

Elektrochemische Abscheidung nanokristalliner Metalle und Legierungen aus ionischen Flüssigkeiten

Frank Endres,* Mirko Bukowski, Rolf Hempelmann* und Harald Natter

Definitionsgemäß sind ionische Flüssigkeiten geschmolzene Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100°C. Im Allgemeinen bestehen sie aus organischen Kationen, z. B. substituierten Imidazolium- oder Tetraalkylammonium-Ionen, und aus anorganischen oder organischen Anionen wie AlCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. Flüssigkeiten, die aus substituierten Imidazolium-Ionen und Anionen letzteren Typs bestehen, zeichnen sich durch außerordentlich hohe chemische und thermische Stabilität sowie breite elektrochemische Fenster aus. Des Weiteren haben sie sehr niedrige Dampfdrücke, selbst bei Temperaturen von 300°C und darüber. Diese Eigenschaften haben zu einem großen Interesse der Technischen und Organischen Chemie^[1] an ionischen Flüssigkeiten geführt, insbesondere im Hinblick auf eine „Grüne Chemie“.^[2] Mittlerweile wurde in der Literatur über eine Vielzahl von Systemen berichtet,^[3] und der allgemeine Trend geht heute zur Herstellung von hydrophoben ionischen Flüssigkeiten, die an Luft gehandhabt werden können.

Für elektrochemische Zwecke sind ionische Flüssigkeiten wegen ihrer breiten elektrochemischen Fenster interessant, die je nach Substrat Werte von mehr als 6 Volt erreichen können.^[3] Daher ermöglichen sie einen Zugang zu Elementen und Verbindungen, insbesondere zu weniger edlen nanokristallinen Materialien, die aus wässrigen oder organischen Lösungsmitteln nicht abgeschieden werden können. Beispielsweise hat 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat auf Au(111) ein elektrochemisches Fenster von etwas mehr als 4 Volt, was den Wert von Wasser um das mehr als dreifache übersteigt. Jüngsten Studien zufolge können mit dieser Flüssigkeit der Halbleiter Germanium in intrinsischer Form abgeschieden und, abhängig von der Badzusammensetzung und den elektrochemischen Parametern, Ge(111)-Doppelschichten oder stabile Ge-Nanokristalle erhalten werden.^[4,5] Ionische Flüssigkeiten, die auf AlCl_3 und organischen Halogeniden wie substituierten Imidazolium-Ionen basieren – und die in den hier vorgestellten Studien ver-

wendet wurden –, eignen sich ideal für die elektrochemische Abscheidung von Aluminium und seinen Legierungen. Einen aktuellen Überblick über die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Halbleitern aus ionischen Flüssigkeiten gibt Lit. [6].

Nanoskalierte Halbleiter und Metalle sind von großem Interesse für die Nanotechnologie. Die Bandlücke von nanoskalierten Halbleitern ist eine Funktion des Partikel-durchmessers, und normalerweise nimmt die Bandlücke zu, wenn die Partikelgröße abnimmt.^[7] Auch die Härte von nanokristallinen Metallen nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu, was damit erklärt wird, dass sich ein sehr hoher Anteil der Atome in den Grenzflächen befindet; ferner wurde gefunden, dass nanokristalline Metalle häufig eine verbesserte Korrosionsresistenz aufweisen.^[8] Als ein Beispiel sei nanokristallines Nickel erwähnt,^[9] aber auch die Herstellung von Au-, Cu-, Ag- und Fe-Nanomaterialien mit elektrochemischen Methoden wurde beschrieben. Mit der Möglichkeit, die Härte eines Materials durch Variieren der Korngröße einzustellen, ergibt sich eine Reihe von Perspektiven für technische Anwendungen: So wird nanokristallines Nickel als Beschichtung eingesetzt, mit der die Härte und Festigkeit von Stahl erreicht und zugleich Korrosionsprobleme umgangen werden; nanokristallines Co kann das weit- aus teurere Titan ersetzen.

Elektrochemische Methoden sind deshalb so wertvoll zur Herstellung nanokristalliner Materialien, weil die Korngröße durch Veränderung der elektrochemischen Parameter wie Überspannung, Stromdichte, Pulsparameter, Badzusammensetzung und Temperatur leicht eingestellt werden kann.^[10] Maßgeschneiderte Materialien sind daher im Prinzip durch einfache elektrochemische Verfahren zugänglich. Detaillierte Untersuchungen hierzu wurden bislang ausschließlich in wässrigen Medien ausgeführt; in diesem Fall müssen sich die Studien auf Elemente beschränken, die edler sind als Wasserstoff. Hier stellen wir eine neuartige Prozedur vor, mit der nanokristalline Metalle und Legierungen in der Volumenphase aus ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch abgeschieden werden. Dabei wird erstmals über die nanokristalline Abscheidung von Al, Fe und einer Al-Mn-Legierung sowie über nanokristallines Pd berichtet. Nanokristalline Edelmetalle sind wegen ihres großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses für katalytische Anwendungen, z. B. in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, von Bedeutung.

Abbildung 1 zeigt Röntgendiffraktogramme von mikro- und nanokristallinem Al. Die mikrokristalline Probe wurde elektrochemisch in einer Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit auf der Basis von AlCl_3 und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid ($[\text{EMIM}]^+\text{Cl}^-$) unter galvanostatischen Bedingungen (55 Mol-% AlCl_3 , $I = 54 \text{ mA cm}^{-2}$, auf glasartigem Kohlenstoff) hergestellt. Das nanokristalline Al wurde unter ähnlichen Bedingungen (55 Mol-% AlCl_3 , $I = 16.67 \text{ mA cm}^{-2}$, auf glasartigem Kohlenstoff), aber mit Nicotinsäure als organische Additiv erzeugt.^[11] Ohne dieses Additiv wurden weder mit gepulster noch mit galvanostatischer oder potentiostatischer Abscheidung Korngrößen unter 100 nm erreicht. Augenscheinlich sind die Halbwertsbreiten der Peaks der nanokristallinen Probe weitaus breiter als die der mikrokristallinen. Mithilfe der Scherrer-Gleichung kann aus der Peak-Breite der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt

[*] Prof. Dr. F. Endres
FB Physik, Metallurgie und Werkstoffwissenschaften
Technische Universität Clausthal
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)
Fax: (+49) 5323-72-2460
E-mail: frank.endres@tu-clausthal.de
Prof. Dr. R. Hempelmann, Dipl.-Chem. M. Bukowski, Dr. H. Natter
FR 8.13 Physikalische Chemie
Universität des Saarlandes
66123 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-4759
E-mail: r.hempelmann@mx.uni-saarland.de

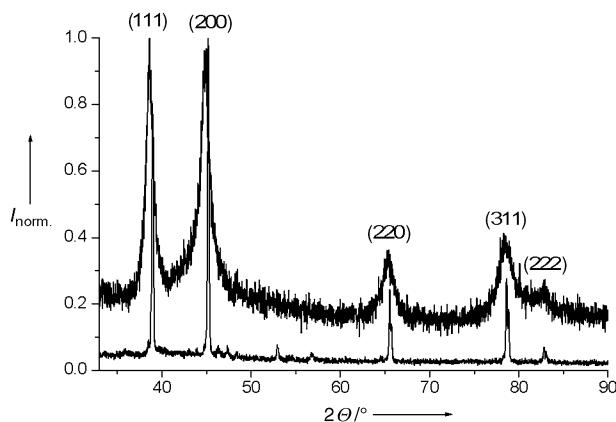


Abbildung 1. Obere Kurve: Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem Al mit einer Korngröße von 12 ± 1 nm, hergestellt aus $\text{AlCl}_3/\text{[BMIm]}^+\text{Cl}^-$ (55:45 Mol-%); untere Kurve: mikrokristalline Referenzprobe.

werden.^[12] Für die vorliegende Probe ergibt sich damit eine mittlere Korngröße von 14.0 ± 0.3 nm.

Während mit der Scherrer-Analyse lediglich mittlere Korngrößen zugänglich sind, ermöglicht die Warren-Averbach-Analyse, bei der die gesamte Peak-Form ausgewertet wird, die Bestimmung der logarithmischen Normalverteilung.^[13,14] In der Literatur wurde gezeigt, dass eine logarithmische Normalverteilung die Größenverteilung von Emulsionen,^[15] Staubpartikeln,^[16] Solen^[17] und nanokristallinen Metallen wie Pd^[18] sehr gut beschreibt. Aus diesem Grund haben wir auch für unsere Proben eine logarithmische Normalverteilung der Partikelgröße angenommen und eine Warren-Averbach-Analyse der harmonischen (111)- und (222)-Reflexe ausgeführt. Für die nanokristalline Al-Probe erhalten wir eine volumengemittelte Korngröße von 12 ± 1 nm. Die zugehörige logarithmische Normalverteilung ist in Abbildung 2 gezeigt, zusammen mit einem Histogramm

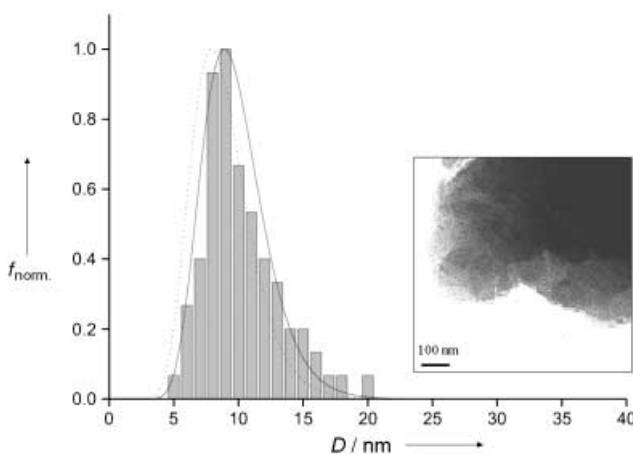


Abbildung 2. Normierte Größenverteilungen f von Nano-Al (12 ± 1 nm), erhalten aus dem TEM-Bild (Einschub), mit Angleich einer logarithmischen Normalverteilung an diese TEM-Daten (durchgezogene Kurve, $\sigma=1.3$, $\mu=9.5$) und Verteilungsfunktion aus der Warren-Averbach-Analyse (gestrichelt, $\sigma=1.3$, $\mu=8.5$).

der aus TEM-Bildern (TEM = Transmissionselektronenmikroskopie) bestimmten Kristallitgrößen (ermittelt aus 400 Nanopartikeln) und dem Angleich einer logarithmischen Normalverteilung an die TEM-Daten. Die mittleren Korngrößen liegen zwischen 5 und 20 nm, die meisten bei 8 bis 10 nm. Es ist nicht überraschend, dass es eine leichte Abweichung zwischen den XRD-Daten (Warren-Averbach-Analyse) und dem TEM-Bild (Einschub in Abbildung 2) gibt. Bei fcc-Metallen (wie Pd oder Al) liefert TEM generell größere Partikel, weil in der fcc-Struktur leicht Stapelfehler in der (111)-Richtung auftreten. Die Stapelfehler stören die Kohärenz der Gitterebenen, was sich unmittelbar auf das Röntgendiffraktogramm auswirkt.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass eine einfache elektrochemische Abscheidung unter galvanostatischen Bedingungen Materialien mit Korngrößen unter 10 nm liefert. Weiteren Untersuchungen zufolge können durch Variieren der Badzusammensetzung und elektrochemischen Parameter Volumenphasen aus eng verteilten Nanokristalliten mit durchschnittlichen Korngrößen von 10 bis 100 nm abgeschieden werden.^[19] Im Allgemeinen werden bei niedrigeren Stromdichten und geringeren Überspannungen größere Partikel erwartet, was qualitativ mit der elektrochemischen Variante der Kelvin-Gleichung erklärt werden kann.^[20] Nach ersten Ergebnissen ist das nanokristalline Aluminium um etwa 50 bis 150 % härter als das mikrokristalline.

Aus ionischen Flüssigkeiten auf der Basis von AlCl_3 können auch Aluminium-Legierungen abgeschieden werden.^[6] Von besonderem Interesse sind elektrochemisch hergestellte Al-Mn-Legierungen,^[21] die in der Automobilindustrie zu Leichtbauzwecken eingesetzt werden. Unser Ziel war es, nanokristalline Al_xMn_y -Legierungen elektrochemisch herzustellen. Eine Lewis-saure ionische Flüssigkeit (wie oben beschrieben) wurde dazu mit MnCl_2 (3.2 mmol L⁻¹) und 2 Gew.-% Nicotinsäure versetzt. Die Abscheidung erfolgte galvanostatisch bei einer Stromdichte von $I=0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ auf glasartigem Kohlenstoff. Abbildung 3 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer typischen Abscheidung, das von Bragg-Reflexen einer Al-Mn-Legierung dominiert wird (Al-Mn

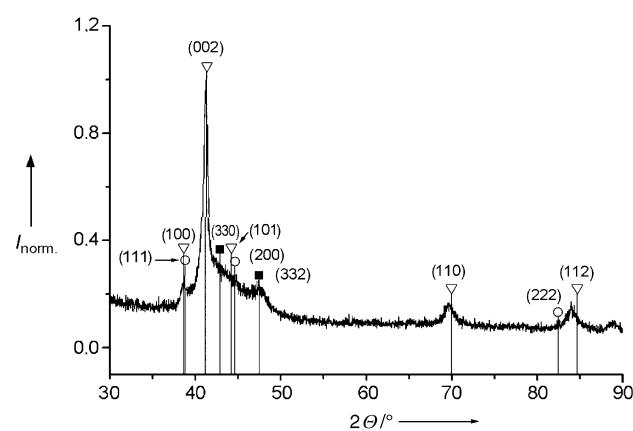


Abbildung 3. Röntgendiffraktogramm einer elektrochemisch hergestellten Probe mit einer mittleren Korngröße von 26 ± 1 nm, die im Wesentlichen aus der nanokristallinen Legierung Al-Mn besteht. Dreiecke: Al-Mn, Kreise: Al, Quadrate: Mn.

1:1^[22]); bei einigen Proben fanden wir auch schwache Signale von Al und Mn. Demzufolge wurde ein Material erhalten, das im Wesentlichen aus der Al-Mn-Legierung und zu geringen Anteilen (maximal 5 %) aus Al und Mn besteht. Weitere Strukturstudien zu diesen Codepositen sind gegenwärtig im Gange. Die durchschnittliche Korngröße von 26 ± 1 nm wurde durch Scherrer-Analyse der Al-Mn-Bragg-Reflexe ermittelt.

Nanokristallines Eisen wurde ebenfalls durch galvanostatische Abscheidung (5 mA cm^{-2}) aus einer Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit bestehend aus $[\text{BMIm}]^+\text{Cl}^-$ und AlCl_3 (63 Mol-% AlCl_3 , 4.3 mmol L^{-1} wasserfreies FeCl_3 , 2 Gew.-% Nicotinsäure) hergestellt. Gemäß einer Scherrer-Analyse beträgt die mittlere Korngröße 64 ± 1 nm. Bei höheren Überspannungen werden Fe-Al-Codeposite erhalten.

Nanokristallines Palladium schließlich wurde aus einer Lewis-basischen ionischen Flüssigkeit (44 Mol-% AlCl_3 , 56 Mol-% $[\text{BMIm}]^+\text{Cl}^-$, 2 Gew.-% Nicotinsäure) unter Erhitzen auf 100°C bei einer Stromdichte von $I = 0.66 \text{ mA cm}^{-2}$ abgeschieden. Als Gegenelektrode wurde Pd und als Arbeitselektrode ein 1 mm dickes mikrokristallines Kupferblech verwendet. Unter diesen Bedingungen erhielten wir eine durchschnittliche Korngröße der Pd-Nanokristallite von 13 ± 1 nm. Als ein Vorteil gegenüber wässrigen Medien tritt bei ionischen Flüssigkeiten keine Wasserstoffentwicklung ein. Aus wässrigen Lösungen werden üblicherweise poröse und brüchige Deposite infolge der Adsorption von Wasserstoff erhalten. Defektfreie nanokristalline Pd-Folien wären von großem Interesse für Pd-Diffusionsmembranen und für die Wasserstoffreinigung.

Wir haben hier erstmals gezeigt, dass nanokristalline Metalle und Legierungen mit elektrochemischen Methoden aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen werden können. Dank ihrer breiten elektrochemischen Fenster können Elemente abgeschieden werden, die aus wässrigen oder organischen Lösungsmitteln nicht zugänglich sind. Die Korngrößen können durch Variieren der Badzusammensetzung und der elektrochemischen Parameter eingestellt werden. Kompakte Proben mit mittleren Korngrößen von 10 nm sind durch einfache elektrochemische Abscheidung zugänglich. Von besonderem Interesse für die Materialforschung sind Studien zur Härte und Korrosionsresistenz solcher nanokristalliner Proben.

Experimentelles

Die nanokristallinen Proben wurden in einer Handschuhbox unter Stickstoff (H_2O und $\text{O}_2 < 2$ ppm) abgeschieden. Die organischen Salze ($[\text{EMIm}]^+\text{Cl}^-$ oder $[\text{BMIm}]^+\text{Cl}^-$) wurden mehrere Tage unter Vakuum bei 50°C getrocknet. Nach Mischen der organischen Komponente mit AlCl_3 (Fluka, puriss p.a.) wurde die ionische Flüssigkeit unter Vakuum und unter Rühren mehrere Stunden auf 50°C erwärmt, um entstandenes HCl zu entfernen. Die Elektroden wurden in die Lösung getaucht und fixiert. Als Arbeitselektroden wurden glasartiger Kohlenstoff, Kupfer oder Aluminium verwendet.

Zur Herstellung der Legierungen wurden die entsprechenden Metallhalogenide zugegeben. Die Abscheidungen wurden unter galvanostatischen Bedingungen mit Stromdichten zwischen 0.25 und 54 mA cm^{-2} ausgeführt. Wie im Text angegeben, wurde in einigen Fällen Nicotinsäure zugesetzt. Mit Ausnahme der Pd-Abscheidung

(80 – 150°C) wurden alle Experimente bei Raumtemperatur ausgeführt. Die Dicke der Deposite betrug üblicherweise zwischen 0.1 und 1 mm.

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Siemens-D500-Diffraktometer aufgenommen und die Warren-Averbach-Analysen mit einem selbst entwickelten Computerprogramm ausgeführt.^[14]

Eingegangen am 9. Januar 2003,
veränderte Fassung am 30. April 2003 [Z50912]

Stichwörter: Aluminium · Elektrochemische Abscheidung · Ionische Flüssigkeiten · Metalle · Nanotechnologie

- [1] a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3927–3945, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773–3789; b) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [3] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221–227.
- [4] F. Endres, C. Schrotte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5517–5520.
- [5] F. Endres, Sh. Zein El Abedin, *Chem. Commun.* **2002**, 892–893.
- [6] F. Endres, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 144–154.
- [7] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- [8] a) D. G. Morris, *Mater. Sci. Forum* **1998**, *269*–*272*, 11–13; b) D. G. Morris in *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*, Trans Tech, Aedermannsdorf, Schweiz, **1998**.
- [9] C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, *Nanostruct. Mater.* **1995**, *5*, 513–523.
- [10] *Theory and Practice of Pulse Plating* (Hrsg.: J.-C. Puppe, F. Leaman), American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, **1986**.
- [11] M. Bukowski, F. Endres, R. Hempelmann, H. Natter, *Ger. Offen.* **2002**, DE 10108893.0.
- [12] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98–100.
- [13] C. E. Krill, R. Birringer, *Phil. Mag. A* **1998**, *77*, 621–640.
- [14] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C. E. Krill, A. Fitch, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2467–2476.
- [15] F. Grum, D. J. Paine, J. L. Simonds, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, *61*, 70–78.
- [16] P. Drinker, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **1925**, *7*, 305–311.
- [17] E. J. Meehan, W. H. Beattie, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1006–1016.
- [18] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 2200–2219.
- [19] M. Bukowski, F. Endres, R. Hempelmann, H. Natter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [21] J. C. Li, S. H. Nan, Q. Jiang, *Surf. Coat. Technol.* **1998**, *106*, 135–139.
- [22] a) H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, *13*, 1444–1451; b) JCPDS-Nr. 11-0416.