4686(01)00434-0.
- [223] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, „Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C 2-4 MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids“, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177–13184, DOI 10.1021/jp040199s.
- [224] J. Kiefer, J. Fries, A. Leipertz, „Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids, Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate“, *Appl. Spectroscopy* **2007**, *61*, 1306–1311, DOI 10.1366/000370207783292000.
- [225] M. B. Alves, V. O. Santos Jr., V. C. D. Soares, P. A. Z. Suarez, J. C. Rubim, „Raman spectroscopy of ionic liquids derived from 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride mixtures“, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 1388–1395, DOI 10.1002/jrs.2009.
- [226] N. Koura u. a., „Electroless Plating of Aluminum from a Room-Temperature Ionic Liquid Electrolyte“, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, D155–D157, DOI 10.1149/1.2817880.
- [227] B. Bozzini, E. Tondo, A. Bund, A. Ispas, C. Mele, „Electrodeposition of Au from [EMIm][TFSA] room-temperature ionic liquid: An electrochemical and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy study“, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *651*, 1–11, DOI 10.1016/j.jelechem.2010.11.015.
- [228] M. S. Ghazvini, G. Pulletikurthi, A. Lahiri, F. Endres, „Electrochemical and Spectroscopic Studies of Zinc Acetate in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate

- for Zinc Electrodeposition“, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 598–604, DOI 10.1002/celec.201500444.
- [229] D. Lee, G. Lee, Y. Tak, „Hypostatic instability of aluminum anode in acidic ionic liquid for aluminum-ion battery“, *Nanotechnology* **2018**, *29*, 36LT01, DOI 10.1088/1361-6528/aacd7f.
- [230] O. B. Babushkina, S. V. Volkov, „Raman spectroscopy of the heteronuclear complexes in the ZnCl₂-CdCl₂-Li,K/Cl and AlCl₃-MgCl₂-Li,K/Cl melts“, *J. Mol. Liq.* **1999**, *83*, 131–140, DOI 10.1016/S0167-7322(99)00080-X.
- [231] B. Gilbert, H. Olivier-Bourbigou, F. Favre, „Chloroaluminate Ionic Liquids: from their Structural Properties to their Applications in Process Intensification“, *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 745–759, DOI 10.2516/ogst:2007068.
- [232] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, K. Murase, „Electrochemically active species in aluminum electrodeposition baths of AlCl₃/glyme solutions“, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 561–567, DOI 10.1016/j.electacta.2016.05.063.
- [233] A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, „The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids, as determined by EXAFS“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 315–316, DOI 10.1039/C399000000315.
- [234] T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, J. E. Bonevich, „Electrochemistry of titanium and the electrodeposition of Al-Ti alloys in the Lewis acidic aluminum chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt“, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, C234–C243, DOI 10.1149/1.1554915.
- [235] T. D. Jaeger u. a., „Vibrational spectroscopy and density functional theory of transition-metal ion-benzene and dibenzene complexes in the gas phase“, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10981–10991, DOI 10.1021/ja0477165.
- [236] E. E. Zvereva, A. R. Shagidullin, S. A. Katsyuba, „Ab initio and DFT predictions of infrared intensities and Raman activities“, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 63–69, DOI 10.1021/jp108057p.
- [237] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, T. Welton, „Upon the existence of [Al₃Cl₁₀][–] in room temperature chloroaluminate ionic liquids“, *Organic Mass Spectrometry* **1989**, *24*, 917–918, DOI 10.1002/oms.1210241012.
- [238] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, T. Welton, „A fast atom bombardment mass spectrometric study of room-temperature 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminate(III) ionic liquids. Evidence for the existence of the deca-chlorotrialuminate(III) anion“, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 759–765, DOI 10.1002/oms.1210280706.
- [239] J. S.-Y. Liu, „Electrochemical Studies of Chromium(III) and Chromium(II) Chloride Complexes in Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride

- Room Temperature Molten Salts“, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2388–2392, DOI 10.1149/1.1837824.
- [240] Y.-F. Lin, „Electrodeposition of Zinc from a Mixture of Zinc Chloride and Neutral Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt“, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1054–1059, DOI 10.1149/1.1391720.
- [241] W. Yang, H. Cang, Y. Tang, J. Wang, Y. Shi, „Electrodeposition of tin and antimony in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid“, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 537–542, DOI 10.1007/s10800-007-9470-6.
- [242] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, 4. ed., Wiley, New York, **1980**.
- [243] E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearbeitete und verbesserte Auflage, Walter de Gruyter, Berlin und New York, **2007**, 2149 S.
- [244] S. R. Cross, C. A. Schuh, „Ternary alloying additions and multilayering as strategies to enhance the galvanic protection ability of Al-Zn coatings electrodeposited from ionic liquid solution“, *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 860–870, DOI 10.1016/j.electacta.2016.06.081.
- [245] *Alloy phase diagrams*, (Hrsg.: H. Baker), ASM handbook ; Vol. 3 Literaturangaben Getr. Zählung [ca. 540 S.] Getr. Zählung [ca. 540 S.], ASM International, Materials Park, Ohio, **1999**.
- [246] M. Noda, M. Morimitsu, M. Matsunaga, „Electrodeposition of In-Sn alloys in EMI-BF₄-Cl ambient temperature melts with current pulses“, *ECS Transactions* **2007**, *3*, 249–252, DOI 10.1149/1.2798667.
- [247] A. Ispas, C. A. Vlaic, M. K. Camargo, A. Bund, „Electrochemical Deposition of Aluminum and Aluminum-Manganese Alloys in Ionic Liquids“, *ECS Transactions* **2016**, *75*, 657–665, DOI 10.1149/07515.0657ecst.
- [248] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, *Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 3. Aufl., SpringerSpektrum, **2019**, DOI 10.1007/978-3-8348-8232-5.
- [249] Böhler Edelstahl GmbH & Co. KG, Böhler V354, Vergütungsstahl, 1.7734 Werkstoffdatenblatt, **2007**, <https://irp-cdn.multiscreensite.com/7899ad40/files/uploaded/V354DE.pdf> (besucht am 28.10.2020).
- [250] Smiths High Performance, 15CDV6, Wärmebehandelter Stahl, 1.7734 Werkstoffdatenblatt, **2019**, <https://www.smithshp.com/de/pdf/15cdv6.pdf> (besucht am 28.10.2020).
- [251] G. H. Fraser, R. G. Barradas, „A Simplified Calculation of Tafel Slopes for Successive Electrochemical Reactions“, *J. Electroanal. Chem.* **1965**, *112*, 462–464, DOI 10.1149/1.2423573.

-
- [252] S. Schrödle u. a., „Broadband dielectric response of the ionic liquid N-methyl-N-ethylpyrrolidinium dicyanamide“, *Chem. Commun.* **2006**, 1748–1750, DOI 10.1039/b602209j.
- [253] M. Ue, M. Takeda, T. Takahashi, M. Takehara, „Ionic liquids with low melting points and their application to double-layer capacitor electrolytes“, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A119, DOI 10.1149/1.1472255.
- [254] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, „Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids, Influence of potential, cation size, and temperature“, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7486–7495, DOI 10.1021/jp7100732.
- [255] M. S. Islam, S. Lamperski, M. M. Islam, D. Henderson, L. B. Bhuiyan, „Temperature dependence of differential capacitance in the electric double layer. Symmetric valency 1:1 electrolytes“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204702, DOI 10.1063/5.0005966.
- [256] L. B. Kriksunov, O. A. Semenikhin, L. V. Bunakova, „Study of the double layer at the Hg/aqueous KCl interface at high temperatures“, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1761–1768, DOI 10.1016/0013-4686(93)85074-9.
- [257] A. D. Graves, D. Inman, „The electrical double layer in molten salts“, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1970**, *25*, 357–372, DOI 10.1016/S0022-0728(70)80098-5.

Anhang

A.1 Materialien, Chemikalien und Geräte

A.1.1 Verwendete Materialien und Chemikalien

Tab. A.1: Auflistung der verwendeten Materialien und Chemikalien, deren Anbieter und Verwendungszweck. Die Werte in Klammern stellen die jeweiligen Reinheitsgrade dar.

Material / Chemikalie	Anbieter	Verwendung für/als
Acryfix®1R 0192	Evonik Industries AG	Zellaufbau
AlCl ₃ (anhydr. Granulat, 99,9 %)	abcr GmbH	Elektrolytherstellung
Al-Blech ($d = 2$ mm, 99 %)	Goodfellow	Gegenelektroden
Al-Draht ($\varnothing 1$ mm, 99,999 %)	Alfa Aesar	Arbeits- und Referenzelektroden
Al-Opferanode 40Al/60Al	Grillo-Werke AG	Vergleichsprobe
Cd-Beschichtung auf Stahl (1.7734.4)	–	Vergleichsprobe
CrCl ₂ (anhydr. Pulver, 97 %)	abcr GmbH	Elektrolytherstellung
Epoxidharz (Epoxy 2000 Plus)	Cloeren Technology	Arbeitselektrodenfertigung, Einbettmittel
1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (> 98 %)	IoLiTec GmbH	Elektrolytherstellung
Leitsilber 200	Hans Wolbing GmbH	Quarzkontaktierung (EQCM)
Pt-Draht ($\varnothing 1$ mm)	–	Gegenelektroden
Quarz (AT-Schnitt, $\varnothing 15$ mm, aktive Fläche ca. $23,4$ mm ² , 100 nm Au auf 10 nm Cr, $f_N = 10$ MHz)	KVG Quartz Crystal Technology GmbH	EQCM-Experimente
SnCl ₂ (anhydr. Pulver, 98 %)	abcr GmbH	Elektrolytherstellung

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Tab. A.1: Auflistung der verwendeten Materialien und Chemikalien, deren Anbieter und Verwendungszweck. Die Werte in Klammern stellen die jeweiligen Reinheitsgrade dar, sofern bekannt. (Fortsetzung)

Material / Chemikalie	Anbieter	Verwendung für/als
Stahlblech (1.7734.4)	CP autosport GmbH	Arbeitselektrode und Vergleichsprobe
W-Draht ($\varnothing 1,6$ mm, >98 %)	–	Arbeitselektroden
ZnCl ₂ (anhydr. Pulver, 98 %)	abcr GmbH	Elektrolytherstellung

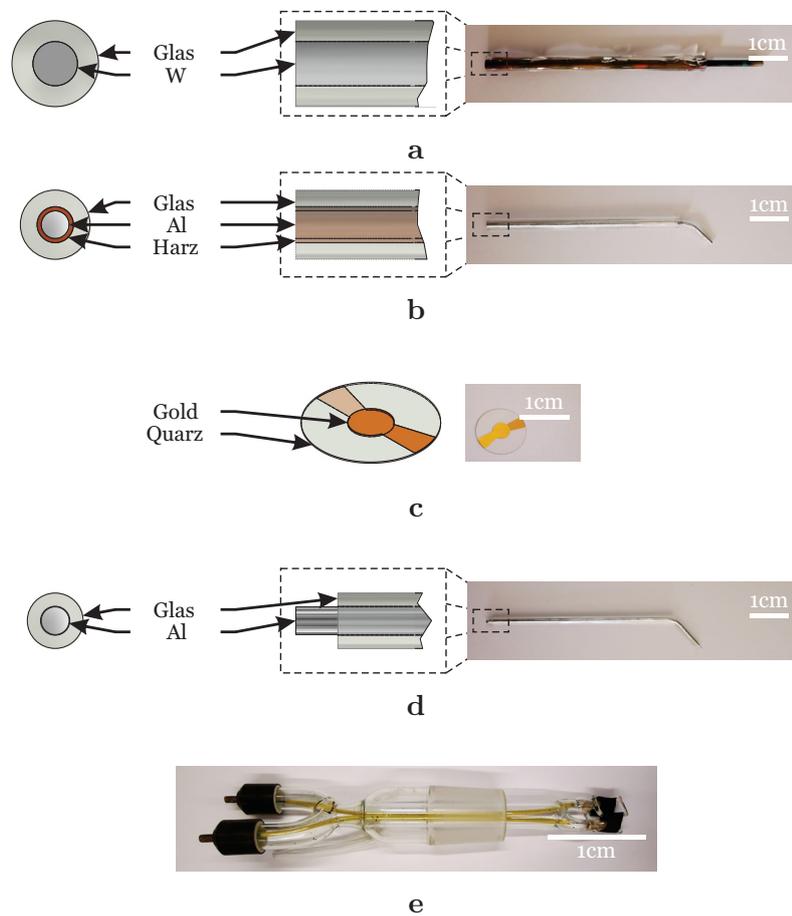


Abb. A.1: (a) W-AE, (b) Al-AE, (c) Au-beschichteter Quarzes (EQCM), (d) Al-RE und (e) Glasmesszelle zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des IL-Elektrolyten. In den Abbildungen der Elektroden sind der Elektrodenspitzen schematisch dargestellt.

A.1.2 Zusammensetzung verschiedener Materialien

Tab. A.2: Elementare Zusammensetzung (Gew%) des verwendeten Stahls (Werkstoffnummer 1.7734) [249, 250].

C	Mn	Si	P	S	Al
0,07	1,60	0,15			0,020
–	–	–	< 0,015	< 0,010	–
0,17	2,60	0,30			0,050
Ti	Cr	B	Mo	V	Fe
0,010	0,50	0,0015	0,10	0,12	
–	–	–	–	–	Rest
0,050	1,00	0,0040	0,30	0,20	

Tab. A.3: Elementare Zusammensetzung (Gew%) der verwendeten Opferanodenmaterialien Typ 40Al und Typ 60Al entsprechend Herstellerangaben.

Typ	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	In	Al
40Al	0,084	< 0,001	0,223	2,94	0,036	0,028	Rest
60Al	0,130	0,001	0,337	3,83	0,033	0,035	Rest

A.1.3 Verwendete Geräte und Software

Tab. A.4: Liste der verwendeten Geräte, Hersteller und des Verwendungszwecks im Rahmen dieser Arbeit.

Gerät	Hersteller	Verwendung für
Atomabsorptionsspektroskop AAS 3100	Perkin Elmer Inc.	Elektrolytanalyse
EC-Lab v11.21	BioLogic Science Instruments GmbH	Elektrochemische Experimente und Tafelauswertung
FT-IR Vertex 70V mit FT-RAMAN-Modul RAM II (Nd-YAG-Laser, $\lambda = 1064 \text{ nm}$)	Bruker Optik GmbH	Untersuchungen zur Komplexierung in ILs
Handschuhbox OMNI-Lab (O_2 und $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$)	Vacuum Atmospheres Co.	Elektrolytherstellung, -charakterisierung & Abscheidung
KARL-FIRSCHER-Titrator 831 KF Coulometer	Metrohm GmbH & Co. KG	Bestimmung der Restfeuchte von Chemikalien
Leitfähigkeitsmesszelle	–	Bestimmung der Leitfähigkeit
Laserprofilometer UBM Typ UBC 14	UBM Messtechnik GmbH	Bestimmung der Oberflächenrauheit
Lichtmikroskop Axio Imager 2	Carl Zeiss Microscopy GmbH	Aufnahmen an Querschliffen
Netzwerkanalysator E5100A	Agilent	EQCM-Experimente
OriginPro 2017G 64bit	OriginLab Corporation	Datenaufbereitung/- darstellung, (lineare bzw. polynomielle) Regression
Potentiostat 263A	EG&G Princeton Applied Research	Elektrochemische & EQCM-Experimente

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Tab. A.4: Liste der verwendeten Geräte, Hersteller und des Verwendungszwecks im Rahmen dieser Arbeit. (Fortsetzung)

Gerät	Hersteller	Verwendung für
Potentiostat SP300 mit EC-Lab Software	BioLogic Science Instruments GmbH	Elektrochemische Experimente
Potentiostat VSP mit EC-Lab Software	BioLogic Science Instruments GmbH	Elektrochemische Experimente
Rasterelektronenmikroskop S-4800 mit EDX Detektor	Hitachi	Untersuchung von Schichtmorphologie & -zusammensetzung
Röntgendiffraktometer D5000 Theta-Theta (Cu α , $\lambda = 0,154$ nm)	Bruker/Siemens	Phasenanalyse
Salzsprühnebelkammer HK 400	H. Köhler GmbH	Korrosionsprüfung
UV-Vis-NIR-Spektralphotometer Cary 5000	Agilent Technologies Germany GmbH & Co. KG	Elektrolytcharakterisierung

A.1.4 Stabilität verschiedener Materialien

Für die Präparation von AEs sowie dem Aufbau von Messzellen wurden verschiedene Standardmaterialien und Spezialkunststoffe auf ihre Stabilität im Kontakt mit den verwendeten Elektrolyten untersucht. Dazu wurden diese über einen Zeitraum von mehr als einem Jahr in [EMIm]Al₂Cl₇ ausgelagert und ihre Veränderung bzw. Stabilität qualitativ auf visueller Basis beurteilt (Tab. A.5).

Tab. A.5: Materialstabilität (qualitativ) nach Auslagerung für ein Jahr in [EMIm]Al₂Cl₇. Legende: -- sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, ++ sehr gut.

Material	Acronym	Veränderung	Stabilität
Polyethylen	PE	Verfärbung / Auflösung	--
Polyvinylchlorid	PVC	Verfärbung / Auflösung	--
Polyvinylchlorid (Enplate Stop-Off Nr. 1)	PVC-R	Verfärbung / Auflösung	--
Polypropylen	PP	Verfärbung / Auflösung	--
Polyoxymethylen	POM	Gelierung / Auflösung	--
Polyetheretherketon	PEEK	-	++
Polytetrafluorethylen	PTFE	-	++
Polyvinylidenfluorid	PVDF	Verfärbung	-
Ethylenchlorotrifluorethylen (Halar [®])	ECTFE	Verfärbung / Versprödung	-
Polystyrol	PS	Verfärbung / Auflösung	--
Polymethylmethacrylat	PMMA	-	++
Acrifix®1R 0192	Acrifix	-	++
Epoxidharz (Epoxy 2000 Plus)	Epoxy	-	++

A.1.5 Bestimmung der Rotrostbedeckung

Die Abfolge der Bildverarbeitung zur Ermittlung der Rotrostbedeckung während der Freibewitterung (Abb. 4.37) ist in Abb. A.2 dargestellt. Ausgehend von der Originalaufnahme (Abb. A.2a und A.2e) wurden die von Rotrost betroffenen Bereiche mittels Farbfilterung maskiert und die bedeckte Fläche in Bezug auf die Pixelfläche (Einheit Px²) berechnet (Abb. A.2b und A.2f). Der eingeritzte Bereich (Abb. A.2c und A.2g) sowie die gesamte der Bewitterung ausgesetzte Oberfläche (Abb. A.2d und A.2h) wurde mit einer manuell erstellten Maske ausgemessen. Die Rotrostbedeckung ergibt sich aus dem Verhältnis der

jeweiligen mit Rotrost bedeckten Flächenanteile des Ritzes bzw. der gesamten bewitterten Fläche. Die errechneten Werte wurden für alle analysierten Bildaufnahmen ein- bis dreimal und stichprobenartig bis zu fünf mal bestimmt. Die Auswertung geschah für alle Aufnahmen innerhalb eines Tages, um subjektive Unterschiede der Beurteilung gering zu halten. Die Schwankungen der Werte liegen i. d. R. bei ca. 1 %.

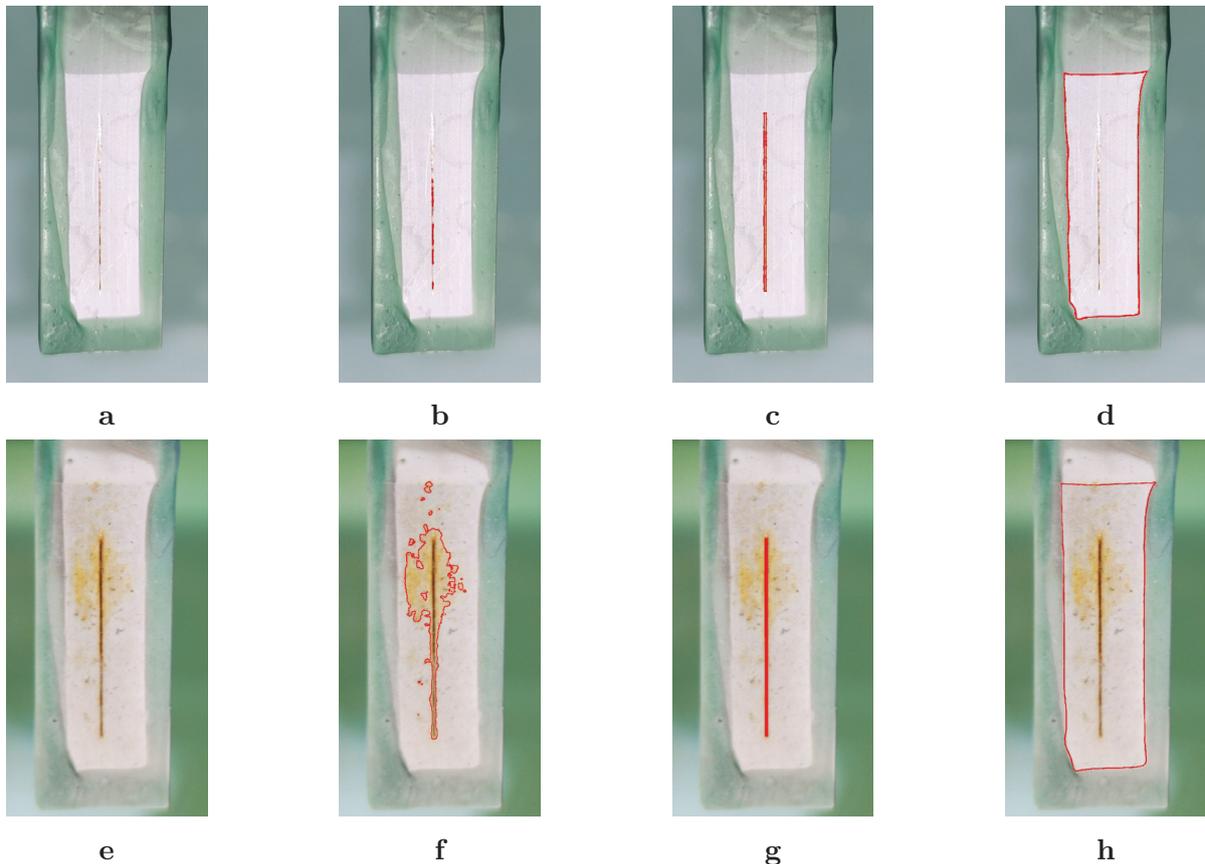


Abb. A.2: Bildverarbeitung zur Ermittlung der Rotrostbedeckung von Freibewitterungsproben (Kap. 4.37, Probenbreite 10 mm) mittels ImageJ am Beispiel einer Al-Beschichtung nach (a–d) 10 Tagen und (e–h) 371 Tagen. (a, e) Originalaufnahme, (b, f) Maskierung und Berechnung der mit Rotrost bedeckten Fläche (rote Umrandung), (c, g) Fläche des Ritzes und (c, h) Gesamtfläche, die der Bewitterung ausgesetzt war.

A.2 Zusatz zu theoretischen Grundlagen

A.2.1 Konzentrationsberechnung über die Dichte

Die molare Aluminiumionenkonzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ in einem $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten der Dichte ρ_{IL} ergibt sich aus Gl. A.1.

$$c(\text{Al}^{\text{III}}) = c(\text{AlCl}_3) = \frac{n(\text{AlCl}_3)}{V_{IL}} = \frac{n(\text{AlCl}_3) \cdot \rho_{IL}}{m_{IL}} \quad (\text{A.1})$$

$$= \frac{n(\text{AlCl}_3) \cdot \rho_{IL}}{n(\text{AlCl}_3) \cdot M(\text{AlCl}_3) + n([\text{EMIm}]\text{Cl}) \cdot M([\text{EMIm}]\text{Cl})} \quad (\text{A.2})$$

Die Erweiterung von Gl. A.1 mit $n([\text{EMIm}]\text{Cl})$ führt zu Gl. A.2 und Einsetzen von Gl. A.3 ergibt Gl. A.4.

$$\frac{n(\text{AlCl}_3)}{n([\text{EMIm}]\text{Cl})} = \frac{x(\text{AlCl}_3)}{100 - x(\text{AlCl}_3)} \quad (\text{A.3})$$

$$c(\text{Al}^{\text{III}}) = \frac{\frac{x(\text{AlCl}_3)}{100 - x(\text{AlCl}_3)} \cdot \rho_{IL}}{\frac{x(\text{AlCl}_3)}{100 - x(\text{AlCl}_3)} \cdot M(\text{AlCl}_3) + M([\text{EMIm}]\text{Cl})} \quad (\text{A.4})$$

In Gl. A.1 bis A.4 ist n die Stoffmenge, V_{IL} und m_{IL} das Volumen und die Masse der IL und M die Molmasse. Der Ausdruck nach Gl. A.4 hängt ausschließlich von ρ_{IL} und $x(\text{AlCl}_3)$ ab.

A.2.2 Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht

Es wird angenommen, dass die Prozesse in der betrachteten elektrochemischen Zelle durch das Ersatzschaltbild nach RANGLES (Abb. 2.3) [118] adäquat wiedergespiegelt werden können. Diese besteht aus dem Elektrolytwiderstand R_Ω , der in Reihe geschaltet ist mit einer Parallelschaltung des Durchtrittswiderstandes R_{CT} und der Doppelschichtkapazität C_{DL} . Diffusionsprozesse, beschrieben durch ein Warburg-Element W , werden in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt, da erst bei niedrigen Frequenzen merkliche Impedanzbeiträge geliefert werden (Gl. 2.36 und Abb. 2.4).

Zunächst wird der Moment $t = 0$ betrachtet, in dem ein konstanter Strom $I = j \cdot A$ aufgeprägt wird. Zu diesem Zeitpunkt ist C_{DL} noch gänzlich ungeladen und stellt einen Kurzschluss zum Parallelwiderstand R_{CT} dar. Folglich fällt die gesamte Spannung über R_Ω ab und es folgt $U(0) = I \cdot R_\Omega$. Der Kurzschluss durch C_{DL} bewirkt, dass keine Spannung über C_{DL} und R_{CT} abfällt, d. h. $U_{DL}(0) = U_{CT}(0) = 0$.

Im Fall $t = \infty$ ist C_{DL} vollständig geladen und stellt bei Gleichstrom einen unendlich großen Widerstand dar. Damit ist die Gesamtschaltung als Reihenschaltung von R_Ω und R_{CT} zu beschreiben und die Gesamtspannung ist $U(\infty) = I \cdot (R_\Omega + R_{CT})$. Dabei

stellt der erste Term den OHM'schen Spannungsabfall über den Elektrolyten dar und der zweite Term repräsentiert die Überspannung, welche allein aus dem Ladungsdurchtritt folgt. Aus der Parallelschaltung von C_{DL} und R_{CT} folgt, dass die Spannung gleich sein muss, d. h. $U_{CT} = U_{DL} = I \cdot R_{CT}$.

Der zeitliche Ausdruck für die Überspannung über $C_{DL}(t)$ ist Null für $t = 0$ und $I \cdot R_{CT}$ für $t = \infty$ (Gl. A.5 bzw. 2.24).

$$\eta_{CT}(t) = I \cdot R_{CT} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DL}}\right) \right) \quad (\text{A.5})$$

Die Zeitkonstante τ_{DL} für die Doppelschichtaufladung ist allerdings abhängig vom Reihenwiderstand R_{Ω} . Dieser bestimmt maßgeblich den fließenden Strom zur Aufladung der Kapazität C_{DL} , da anfangs die gesamte Spannung allein über R_{Ω} abfällt. Allgemein folgt τ für das betrachtete Ersatzschaltbild aus Gl. A.6.

$$\tau_{DL} = R_{ers} \cdot C_{DL} = \frac{R_{\Omega} \cdot R_{CT}}{R_{\Omega} + R_{CT}} \cdot C_{DL} \quad (\text{A.6})$$

Da jedoch $R_{CT} \gg R_E$ (Tab. 4.4), d. h. $R_{ers} \approx R_{\Omega}$, vereinfacht sich Gl. A.6 zu Gl. A.7 bzw. 2.25.

$$\tau_{DL} = R_{\Omega} \cdot C_{DL} \quad (\text{A.7})$$

A.2.3 Inverse Tafel–Steigungen verschiedener RDS

Die theoretischen anodischen und kathodischen reziproken TAFEL–Steigungen verschiedener raten–bestimmender Schritte auf Basis von Gl. 2.32 und 2.33 für eine elektrochemische Reaktion, bei der drei Elektronen bei einer Temperatur von 27 °C übertragen werden, sind in Tab. A.6 aufgeführt.

Tab. A.6: Theoretische anodische und kathodische reziproke TAFEL–Steigungen verschiedener raten–bestimmender Ein–Elektron–Schritte für $z = 3$ bei einer Temperatur von 27 °C auf Basis der Gl. 2.32 und 2.33.

Art	Oxidations– stufe	ν	γ_p	r	γ_f	$b_a /$ mV dec ^{–1}	$b_c /$ mV dec ^{–1}
chemisch	+3	1	0	0	3	19,9	–
chemisch	+3	2	0	0	3	39,7	–
chemisch	+3	3	0	0	3	59,6	–

Fortsetzung auf der nächsten Seite.

Tab. A.6: Theoretische anodische und kathodische reziproke TAFEL-Steigungen verschiedener raten-bestimmender Ein-Elektron-Schritte für $z = 3$ bei einer Temperatur von 27°C auf Basis der Gl. 2.32 und 2.33. (Fortsetzung)

Art	Oxidations- stufe	ν	γ_p	r	γ_f	$b_a /$ mV dec^{-1}	$b_c /$ mV dec^{-1}
$Me^{3+} + e^- \rightleftharpoons Me^{2+}$	+3/+2	1	0	1	2	23,8	119,2
$Me^{3+} + e^- \rightleftharpoons Me^{2+}$	+3/+2	2	0	1	2	39,7	119,2
$Me^{3+} + e^- \rightleftharpoons Me^{2+}$	+3/+2	3	0	1	2	51,1	119,2
chemisch	+2	1	1	0	2	29,8	59,6
chemisch	+2	2	1	0	2	59,6	119,2
chemisch	+2	3	1	0	2	89,4	178,8
$Me^{2+} + e^- \rightleftharpoons Me^+$	+2/+	1	1	1	1	39,7	39,7
$Me^{2+} + e^- \rightleftharpoons Me^+$	+2/+	2	1	1	1	59,6	59,6
$Me^{2+} + e^- \rightleftharpoons Me^+$	+2/+	3	1	1	1	71,5	71,5
chemisch	+	1	2	0	1	59,6	29,8
chemisch	+	2	2	0	1	119,2	59,6
chemisch	+	3	2	0	1	178,8	89,4
$Me^+ + e^- \rightleftharpoons Me^0$	+/0	1	2	1	0	119,2	23,8
$Me^+ + e^- \rightleftharpoons Me^0$	+/0	2	2	1	0	119,2	39,7
$Me^+ + e^- \rightleftharpoons Me^0$	+/0	3	2	1	0	119,2	51,1
chemisch	+	1	3	0	0	–	19,9
chemisch	+	2	3	0	0	–	39,7
chemisch	+	3	3	0	0	–	59,6

A.2.4 Fehlerabschätzung der Tafel–Näherung

Die Stromdichte–Überspannungs–Kennlinie einer elektrochemischen Reaktion setzt sich aus der anodischen und kathodischen Teilstromdichte j_a und j_c in Abhängigkeit von der Überspannung η zusammen. In Anlehnung an die in Kapitel 2.2.3 diskutierten inversen TAFEL–Steigungen b_a und b_c (Gl. 2.32 bzw. 2.33) ergeben sich die Gl. A.8 und A.9.

$$j_a = j_0 \cdot \exp(b_a^{-1} \cdot \eta) \quad (\text{A.8})$$

$$j_c = -j_0 \cdot \exp(-b_c^{-1} \cdot \eta) \quad (\text{A.9})$$

In den Gl. A.8 und A.9 ist j_0 die Austauschstromdichte.

Durch Aufsummieren dieser Ausdrücke erhält man die BUTLER–VOLMER–Gleichung (Gl. A.10) [3, 89, 107].

$$j = j_a + j_c = j_0 \cdot \left(\exp(b_a^{-1} \cdot \eta) - \exp(-b_c^{-1} \cdot \eta) \right) \quad (\text{A.10})$$

Die durch JULIUS TAFEL beschriebene TAFEL–Näherung [251] ermöglicht es, die Beträge der anodischen und kathodischen Exponentialterme zu ermitteln. Hierzu wird eine halb–logarithmische Auftragung ($\lg j$ vs. η) gewählt. Sofern die Überspannung, η , groß genug ist^s, ist der jeweils gegensätzliche Term vernachlässigbar klein und der anodische und kathodische Bereich kann näherungsweise durch Geradengleichungen nach Gl. A.11 bzw. Gl. A.12^t beschrieben werden.

$$\lg j_a = \lg j_0 + \frac{1}{b_a \cdot \ln 10} \cdot \eta \quad (\text{A.11})$$

$$\lg j_c = \lg j_0 + \frac{1}{b_c \cdot \ln 10} \cdot \eta \quad (\text{A.12})$$

Im Folgenden wird eine Fehlerabschätzung der Stromspannungskennlinie, der TAFEL–Näherung und der reziproken TAFEL–Steigung unter Berücksichtigung des jeweils gegensätzlichen Terms diskutiert.

Der durch die TAFEL–Näherung beschriebene Anstieg der halb–logarithmischen BUTLER–VOLMER–Gleichung, $d(\lg j)/\eta$, wird analytisch beschrieben durch Gl. A.13.

$$\frac{d(\lg j)}{d\eta} = \left[\exp(b_a^{-1} \cdot \eta) - \exp(-b_c^{-1} \cdot \eta) \right]^{-1} \cdot \frac{1}{\ln 10} \cdot \left[b_a^{-1} \cdot \exp(b_a^{-1} \cdot \eta) + b_c^{-1} \cdot \exp(-b_c^{-1} \cdot \eta) \right] \quad (\text{A.13})$$

^sÜblicherweise gilt eine Überspannung von $|\eta| > 50 \text{ mV}$ als hinreichend groß um von der Gültigkeit der TAFEL–Näherung (Gl. A.11 und A.12) ausgehen zu können [3].

^tAufgrund der Anwendung des dekadischen Logarithmus⁷ auf Exponentialterme mit der Basis e (EULER'sche Zahl) ergibt sich ein Faktor $(\ln 10)^{-1}$. Es gilt: $\lg e^x = \frac{x}{\ln 10}$.

Zur Abschätzung des prozentualen Fehlers werden folgende Gl. A.14 bis A.16 definiert und in Abb. A.3 dargestellt. Darauf aufbauend wird ersichtlich, dass die Kinetik der Aluminiumabscheidung und –auflösung einen geringeren Fehler auf kathodischer als auf anodischer Seite verursacht (Abb. A.3b).

$$\Delta j_i = \frac{|j_i - j|}{|j_i|} \quad (\text{A.14})$$

$$\Delta \lg |j_i| = \frac{|\lg |j_i| - \lg |j||}{\lg |j_i|} \quad (\text{A.15})$$

$$\Delta b_i = \frac{|b_i - b|}{b_i} \quad (\text{A.16})$$

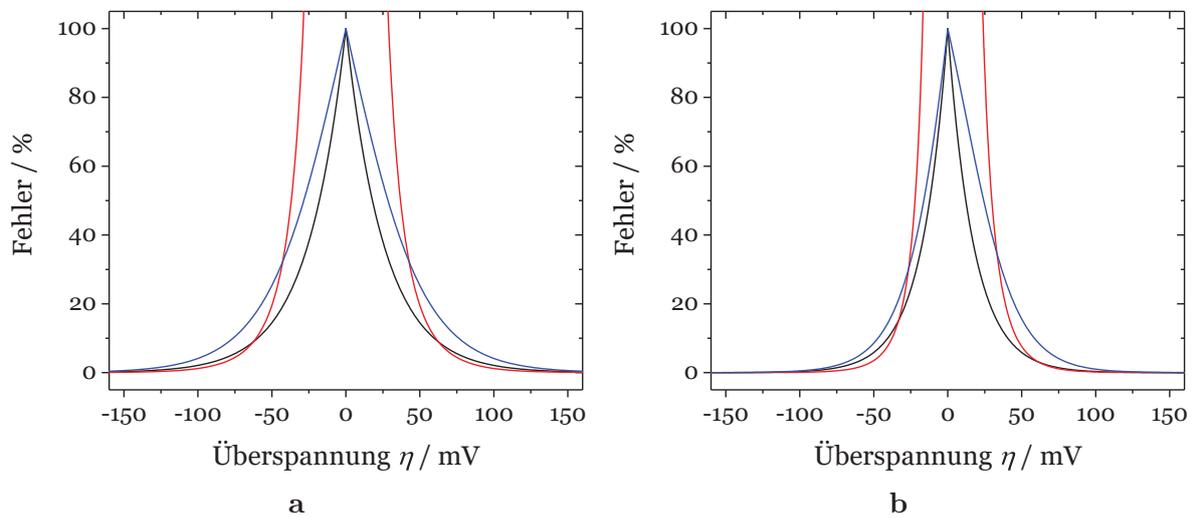


Abb. A.3: Abschätzung des Fehlers der TAFEL-Näherung bzgl. der Stromdichte (—, Gl. A.14), der logarithmischen Stromdichte (—, Gl. A.15) bzw. der inversen TAFEL-Steigung (—, Gl. A.16) für (a) einen symmetrischen Ein-Elektronentransfer und (b) die Al-Oxidation und –Reduktion in [EMIm]Al₂Cl₇ auf Basis der kinetischen Daten aus Kapitel 4.2.1.

A.3 Zusatz zur Ergebnisdiskussion

A.3.1 Verschiebung der Nullphasenfrequenz

Die Nullphasenfrequenz f_N , bei der der Imaginärteil der Impedanz $\text{Im}(Z)$ bzw. der Phasenwinkel φ gleich Null sind, ist abhängig von der Temperatur und sinkt linear mit steigender Temperatur (Abb. A.4).

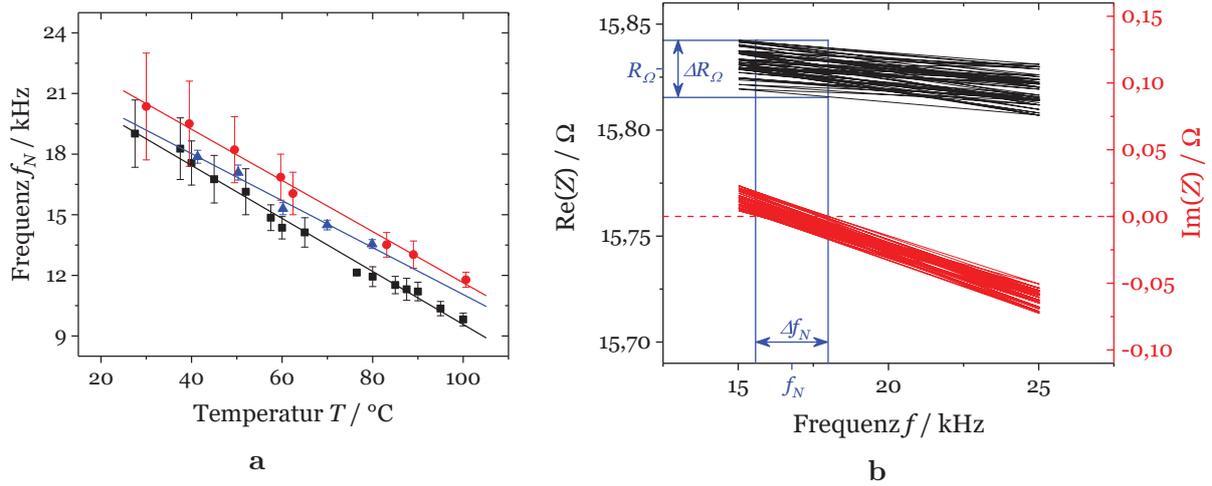


Abb. A.4: (a) Nullphasenfrequenz f_N vs. Temperatur T und linearer Fit für einen 1,5:1- (■, —) und einen 2,0:1-Elektrolyten (●, —) sowie eine 1 mol⁻¹ KCl-Lösung (▲, —) und (b) Cole-Cole-Plot zur Ermittlung von f_N für einen 2,0:1-Elektrolyten bei 60 °C aus den entsprechenden Impedanzdaten.

Der Messaufbau kann betrachtet werden als eine Reihenschaltung, bestehend aus der Induktivität L_{EL} (repräsentiert elektrische Kabel), einem Widerstand R_{EL} (repräsentiert den Widerstand von Kabeln, Klemmen, Platinelektroden und Elektrolyt) und einer Parallelschaltung aus einer Kapazität C_{DL} und einem Widerstand R_{CT} (repräsentiert Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand). Im beschriebenen Frequenzbereich ist die Impedanz der Induktivität ($\approx 10^3 \Omega$) im Vergleich zum Durchtrittswiderstand ($\approx 10^5 \Omega$) sehr klein (Kap. 4.2.1). Daher kann der Durchtrittswiderstand vernachlässigt werden und das Ersatzschaltbild vereinfacht sich zu einer Reihenschaltung aus L_{EL} , C_{DL} und R_Ω . Der Beitrag des Elektrolyten zum gemessenen Gesamtwiderstand kann als deutlich größer angenommen werden ($\approx 10 \Omega$) als die Beiträge durch Kontaktwiderstände oder elektrische Leitungen ($100 \mu\Omega$ bis einige $10 \text{ m}\Omega$), weshalb letztere vernachlässigbar sind.

Die Frequenz f_N hängt von der Induktivität L_{EL} und der Kapazität C_{DL} ab und kann auf Basis obiger Betrachtungen nach Gl. A.17 berechnet werden.

$$f_N = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_{EL} \cdot C_{DL}}} \quad (\text{A.17})$$

Die beobachtete Abnahme der Frequenz f_0 mit steigender Temperatur (Abb. A.4) deutet auf die Zunahme eines oder beider Werte von L_{EL} und C_{DL} hin. Da die Induktivität L_{EL} für den experimentellen Aufbau als temperaturunabhängig betrachtet werden kann, ist die Ursache für die Frequenzverschiebung in der Doppelschichtkapazität C_{DL} zu suchen. Einerseits nimmt die relative Permittivität von ILs mit steigender Temperatur ab [252], was die Doppelschichtkapazität verringert. Andererseits berichteten UE et al. [253], LOCKETT et al. [254] sowie ISLAM et al. [255] von einer temperaturbedingten Zunahme der Doppelschichtkapazität in verschiedenen Imidazolium basierten ILs bzw. konzentrierten KNO_3 -Lösungen. Dahingegen kommt es in verdünnten Salz-Lösungen nicht zur Zunahme der Doppelschichtkapazität mit steigender Temperatur [255, 256]. Nach GRAVES und INMAN [257] kann dies auf den Verlust der Kristallinität der Quasi-Gitterstruktur in Salzschnmelzen und konzentrierten Salzlösungen und der daraus resultierenden Bildung einer kompakteren Doppelschicht mit höherer Doppelschichtkapazität bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden. Eine detailliertere Untersuchung dieses Phänomens liegt nicht im Fokus dieser Arbeit.

A.3.2 Ermittlung optimaler Parameter für anodische Polarisation

Die Vorbehandlungsparameter der anodischen Polarisation von Stahl wurden systematisch variiert, um deren Wirksamkeit in Bezug auf die resultierende Schichthaftung zu untersuchen und optimale Parameter zu ermitteln. Dazu wurde sowohl potentiostatische (0,9 V bis 1,3 V) als auch galvanostatische anodische Polarisation (1 mA cm^{-2} bis 5 mA cm^{-2}) bei Vorbehandlungszeiten von 1 min bis 7 min angewandt. Biegetests, bei denen die Proben um einen Radius von 3 mm und einen Biegewinkel von 90° gebogen wurden, dienten zur Beurteilung der Haftung. Die Resultate sind in Tab. A.7 aufgeführt. Für eine galvanostatische Vorbehandlung mit einer Polarisationszeit von <5 min konnte eine unzureichende Haftung festgestellt, mit Ausnahme von 1 mA cm^{-2} für 3 min. Für diese Parameterkombination sowie 1 mA cm^{-2} und 3 mA cm^{-2} für 5 min konnten keine reproduzierbaren und somit aussagekräftigen Tendenzen festgestellt werden. Bei 5 mA cm^{-2} für 5 min sowie 1 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} und 5 mA cm^{-2} für 7 min wurde eine sehr gute Haftung festgestellt (Tab. A.7), was sich durch eine rissfreie Schicht im Biegebereich äußerte. Die Schichthaftung ist für geringe Stromdichten und lange Vorbehandlungszeiten tendenziell besser. Im Fall potentiostatischer Polarisation ergibt sich ein klares Bild bzgl. der Effizienz der Vorbehandlungsparameter. Während AE bei 0,9 V für 7 min zu einer guten Haftung führt, genügen bereits 5 min bei 1,1 V und 1 min bei 1,3 V (Tab. A.7). Es zeichnet sich klar ab, dass höhere Vorbehandlungszeiten und –potentiale zu reproduzierbar guter Haftung führt.

Tab. A.7: Qualitative Ergebnisse der Haftungsprüfung bzgl. der Vorbehandlung mittels galvanostatischer und potentiostatischer anodischer Polarisation auf Basis von Biegetests. Legende: – schlechte Haftung, 0 keine klare Tendenz und + gute Haftung.

Polarisations- bedingung	Polarisationszeit t			
	1 min	3 min	5 min	7 min
1 mA cm ⁻²	–	0	0	+
3 mA cm ⁻²	–	–	0	+
5 mA cm ⁻²	–	–	+	+
0,9 V	–	–	–	+
1,1 V	–	–	+	+
1,3 V	+	+	+	+

Sowohl Gitterschnitttests als auch Querschliffe an Schichten, die bei potentiostatischer Vorbehandlung gute Haftung aufwiesen, bestätigen die Resultate der Biegetests (Abb. A.5). Es konnte weder ein Abblättern noch eine Ablösung der Schichten nach dem Gitterschnitttest festgestellt werden. Nach DIN EN ISO 2409 ist dieses Ergebnis als optimal einzustufen. Im Querschliff konnte keine Ablösung der Schichten festgestellt werden, was die Wirksamkeit der Vorbehandlung unterstreicht.

Zusammenfassend kann die potentiostatische anodische Polarisation, im Vergleich zur galvanostatischen Methode, als wirksamer und reproduzierbarer eingeschätzt werden. Die Ursache dafür konnte nicht geklärt werden. Die potentiostatische Methode ist unabhängig von der Probenoberfläche, erfordert allerdings den Einsatz einer Referenzelektrode, was den messtechnischen Aufwand erhöht. Im galvanostatischen Modus ist diese nicht notwendig, zur korrekten Einstellung des Stroms muss aber die genaue Probenoberfläche bekannt sein. Das ist bei Bauteilen komplexer Geometrie anspruchsvoll. Darüber hinaus variiert der resultierende Strom bei potentiostatischer Vorbehandlung selbst bei gleicher Vorgeschichte der Proben. Im galvanostatischen Modus hat das zur Folge, dass bei gleicher Stromdichte unterschiedliche Potentiale resultieren. Diese können sehr anodisch sein und somit zur Chlorbildung, d.h. zur anodischen Elektrolytzersetzung, führen.

A.3.3 Regeneration des Vorbehandlungselektrolyten

Zur Vermeidung der Verschleppung und der Verunreinigung des Beschichtungselektrolyten, ist eine gründliche Reinigung der vorbehandelten Substrate vor deren Beschichtung notwendig. Im Vorbehandlungselektrolyten reichern sich zunehmend Verunreinigungen durch das Auflösen von Eisen und anderen Bestandteilen des Substrates an, was zu einer

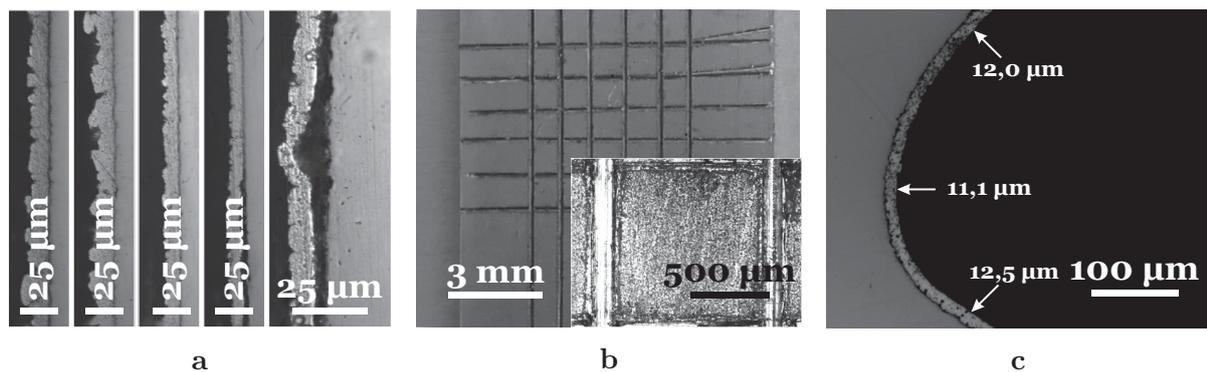


Abb. A.5: (a) Schlibfbilder von Aluminiumschichten auf Stahl, welcher vorbehandelt wurde mittels *ex-situ* AP bei (von links) 1,1 V für 7 min, 1,1 V für 14 min, 1,3 V für 7 min und 1,1 V für 7 min mit einer 1 µm *in-situ* AP Zwischenschicht sowie ein vergrößerter Ausschnitt dessen. (b) Repräsentativer Gitterschnitt-Test (DIN EN ISO 2409) an einer Aluminiumbeschichtung, deren Stahlsubstrat mittels *ex-situ* AP bei 1,1 V für 7 min vorbehandelt wurde. (c) Schlibfbild eines Gewindeganges einer mit Aluminium beschichteten Schraube, welche mittels *ex-situ* AP bei 1,1 V für 7 min vorbehandelt wurde.

sichtbaren Verfärbung des Elektrolyten von gelblich zu intensivem Orange bis Braun führt. Diese Verfärbung kann hauptsächlich durch die Eisenionen begründet werden. Darüber hinaus entsteht ein violetter Niederschlag. Bei diesem handelt es sich hauptsächlich um CrCl_3 , welches eine äußerst geringe Löslichkeit im Elektrolyten aufweist [239] und durch Ausfällen des anodisch aus dem Substrat (Tab. A.2) gelösten Chroms entsteht (Kap. 4.3.2).

Aufgrund der hohen Kosten des Elektrolyten ist es von großem Interesse möglichst hohe Standzeiten zu erreichen, was durch eine geeignete Regeneration erreicht werden könnte. Aufgrund ihres positiveren Redoxpotentials im Vergleich zu Al, lassen sich Verunreinigungen, wie Fe, Cr und Mn (Tab. A.2), durch Abscheidung bei geringen Stromdichten entfernen. Die Verunreinigungen scheiden sich als dunkle, poröse Schicht auf einem Trägersubstrat (z. B. Al-Blech) ab und können anschließend entsorgt werden. Der entstandene Niederschlag lässt sich mittels einer Glasfritte abfiltrieren. Der Einsatz von auf Zellulose basierenden Filterpapieren ist nicht möglich, da diese vom Elektrolyten angegriffen und aufgelöst werden. Nach der Regeneration weist der Elektrolyt eine deutlich hellere Farbe auf und kann weiterverwendet werden.

A.3.4 DFT–Berechnungen

In Tab. A.8 sind die berechneten IR–Absorptionsbanden der berechneten Komplexe der Form $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ (Me = Zn, Sn) aufgeführt.

Tab. A.8: Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von Komplexen der Form $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ (Me = Zn, Sn) für IR–Banden im Bereich von 200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} , berechnet mit dem def2–TZVPPD–Basis–Set.

$[\text{Zn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$		$[\text{Sn}(\text{AlCl}_4)_3]^-$	
Wellenzahl	Intensität	Wellenzahl	Intensität
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I / au	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I / au
216	0,14	202	0,40
260	0,23	208	0,29
269	0,15	233	0,12
303	0,24	345	0,08
335	0,11	350	0,07
416	0,29	428	0,54
424	0,06	430	0,59
442	0,65	435	0,34
522	1,00	514	1,00
529	0,75	520	0,78
546	0,43	529	0,97
561	0,59	569	0,73
576	0,68	571	0,73
581	0,64	578	1,00

A.3.5 Raman–Spektroskopie

In Abb. A.6 ist eine vergleichende Übersicht der aufgezeichneten RAMAN–Spektren der Ausgangsstoffe ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$, AlCl_3 , CrCl_2 , ZnCl_2 und SnCl_2) zur Herstellung der Elektrolyte sowie der Elektrolyte selbst ($[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$, $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{–satCr}$, $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{–satZn}$ und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{–satSn}$) dargestellt.

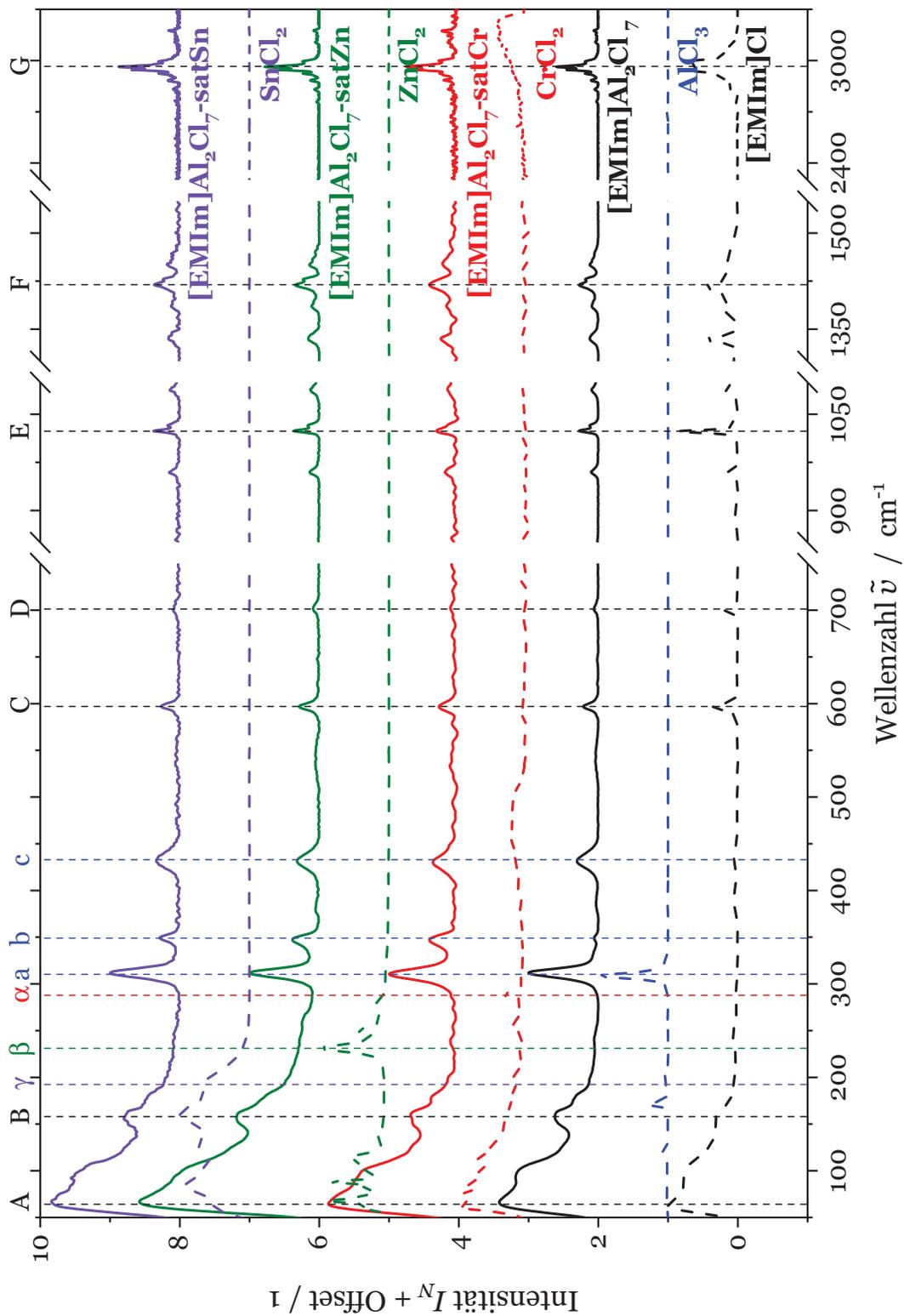


Abb. A.6: Normierte RAMAN-Spektren verschiedener Salze (---) und Elektrolyten (—). Die senkrechten Linien (---) dienen dem Vergleich ausgewählter Peaklagen, die [EMIm]⁺ (A–G), AlCl₄⁻ bzw. Al₂Cl₇⁻ (a–c), CrCl₂ (α), ZnCl₂ (β) und SnCl₂ (γ) zuzuordnen sind.

A.3.6 Freibewitterung

In Abb. A.7 sind exemplarische Fotoaufnahmen der Freibewitterungsproben aufgeführt, die den Zustand zu Beginn der Bewitterung (Abb. A.7a bis A.7e) und nach 371 Tagen (Abb. A.7f bis A.7j) zeigen.

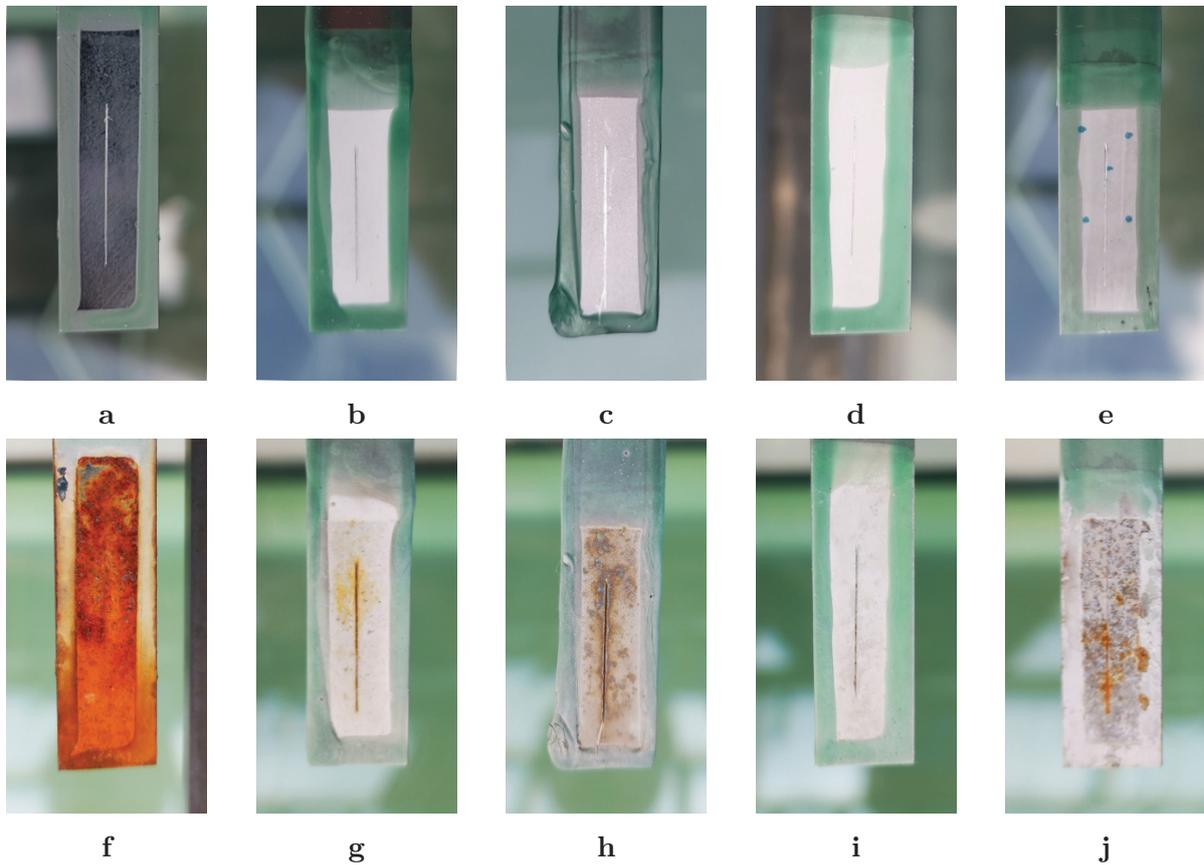


Abb. A.7: Freibewitterungsproben (Probenbreite 10 mm) (a–e) im Ausgangszustand und (f–j) nach 371 Tagen. Dabei handelt es sich um (a, f) eine Stahlreferenz sowie Beschichtungen aus (b, g) Al, (c, h) AlCr, (d, i) AlZn und (e, j) AlSn.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Ablaufende Korrosionsprozesse bei beschädigten (a) Cadmium- und (b) Aluminiumbeschichtungen, am Beispiel der Sauerstoffkorrosion.	2
2.1	Schematische Darstellung stromkontrollierter Sprungexperimente bei denen (a) vom außenstromlosen Zustand auf eine Stromdichte j_1 gesprungen wird, wodurch sich die in (b) dargestellten Konzentrationsverläufe vor der Elektrode ausbilden, die zu (c) einem charakteristischen Potential-Transienten führen [89].	11
2.2	Schematische Darstellung potentialkontrollierter Sprungexperimente bei denen (a) von einem Potential E_0 auf ein Potential E_1 gesprungen wird, wodurch sich die in (b) dargestellten Konzentrationsverläufe vor der Elektrode ausbilden, die zu (c) einem Stromdichte-Transienten nach Gl. 2.21 führen [89].	12
2.3	Ersatzschaltbild nach RANGLES [118] mit schematischer Darstellung der dadurch beschriebenen Prozesse.	16
2.4	Impedanzspektrum (NYQUIST-Darstellung) des Ersatzschaltbildes in Abb. 2.3 bei Verwendung eines Kondensators (—) bzw. eines CPE (---). Verwendete Werte: $R_\Omega = 50 \Omega$, C_{DL} bzw. $Q_0 = 1 \mu\text{F}$ mit $\alpha_0 = 0,9$, $R_{CT} = 100 \Omega$, $s = 5 \Omega \text{s}^{1/2}$	17
2.5	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Quarzmikrowaage.	18
2.6	Schematische Darstellung des Spektrums der Admittanz Y des Quarzes einer EQCM im unbeladenen (—), leicht beladenen (—) und stark beladenen Zustand (—).	19
2.7	Auftragung der scheinbaren molaren Masse M_{app} (—) und scheinbaren Anzahl der übertragenen Elektronen z_{app} (—) sowie des Verhältnisses $\Delta m / \Delta Q$ (—) nach Gl. 2.41 am Beispiel der Abscheidung einer AlZn-Legierung auf dem Quarz einer EQCM (theoretische Werte). Verwendete Eingangswerte: $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Zn}) = 65,41 \text{ g mol}^{-1}$, $z(\text{Al}) = 3$, $z(\text{Zn}) = 2$	20
3.1	Proben die für (a) den NSS- und (b) den EE-Test präpariert wurden, wie im Text beschrieben.	26
4.1	Dichte ρ_{IL} vs. Stoffmengenanteil $x(\text{AlCl}_3)$ in $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ auf Basis der vorliegenden Arbeit (■) sowie der Daten von FANNIN et al. [154] (●) und ZHENG et al. [69] (▲). Die jeweiligen polynomiellen Fits zweiter Ordnung (—, — bzw. —) nach Gl. 4.1 sind eingezeichnet. Zur Umrechnung des Stoffmengenanteils $x(\text{AlCl}_3)$ (untere x-Achse) in die Konzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ (obere x-Achse) nach Gl. 4.2 wurde der Mittelwert der drei Datensätze verwendet.	29
4.2	Spezifische elektrische Leitfähigkeit κ vs. Temperatur T (■) und zugehörige ARRHENIUS-Auftragung (■) für einen (a) 1,5:1- und (b) 2,0:1-Elektrolyten sowie entsprechende Fits (— und —) nach Gl. 4.3.	30
4.3	(a) Potential-Transienten für stromkontrollierte Sprungexperimente an einer Al-AE in einen 2,0:1-Elektrolyten und (b) Auftragung von Stromdichte j vs. Transitionszeit τ_S mit linearem Fit.	32

4.4	(a) Stromdichte–Transienten für potentialkontrollierte Sprungexperimente an einer Al–AE in einem 2,0:1–Elektrolyten und (b) COTTRELL–Auftragung mit eingezeichnetem gemeinsamen linearen Bereich der Kurven (---).	33
4.5	REM–Aufnahmen der Oberfläche einer Al–AE (a) in geschliffenem Zustand (4000er Körnung) ohne Abscheidung und nach anschließender Beschichtung mit Aluminium bei (b) –300 mV bzw. (c) –800 mV in einem 2,0:1–Elektrolyten. Die geflossene Ladungsmenge betrug ca. 65 mC mm^{-2} für (b) und (c).	34
4.6	ARRHENIUS–Auftragung des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ (■), ermittelt durch Sprungexperimente, und $D([\text{EMIm}]^+)$ (●), abgeschätzt aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ (Gl. 4.10), sowie zugehörige lineare Fits (— und —).	34
4.7	(a) Zyklisches Voltammogramm einer W–AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ bei 10 mV s^{-1} (—), 20 mV s^{-1} (—), 50 mV s^{-1} (—) und 100 mV s^{-1} (—). (b) Peakseparation ΔE_P der korrespondierenden Stromwellen A_1/C_1 (■) und A_2/C_2 (●) und (c) Peakstromdichte vs. $v^{1/2}$ für die Stromwellen C_1 (■), C_2 (●), A_1 (▲) und A_2 (▼).	41
4.8	(a) Elektrochemische Impedanzspektren (Mittel aus fünf konsekutiven Zyklen) einer Al–AE in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ in geschliffenem Zustand (■), nach anschließender Beschichtung mit ca. 50 nm Al (■) und einer zusätzlichen Verweildauer von 12 h im Elektrolyten (■). Das Nebenbild zeigt den Bereich hoher Frequenzen. (b) Individuelle Impedanzspektren (fünf konsekutive Zyklen) unmittelbar nach der Beschichtung mit ca. 50 nm Al.	43
4.9	(a) Schematischer Verlauf aufgezeichneter Potential–Transienten (—) mit eingezeichneten Beiträgen zur Gesamtüberspannung und der angelegten Tangente (—) zur Ermittlung des Summenwertes von η_Ω und η_{CT} (—) und (b) TAFEL–Auftragung von η_{CT} (■) sowie anodische (—) und kathodische TAFEL–Geraden (—) für $ \eta_{CT} > 50 \text{ mV}$ und kathodische TAFEL–Gerade (—) für $ \eta_{CT} < 50 \text{ mV}$	45
4.10	Reaktionsschema der Oxidation (a) und Reduktion (b und c) von Aluminium in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ und die jeweils wahrscheinlichsten RDS für $ \eta > 50 \text{ mV}$ (— und —) und $ \eta < 50 \text{ mV}$ (—).	47
4.11	Enthalpieänderung für die Reduktion von Aluminium entsprechend Abb. 4.10b, berechnet mit dem def2–TZVDP–Basisset: Bildungsenthalpie ΔH_F (■), Solvationsenthalpie ΔH_S (●), Reaktionsenthalpie ΔH_R (▲), korrigierte Solvationsenthalpie $\Delta H_{S,corr}$ (○) und korrigierte Reaktionsenthalpie $\Delta H_{R,corr}$ (△). Die Differenz der mit dem APCseg-2– und dem def2–TZVDP–Basisset berechneten Werte liegt innerhalb der Symbole.	51
4.12	(a) TAFEL–Auftragung der Polarisationskurven einer Al–AE in einem 1,5:1– (—) und 2,0:1–Elektrolyten (—) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ und (b) zyklisches Voltammogramm (—) sowie Frequenz– bzw. Massen– (—) und Dämpfungsänderung (—) eines Quarzes (EQCM) in einem 2,0:1–Elektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} . Die Pfeile geben die Scanrichtung an.	53

- 4.13 Theoretische Anionenanteile x_{An} (Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ [15]) und Phasendiagramm (-■-) [15, 154, 201] von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Gemischen. Verschiedene Elektrolytzusammensetzungen, ausgedrückt als molares Verhältnis von $\text{AlCl}_3:[\text{EMIm}]\text{Cl}$, sind durch vertikale Linien und die mittlere Temperatur der Handschuhbox ist durch eine horizontale Linie eingezeichnet (---). Die Umrechnung der untersten x-Achse erfolgte auf Basis der Daten in Kapitel 4.1.1. 56
- 4.14 Orts- und zeitabhängige Konzentrationsprofile der Aluminiumionenkonzentration $c(s, t)$ vor einer Al-AE in einem 2,0:1-Elektrolyten bei 5 mA cm^{-2} (....., und), 10 mA cm^{-2} (---, --- und ---) und 20 mA cm^{-2} (—, — und —) nach 30 s (....., --- und —), 60 s (....., --- und —) und 120 s (....., --- und —), basierend auf Gl. 2.17 und den Daten aus Kapitel 4.1.1. Die horizontalen Linien repräsentieren die Bulkkonzentration c^* ($(6,82 \pm 0,01) \text{ mol l}^{-1}$, ---) bzw. die kritische Konzentration c_{crit} (ca. $7,14 \text{ mol l}^{-1}$, ---). 57
- 4.15 (a) Kritische Transitionszeit τ_{crit} vs. Stromdichte j und (b) $\tau_{crit}^{-1/2}$ vs. Stromdichte j für einen 2,0:1-, 1,9:1-, 1,8:1-, 1,7:1-, 1,6:1- und 1,5:1-Elektrolyten. Die experimentell bestimmten kritischen Transitionszeiten (■) und der Fit für $\tau_{crit} < 1 \text{ min}$ (---) für einen 2,0:1-Elektrolyten sind eingezeichnet. 58
- 4.16 (a) Zyklisches Voltammogramm (20 mV s^{-1} , Zyklen 1 und 2) des Stahlsubstrats (Werkstoffnummer: 1.7734.4) in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$. Die Pfeile geben die Scan-Richtung an. (b) Stahlprobe (oben) nach Vorbehandlung mittels AP bei 1,1 V für 28 min (behandelte Oberfläche auf der rechten Seite) und Oberflächenrauheit (unten), gemessen mittels optischer Laserprofilometrie entlang der auf der Probe markierten Strecke. 61
- 4.17 (a-c) REM- und (d-f) AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Stahlproben (a, d) vor und nach der AP bei 1,1 V für (b, e) 3,5 min und (c, f) 28 min. 62
- 4.18 (a, d) REM-Aufnahmen und EDX-Mappings für Eisen (b, e) und Aluminium (c, f) von Querschliffen aluminiumbeschichteter Stahlsubstrate, die in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ mittels (a-c) *in-situ* AP und (d-f) *ex-situ* AP vorbehandelt und beschichtet wurden. 63
- 4.19 Normierte RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (—, mit Offset) bei 25°C und berechnete Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (DFT) für $[\text{EMIm}]^+$ (■), AlCl_4^- (▲), Al_2Cl_7^- (▼) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (●). Die Pfeile markieren die experimentellen Peaklagen bei 597 cm^{-1} (→), 349 cm^{-1} (→) und 311 cm^{-1} (→) und die Kreise markieren die korrespondierenden berechneten Wellenzahlen bei 603 cm^{-1} (○), 350 cm^{-1} (○) und 320 cm^{-1} (○). Das Spektrum in (b) ist normiert auf den Peak bei ca. 2900 cm^{-1} 67
- 4.20 (a) Absolute RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7-10\text{Zn}$ (.....) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satZn}$ (—) bei 25°C , wobei die Pfeile die Änderungen der Peaklage bzw. -intensität indiziert, sowie (b) normierte RAMAN-Spektren von $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satCr}$ (—), $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satZn}$ (—) und $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7\text{-satSn}$ (—) bei 25°C . Das Nebenbild in (b) zeigt das entsprechende absolute RAMAN-Spektrum des Peaks bei 311 cm^{-1} 70

- 4.21 Normierte RAMAN-Spektren (mit Offset) von [EMIm]Al₂Cl₇ (—), [EMIm]Al₂Cl₇-satCr (—), [EMIm]Al₂Cl₇-satZn (—) und [EMIm]Al₂Cl₇-satSn (—) bei 25 °C sowie mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set berechnete Wellenzahlen von AlCl₄⁻ (●), [Zn(AlCl₄)₃]⁻ (▼) und [Sn(AlCl₄)₃]⁻ (◆) entsprechend den Angaben in Tab. 4.6. Die Spektren wurden bezüglich des RAMAN-Peaks bei ca. 350 cm⁻¹ normiert und Intensitäten über 1,5 wurden zur besseren Visualisierung abgeschnitten. Die Spektren wurden normiert auf den Peak bei ca. 349 cm⁻¹. 73
- 4.22 (a, b) Molekulare und (c, d) orbitale Struktur (HOMO) von (a, c) [Zn(AlCl₄)₃]⁻ und (b, d) [Sn(AlCl₄)₃]⁻, berechnet mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set. Al: ●, Cl: ●, Zn: ● and Sn: ●. 74
- 4.23 Zyklisches Voltammogramm (100 mV s⁻¹) einer W-AE in [EMIm]Al₂Cl₇ (—), [EMIm]Al₂Cl₇-10Cr (—) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Cr (---). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der CrCl₂-Konzentration (---) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an. 75
- 4.24 (a) AlCr-Schichten mit einem Cr-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlCr-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm⁻² bzw. -15 mA cm⁻² aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Cr bzw. [EMIm]Al₂Cl₇-50Cr. 76
- 4.25 (a) Cr-Gehalt in AlCr-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung Δω zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in [EMIm]Al₂Cl₇-satCr und (b) Cr-Gehalt in AlCr-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Cr (■) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Cr (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung. 77
- 4.26 (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlCr-Schichten mit einem Cr-Gehalt von 3,9 Gew% und 19,7 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlCr-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), Al_{0.983}Cr_{0.017} (PDF 00-065-7336, ▲) und Fe (PDF 00-006-0696, ■). 78
- 4.27 Zyklisches Voltammogramm (100 mV s⁻¹) einer W-AE in [EMIm]Al₂Cl₇ (—), [EMIm]Al₂Cl₇-10Zn (—) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Zn (---). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der ZnCl₂-Konzentration (---) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an. 80
- 4.28 (a) AlZn-Schichten mit einem Zn-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlZn-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm⁻² bzw. -15 mA cm⁻² aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Zn bzw. [EMIm]Al₂Cl₇-50Zn. Das Nebenbild oben rechts zeigt ein EDX-Mapping für Zn. 81
- 4.29 (a) Zn-Gehalt in AlZn-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung Δω zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in [EMIm]Al₂Cl₇-satZn und (b) Zn-Gehalt in AlZn-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Zn (■) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Zn (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung. 82

- 4.30 (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlZn-Schichten mit einem Zn-Gehalt von 3,0 Gew%, 11,2 Gew% und 20,1 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlZn-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), Zn (PDF 00-004-0831, ▼) und Fe (PDF 00-006-0696, ■). 83
- 4.31 Zyklisches Voltammogramm (100 mV s^{-1}) einer W-AE in [EMIm]Al₂Cl₇ (—), [EMIm]Al₂Cl₇-10Sn (—) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn (---). Der eingezeichnete qualitative Trend der Peakpositionen über der SnCl₂-Konzentration (---) hat keine physikalische Bedeutung. Der Pfeil gibt die Scan-Richtung an. . . . 85
- 4.32 (a) AlSn-Schichten mit einem Sn-Gehalt von 3 Gew% (links) und 10 Gew% (rechts) und (b) REM-Aufnahmen von AlSn-Schichten (10 μm), abgeschieden bei -5 mA cm^{-2} bzw. -15 mA cm^{-2} aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Sn bzw. [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn. . . . 86
- 4.33 (a) Sn-Gehalt in AlSn-Schichten (■), berechnet aus mikrogravimetrischen Daten (EQCM) auf Basis von Gl. 2.41, und Verhältnis von Dämpfungsänderung $\Delta\omega$ zur Frequenzänderung Δf des Quarzes (—) in [EMIm]Al₂Cl₇-satSn und (b) Sn-Gehalt in AlSn-Legierungen (EDX) vs. Stromdichte j für Schichten abgeschieden aus [EMIm]Al₂Cl₇-10Sn (■) und [EMIm]Al₂Cl₇-50Sn (●). Der qualitative Trend über der Stromdichte ist eingezeichnet (---), hat aber keine physikalische Bedeutung. . . . 87
- 4.34 (a) Röntgendiffraktogramme für Al- (—) und AlSn-Schichten mit einem Sn-Gehalt von 0,3 Gew% und 11,1 Gew% (—) und (b) Detailansicht niedriger Beugungswinkel für die AlSn-Legierungen in (a). Die Marker indizieren die Beugungswinkel und Netzebenen der kristallografischen Phasen Al (PDF 00-004-0787, ●), Sn (PDF 00-004-0673, ◆) und Fe (PDF 00-0w06-0696, ■). . . 88
- 4.35 (a) TAFEL-Auftragungen potentiodynamischer Polarisationskurven ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$, 3,5 Gew% NaCl, 25 °C) für AlCr- (—), AlZn- (—) und AlSn-Legierungen (—) sowie Cd (—) und das Stahlsubstrat (—) und (b) Korrosionspotential E_{Corr} vs. Konzentration von Cr (▲), Zn (▼) und Sn (◆) in binären Legierungen AlMe und Vergleich zu Korrosionspotentialbereichen des Stahlsubstrats (schwarze Fläche), Cd (orange Fläche) und der Opferanodenlegierungen Al40 und Al60 (blaue Fläche). Die gestrichelten Linien repräsentieren den qualitativen Trend, haben aber keine physikalische Bedeutung. Das Korrosionspotential der Legierungen für $c(\text{M}) \rightarrow 0$ (—, ●) entspricht dem Wert für Al [128]. . 89
- 4.36 Zeit bis zur Rotrostbildung t_{RR} während des NSS-Tests und des EE-Tests im Ritz und der auf gesamten bewitterten Oberfläche für unbeschichtete Substrate sowie Al-, AlCr- ($\approx 3 \text{ Gew\%}$), AlZn- ($\approx 4 \text{ Gew\%}$) und AlSn-Beschichtungen ($\approx 2 \text{ Gew\%}$). Die Werte für den NSS-Test repräsentieren die Zeit bis zum ersten Auftreten von Rotrost und jene des EE-Tests die Zeit bis zu einer Rotrostbedeckung von ca. 5 %. . . . 92
- 4.37 Rotrostbedeckung vs. Expositionszeit des unbeschichteten Stahlsubstrats (■) sowie Al- (●), AlCr- (▲), AlZn- (▼) und AlSn-Beschichtungen (◆) bezogen auf (a) die geritzte Fläche und (b) die gesamte exponierte Oberfläche. Die durchgehenden Linien repräsentieren den qualitativen Trend der Rotrostbedeckung über der Expositionszeit, haben aber keine physikalische Bedeutung. Die horizontalen, gestrichelten Linien (---) markieren eine Rotrostbedeckung von 5 %. . . 93

A.1	(a) W-AE, (b) Al-AE, (c) Au-beschichteter Quarzes (EQCM), (d) Al-RE und (e) Glasmesszelle zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des IL-Elektrolyten. In den Abbildungen der Elektroden sind der Elektrodenspitzen schematisch dargestellt.	XXIV
A.2	Bildverarbeitung zur Ermittlung der Rotrostbedeckung von Freibewitterungsproben (Kap. 4.37, Probenbreite 10 mm) mittels ImageJ am Beispiel einer Al-Beschichtung nach (a–d) 10 Tagen und (e–h) 371 Tagen. (a, e) Originalaufnahme, (b, f) Maskierung und Berechnung der mit Rotrost bedeckten Fläche (rote Umrandung), (c, g) Fläche des Ritzes und (c, h) Gesamtfläche, die der Bewitterung ausgesetzt war.	XXIX
A.3	Abschätzung des Fehlers der TAFEL-Näherung bzgl. der Stromdichte (—, Gl. A.14), der logarithmischen Stromdichte (—, Gl. A.15) bzw. der inversen TAFEL-Steigung (—, Gl. A.16) für (a) einen symmetrischen Ein-Elektronentransfer und (b) die Al-Oxidation und -Reduktion in [EMIm]Al ₂ Cl ₇ auf Basis der kinetischen Daten aus Kapitel 4.2.1.	XXXIV
A.4	(a) Nullphasenfrequenz f_N vs. Temperatur T und linearer Fit für einen 1,5:1- (■, —) und einen 2,0:1-Elektrolyten (●, —) sowie eine 1 mol l ⁻¹ KCl-Lösung (▲, —) und (b) Cole-Cole-Plot zur Ermittlung von f_N für einen 2,0:1-Elektrolyten bei 60 °C aus den entsprechenden Impedanzdaten.	XXXV
A.5	(a) Schlibfbilder von Aluminiumschichten auf Stahl, welcher vorbehandelt wurde mittels <i>ex-situ</i> AP bei (von links) 1,1 V für 7 min, 1,1 V für 14 min, 1,3 V für 7 min und 1,1 V für 7 min mit einer 1 μm <i>in-situ</i> AP Zwischenschicht sowie ein vergrößerter Ausschnitt dessen. (b) Repräsentativer Gitterschnitt-Test (DIN EN ISO 2409) an einer Aluminiumbeschichtung, deren Stahlsubstrat mittels <i>ex-situ</i> AP bei 1,1 V für 7 min vorbehandelt wurde. (c) Schlibfbild eines Gewindenganges einer mit Aluminium beschichteten Schraube, welche mittels <i>ex-situ</i> AP bei 1,1 V für 7 min vorbehandelt wurde.	XXXVIII
A.6	Normierte RAMAN-Spektren verschiedener Salze (---) und Elektrolyten (—). Die senkrechten Linien (---) dienen dem Vergleich ausgewählter Peaklagen, die [EMIm] ⁺ (A–G), AlCl ₄ ⁻ bzw. Al ₂ Cl ₇ ⁻ (a–c), CrCl ₂ (α), ZnCl ₂ (β) und SnCl ₂ (γ) zuzuordnen sind.	XL
A.7	Freibewitterungsproben (Probenbreite 10 mm) (a–e) im Ausgangszustand und (f–j) nach 371 Tagen. Dabei handelt es sich um (a, f) eine Stahlreferenz sowie Beschichtungen aus (b, g) Al, (c, h) AlCr, (d, i) AlZn und (e, j) AlSn.	XLI

Tabellenverzeichnis

4.1	Dichte ρ_{IL} und Aluminiumionenkonzentration $c(\text{Al}^{\text{III}})$ von $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -Elektrolyten mit verschiedenen molaren Verhältnissen von AlCl_3 und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$. Die Werte von $c(\text{Al}^{\text{III}})$ wurden nach Gl. 4.2 berechnet. Die Parameter a_1 , a_2 und a_3 entsprechend den Fitparametern nach Gl. 4.1.	28
4.2	Präexponentielle Terme D_0 bzw. κ_0 und Aktivierungsenergien E_A für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ bzw. des Diffusionskoeffizienten $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ entsprechend Gl. 4.3 bzw. 4.7.	31
4.3	Vergleichende Übersicht der Diffusionskoeffizienten von AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- und $[\text{EMIm}]^+$ für einen 1,5:1- und einen 2,0:1-Elektrolyten bei $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$. Die angegebenen Werte basieren auf strom- und potentialkontrollierten Sprungexperimenten sowie Berechnungen auf Basis der NERNST-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.9) und der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gl. 4.11). Dabei wurden die Ionenradien r_I und die Elektrolytviskositäten η_d relativ zu $D(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ aus den Sprungexperimenten (Spalte <i>relativ</i>) oder Absolutwerte der Ionenradien r_I und Elektrolytviskositäten η_d (Spalte <i>absolut</i>) verwendet, wie im Text erläutert wird.	35
4.4	Regressionsdaten aus den elektrochemischen Impedanzspektren (Abb. 4.8a) unter Verwendung des RANDLES-Ersatzschaltbildes [89, 118] (Abb. 2.3) und Umrechnung in RC-Äquivalentwerte (Gl. 2.37 und 2.38) sowie daraus resultierende Zeitkonstanten (Gl. 2.25).	44
4.5	Ausgewählte Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von RAMAN-Vibrationen verschiedener Spezies in $[\text{EMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$, basierend auf experimentellen Daten, DFT-Berechnungen (def2-TZVPPD-Basis-Set) und Literaturangaben.	69
4.6	Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von Komplexen der Form $[\text{Me}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ (Me = Zn, Sn) für RAMAN-Verschiebungen von 300 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} und Werte der freien Bildungsenthalpie ΔG_F , Solvationsenthalpie ΔG_S und Reaktionsenthalpie ΔG_R dieser Komplexe auf Basis von Gl. 4.24, berechnet mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set und in Analogie zu Gl. 4.21.	72
A.1	Auflistung der verwendeten Materialien und Chemikalien, deren Anbieter und Verwendungszweck. Die Werte in Klammern stellen die jeweiligen Reinheitsgrade dar.	XXIII
A.1	Auflistung der verwendeten Materialien und Chemikalien, deren Anbieter und Verwendungszweck. Die Werte in Klammern stellen die jeweiligen Reinheitsgrade dar, sofern bekannt. (Fortsetzung)	XXIV
A.2	Elementare Zusammensetzung (Gew%) des verwendeten Stahls (Werkstoffnummer 1.7734) [249, 250].	XXV
A.3	Elementare Zusammensetzung (Gew%) der verwendeten Opferanodenmaterialien Typ 40Al und Typ 60Al entsprechend Herstellerangaben.	XXV
A.4	Liste der verwendeten Geräte, Hersteller und des Verwendungszwecks im Rahmen dieser Arbeit.	XXVI
A.4	Liste der verwendeten Geräte, Hersteller und des Verwendungszwecks im Rahmen dieser Arbeit. (Fortsetzung)	XXVII

A.5	Materialstabilität (qualitativ) nach Auslagerung für ein Jahr in [EMIm]Al ₂ Cl ₇ . Legende: -- sehr schlecht, - schlecht, 0 neutral, + gut, ++ sehr gut. . . .	XXVIII
A.6	Theoretische anodische und kathodische reziproke TAFEL-Steigungen verschiedener raten-bestimmender Ein-Elektron-Schritte für $z = 3$ bei einer Temperatur von 27 °C auf Basis der Gl. 2.32 und 2.33.	XXXI
A.6	Theoretische anodische und kathodische reziproke TAFEL-Steigungen verschiedener raten-bestimmender Ein-Elektron-Schritte für $z = 3$ bei einer Temperatur von 27 °C auf Basis der Gl. 2.32 und 2.33. (Fortsetzung)	XXXII
A.7	Qualitative Ergebnisse der Haftungsprüfung bzgl. der Vorbehandlung mittels galvanostatischer und potentiostatischer anodischer Polarisation auf Basis von Biegetests. Legende: - schlechte Haftung, 0 keine klare Tendenz und + gute Haftung.	XXXVII
A.8	Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von Komplexen der Form [Me(AlCl ₄) ₃] ⁻ (Me = Zn, Sn) für IR-Banden im Bereich von 200 cm ⁻¹ bis 600 cm ⁻¹ , berechnet mit dem def2-TZVPPD-Basis-Set.	XXXIX

Danksagung

Eine Dissertationsschrift, wenn auch von einer Person verfasst, ist stets das Ergebnis der Zusammenarbeit mit und Unterstützung von einigen.

In diesem Sinne möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Andreas Bund, meinen Dank für seine Unterstützung während der gesamten Promotionszeit aussprechen. Sein Dazutun und die mir gegebene Freiheit, diese Arbeit und ihre Schwerpunkte nach meinen Wünschen gestalten zu können, waren mir eine Quelle der Inspiration und Motivation. Ich danke Herrn Prof. Bund für seine stets freundliche, respektvolle und hilfsbereite Art, sowie sein Vertrauen in mich.

Für die fachliche Unterstützung und Hilfestellung, die für das Gelingen dieser Promotion grundlegend waren, danke ich Dr. Adriana Ispas, Mathias Fritz, Sebastian Mai, Dr. Ralf Peipmann und Dr. Natalia Borisenko. Insbesondere möchte ich Prof. Dr. Lothar Spieß danken, der mich während meiner gesamten akademischen Entwicklung unterstützt und mir das entscheidende Werkzeug zur Durchführung meiner Promotion mitgegeben hat.

Mein Dank gilt dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), durch dessen Förderung des Projektes NiCO (Referenznummer 20W1523H) meine Promotion ermöglicht wurde.

Außerdem möchte ich allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des Fachgebiets Elektrochemie & Galvanotechnik sowie der Technischen Universität Ilmenau für ihre Unterstützung jeglicher Art danken, die aus Zusammenarbeit Freundschaft werden ließ. Besonders hervorheben möchte ich dabei Lisa Büker, Susan Kiesewetter, Anna Endrikat, Mathias Fritz, Martin Leimbach und Steffen Link.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden und vor allem meinen Korrekturlesern, die mich mit ehrlicher Kritik und ermutigenden Worten unterstützt haben.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mir ausnahmslos immer, bis hin zum heutigen Tag, ihre volle Unterstützung, ermutigenden Worte und stets ein offenes Ohr schenkte.

Publikationsliste

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Veröffentlichungen und Konferenzvorträge publiziert bzw. gehalten, auf denen die vorliegende Arbeit aufgebaut ist.

Publikationen (mit Peer-Review)

- *Böttcher, R.; Valitova, A.; Ispas, A.; Bund, A.*
Electrodeposition of aluminium from ionic liquids on high strength steel.
Trans. Inst. Met. Finish. **2019**, 97 (2), S. 82–88. DOI: 10.1080/00202967.2019.1573941.
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids.
Electrochem. Commun. **2020**, 115, S. 106720. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106720.
- *Böttcher, R.; Mai, S.; Ispas, A.; Bund, A.*
Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids – Kinetics of charge-transfer and the rate-determining step.
J. Electrochem. Soc. **2020**, 167 (10), S. 102516. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9c84.
- *Böttcher, R.; Mai, S.; Ispas, A.; Bund, A.*
Comment and Corrigendum on 'Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids – Kinetics of charge-transfer and the rate-determining step.' [J. Electrochem. Soc., 167, 102516 (2020)]
J. Electrochem. Soc. **2020**, 167 (14), S. 148501. DOI: 10.1149/1945-7111/abc030.
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Determination of transport parameters in [EMIm]Cl-based ionic liquids – Diffusion and electrical conductivity.
Electrochim. Acta **2021**, 366, S. 137370. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137370.

- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Deposition of binary aluminum alloys from [EMIm]Cl–based ionic liquids for cathodic corrosion protection.
J. Electrochem. Soc. **2021** (In Vorbereitung).
- *Böttcher, R.; Mai, S.; Borisenko, N.; Ispas, A.; Bund, A.; Endres, F.*
A Raman study on the speciation of different metal ions in an AlCl₃–based ionic liquid.
J. Phys. Chem. B **2021** (In Vorbereitung).

Weitere Publikationen

- *Böttcher, R.*
Abscheidung von Aluminium und Aluminiumlegierungen aus ionischen Flüssigkeiten.
ZVOREport **2017** (2), S. 53.
- *Endrikat, A.; Böttcher, R.; Engemann, T.; Ispas, A.; Peipmann, R.; Bund, A.*
Abscheidung unedler Metalle aus ionischen Flüssigkeiten für den Korrosionsschutz.
Galvanotechnik **2017**, 108 (11), S. 2179–2188.
- *Böttcher, R.*
Technische Aspekte zum Umgang mit ionischen Flüssigkeiten zur elektrochemischen Metallisierung.
ZVOREport **2019**, 1, S. 45.
- *Böttcher, R.; Endrikat, A.; Engemann, T.; Fritz, M.; Gruia, V.-T.; Hesamedini, S.; Ispas, A.; Leimbach, M.; Schmidt, U.; Sottor, R.; Bund, A.*
Elektrochemische Oberflächentechnik.
diALOG **2019**, 3, S. 16–21.
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Elektrochemische Abscheidung von Aluminium und Aluminiumlegierungen aus ionischen Flüssigkeiten.
WoMag **2019**, 9, S. 25–27.

-
- *Böttcher, R.; Endrikat, A.; Engemann, T.; Link, S.; Bund, A.*
Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten.
ZVO Jahresbericht **2020**, S. 41–42.

Konferenzbeiträge

- *Engemann, T.; Endrikat, A.; Böttcher, R.; Ispas, A.; Peipmann, R.; Bund, A.*
Electrochemical deposition of reactive metals and their alloys from ionic liquids. Ionic Liquids as Media for Electrochemical Synthesis.
68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Providence, RI, 28.08.2017. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Fritz, M.; Ispas, A.; Bund, A. (2017):*
Anodizing of steel plated with aluminum.
26th AAC Anodizing Conference and Expo. Denver, CO, 19–20.09.2017. (Poster)
- *Ispas, A.; Schlag, L.; Böttcher, R.; Jacobs, H. O.; Bund, A.*
Electrodeposition of aluminum and aluminum-ruthenium films in ionic liquids.
232nd ECS Meeting. National Harbor, MD, 02.10.2017. (Vortrag)
- *Bund, A.; Ispas, A.; Böttcher, R.; Valitova, A.*
Electrodeposition of aluminum alloys from ionic liquids.
32nd International Conference on Surface Modification Technologies (SMT32). San Sebastian, Spain, 28.06.2018. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Galvanische Aluminiumlegierungen für den Korrosionsschutz.
ZVO Oberflächentage. Leipzig, 21.09.2018. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Corrosion behavior of aluminum alloys deposited from ionic liquids.
Corrosion Protection. 232th ECS Meeting. Cancun, MEX, 03.10.2018. (Vortrag)

- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Galvanische Aluminiumlegierungen für den kathodischen Korrosionsschutz von hochfesten Stählen.
ZVO Oberflächentage. Berlin, 13.09.2019. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Investigation of the electrochemical Kinetics of Aluminum Deposition from Ionic Liquids.
236th ECS Meeting. Atlanta, GA, 14.10.2019. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Technical Aspects of the Use of Room Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids.
236th ECS Meeting. Atlanta, GA, 14.10.2019. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Mai, S.; Bund, A.*
Using Raman Spectroscopy and Density Functional Theory to unravel Speciation in Chloroaluminate Ionic Liquids.
236th ECS Meeting. Atlanta, GA, 14.10.2019. (Vortrag)
- *Ispas, A.; Schlag, L.; Eggert, L.; Böttcher, R.; Bund, A.; Jacobs, H. O.*
Electrodeposition of Aluminium–Nickel Films in 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl) Amide.
236th ECS Meeting. Atlanta, GA, 14.10.2019. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Mai, S.; Ispas, A.; Bund, A.*
Investigation of the Electrochemical Kinetics of Aluminum Deposition from Ionic Liquids.
238th ECS Meeting. Honolulu, HI, 07.10.2020. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Ispas, A.; Bund, A.*
Cathodic Corrosion Protection of Steel with Electroplated Aluminum Alloys.
238th ECS Meeting. Honolulu, HI, 08.10.2020. (Vortrag)

Publikationen und Konferenzbeiträge, die nicht im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen

- *Böttcher, R.*
Untersuchungen von Dickschichtsystemen mittels Ultraschall (Impuls-Echo-Verfahren) im Wasserbad und Signalverarbeitung mit der Fourieranalyse.
DGZfP-Jahrestagung **2014**. Potsdam, 26.05.2014. (Vortrag)
- *Böttcher, R.; Spieß, L.*
Bestimmung von Werkstoffkennwerten mit Ultraschallverfahren – ist der 'Goldbarren' echt? (Poster)
DGZfP-Jahrestagung **2014**. Potsdam, 26.–28.05.2014. (Poster)
- *Böttcher, R.*
Untersuchungen von Dickschichtsystemen mittels Ultraschall (Impuls-Echo-Verfahren) im Wasserbad und Signalverarbeitung mit der Fourieranalyse.
ZfP-Zeitung **2015**, 143 (Februar), S. 44–48.
- *Spieß, L.; Böttcher, R.; Stürzel, T.; Teichert, G.*
Bestimmung von Werkstoffkennwerten mit Ultraschallverfahren – Anwendungen auf weitere Werkstoffgruppen.
DACH-Jahrestagung **2015**. Salzburg, 11.–13.05.2015. (Poster)
- *Spieß, L.; Teichert, G.; Böttcher, R.; Kups, T.; Schaaf, P.*
Only the combination of different NDT methods of material characterization is the key to success.
19th World Conference on Non-Destructive Testing, München, 16.06.2016. (Vortrag)
- *Günschmann, S.; Spieß, L.; Schiermeyer, S.; Teichert, G.; Böttcher, R.; Franz, A.; Trautvetter, T.; Fischer, M.*
Metalloxide für Sensoren – SADMox-Safesens.
3. Fachsymposium HybridSensorNet e.V., Karlsruhe, 01.07.2016. (Vortrag)

- *Böttcher, R.*
Bestimmung von Presskräften mittels Ultraschall (Impuls–Echo–Verfahren).
ZfP–Zeitung **2017**, 153 (Februar), S. 44–48.
- *Ispas, A.; Schlag, L.; Böttcher, R.; Jacobs, H. O.; Bund, A.*
Pulse electrodeposition of refractory metals in ionic liquids.
232nd ECS Meeting. National Harbor, MD, 02.10.2017. (Vortrag)
- *Predanocy, M.; Hotovy, I.; Mikolasek, M.; Böttcher, R.; Spieß, L.*
NiO gas sensing element prepared on needle–shaped silicon substrate.
J. Phys. Conf. Ser. **2019**, 1319 (2), S. 012014. DOI: 10.1088/1742-6596/1319/1/012014.
- *Büker, L.; Dickbreder, R.; Böttcher, R.; Sadowski, S.; Bund, A.*
Investigation of the reaction kinetics of chromium(III) ions with carboxylic acids in aqueous solutions and the associated effects on chromium deposition.
J. Electrochem. Soc. **2020**, 167 (16), S. 162509. DOI: 10.1149/1945-7111/abd1f4.
- *Büker, L.; Böttcher, R.; Leimbach, M.; Hahne, T.; Dickbreder, R.; Bund, A.*
Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings.
Electrochim. Acta **2021** (Eingereicht).

Betreute Studienarbeiten

- *Matthes, Sebastian*
Ultraschallmessungen – Einfluss von Kristallrichtung, Gefüge und Bauteilungängen auf mechanische Werkstoffkennwerte.
Bachelorarbeit, **2017**, Technische Universität Ilmenau.
- *Otto, Lisa-Marie*
Werkstoffanalytische Untersuchungen verschiedener MOX-Sensoroberflächen.
Bachelorarbeit, **2017**, Technische Universität Ilmenau.
- *Trautvetter, Tom*
Elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen an MOX-Schichten für die Gassensorik.
Masterarbeit, **2017**, Technische Universität Ilmenau.
- *Groß, Philipp*
Design and prototyping of a 3-D positioner for ultrasonic non-destructive testing.
Masterarbeit, **2017**, Technische Universität Ilmenau.
- *Souidi, Yussuf*
Stability of different materials for current collectors in Vanadium redox flow batteries.
Fortgeschrittenenpraktikum, **2019**, Technische Universität Ilmenau.
- *Valitova, Alina*
Untersuchungen zur elektrochemischen Vorbehandlung von Stahl mittels anodischer Polarisation in ionischen Flüssigkeiten.
Projektarbeit, **2019**, Technische Universität Ilmenau.
- *Najafi, Mohammadshahabaldin*
Charakterisierung des Einflusses organischer Verbindungen beim Anodisieren der Aluminiumlegierung EN AW 7075.
Projektarbeit, **2021**, Technische Universität Ilmenau.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- Herr Sebastian Mai, DFT-Berechnungen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)