



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 084 816 B2**

⑫

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
30.10.91 Patentblatt 91/44

⑤① Int. Cl.⁵ : **C25D 3/44**

②① Anmeldenummer : **83100245.6**

②② Anmeldetag : **13.01.83**

⑤④ **Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium.**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

③① Priorität : **25.01.82 DE 3202265**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
03.08.83 Patentblatt 83/31

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :
04.06.86 Patentblatt 86/23

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch :
30.10.91 Patentblatt 91/44

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-B- 1 047 450
DE-B- 1 146 258
US-A- 4 101 386

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
Dissertation H. Lehmkuhl, 1954, Rheinische Westfälische Technische Hochschule Aachen
K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, Liebigs Annalen Chemie, 629 (1960), 33-49
W. Machu, Moderne Galvanotechnik, Verlag Chemie, Weinheim 1954, 198
C. Wagner, J. electrochem. Soc. 98 (1951), 116-128
H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer Verlag, Berlin, 1954, 316
W.H. Haring, W. Blum, Trans. Amer. electrochem. Soc. 44, (1923), 313
H. Lehmkuhl, K. Ziegler, Houben-Weyl-Müller"Methoden der organischen Chemie, Bd XIII/4, Thieme Verlag, Stuttgart 1970

⑦③ Patentinhaber : **SIEMENS**
AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 München 2 (DE)

⑦② Erfinder : **Birkle, Siegfried, Dr.**
Veit-Stoss-Strasse 46
W-8552 Höchstädt/A. (DE)
Erfinder : **Stöger, Klaus**
Benekestrasse 40
W-8500 Nürnberg (DE)

EP 0 084 816 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen metallorganischen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium sowie die Verwendung dieses Elektrolyten.

5 Zur galvanischen Abscheidung von Aluminium können metallorganische Elektrolyte, d.h. aluminiumorganische Komplexverbindungen (DE-PS 1 047 450 und dissertation H.Letruckiche, TH Hachen, 1954), verwendet werden. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben, die für das galvanische Aluminieren in Frage kommen können, beispielsweise Onium- und Alkalikomplexverbindungen. In der Praxis wird bisher aber ausschliesslich das als optimal beschriebene Komplexsalz $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eingesetzt ("Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie", Bd. 283, 1956, S. 414 bis 424).

Galvanisierbäder mit $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Elektrolytsalz haben für eine technisch breite und wirtschaftliche Anwendung jedoch einen entscheidenden Nachteil: die Streufähigkeit ist zu gering. Sie ist vergleichbar mit derjenigen von wässrigen Chrombädern ("Galvanotechnik", Bd. 73, 1982, S. 2 bis 8). Aufgrund der geringen Streufähigkeit beim galvanischen Aluminieren können deshalb stark profilierte Teile als Gestellware, dort wo die Geometrie der Teile es gestattet, nur unter Verwendung von Hilfsanoden beschichtet werden. Dies ist aber ein technisch sehr aufwendiges und damit teures Verfahren. Aufgrund der geringen Streufähigkeit hat auch das Trommelaluminieren von Kleinteilen keine praktische Bedeutung erlangen können, da die aluminieren Teile zu grosse Schichtdickenschwankungen aufweisen bzw. an kritischen Stellen überhaupt nicht beschichtet sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen metallorganischen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium anzugeben, der eine hohe Streufähigkeit, aber auch eine hohe Leitfähigkeit und eine gute Löslichkeit aufweist und kommerziell leicht zugänglich ist.

Dies wird erfindungsgemäss durch einen Elektrolyt erreicht, der folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

- 25 Me = K, Rb oder Cs;
 R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit $x = 1$ und 3 bis 8,
 wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;
 m = 1,3 bis 2,4 und $n = 0,2$ bis 0,5.

In der vorstehenden Formel (1) bedeutet « Me » Metall, « Et » steht für einen Äthylrest, d.h. für C_2H_5 ; im übrigen können auch verschiedene Metalle nebeneinander vorliegen.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Elektrolyten sind Gegenstand von Unteransprüchen, wobei ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung besonders bevorzugt wird:



dabei gilt folgendes:

- 35 $m' = 1,8$ bis 2,2 (insbesondere 2,0),
 $n' = 0,2$ bis 0,5 (insbesondere 0,4) und
 $\text{R}' = \text{CH}_3$ oder C_4H_9 , wobei die Reste R' n- oder iso-Butylreste sein können.

Der erfindungsgemässe aluminiumorganische Elektrolyt gemäss Formel (1) erweist sich in galvanotechnischer Hinsicht als überaus fortschrittlich, d.h. er erfüllt die Forderungen, die an Elektrolyte für ein technisch breit anwendbares und wirtschaftliches Aluminierverfahren gestellt werden, in weit höherem Masse als dies bislangmöglich war. Der erfindungsgemässe Elektrolyt weist nämlich eine hohe Streufähigkeit bei gleichzeitig für ein wirtschaftliches Aluminieren erforderlicher elektrischer Leitfähigkeit und Löslichkeit sowie eine gute kommerzielle Zugänglichkeit auf. Er vereinigt in sich erstmals die galvanotechnisch relevanten Elektrolyteigenschaften. Ein weiterer Vorteil ist ferner auch, dass dieser Elektrolyt im Vergleich zu $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine wesentlich geringere Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit besitzt.

Der erfindungsgemässe Elektrolyt beruht auf Erkenntnissen, welche bezüglich der Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung aluminiumorganischer Komplexverbindungen einerseits und den galvanotechnischen Erfordernissen, wie Streufähigkeit, Leitfähigkeit und Löslichkeit (in bei Raumtemperatur flüssigen, niederviskosen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit geringer Wasseraufnahme), andererseits gewonnen wurden. Diese Zusammenhänge waren bislang nicht bekannt.

Es hat sich nun gezeigt, dass für die Streufähigkeit das Metallion entscheidend ist, wohingegen die Leitfähigkeit sowohl vom Metallion als auch vom Halogenion und von der Länge der Alkylreste beeinflusst wird. Für die Löslichkeit wiederum erweisen sich die Alkylreste und das Metallion als besonders relevant.

Im einzelnen gilt folgendes. Streufähigkeit, Leitfähigkeit und technische Handhabbarkeit des Elektrolyten werden mit steigendem Ionenradius des Alkalimetalls verbessert, während sich beim Halogenion ein gegenläufiger Effekt ergibt. Für eine hohe Leitfähigkeit sollen die Alkylreste wenig raumerfüllend und kurzketig sein. Zur Erzielung einer guten Löslichkeit eignen sich kleine Metallionen besser als grosse.

Mit dem erfindungsgemässen Elektrolyt wurde erstmals ein technisch brauchbares Produkt geschaffen.

Dies gilt insbesondere auch für die technische Handhabbarkeit, d.h. dieser Elektrolyt ist bei Raumtemperatur löslich und kann im galvanotechnisch interessanten Elektrolytkonzentrationsbereich in einfacher Weise transportiert werden.

Der erfindungsgemässe Elektrolyt ist - im galvanotechnisch interessanten Arbeitsbereich - hinsichtlich der Streufähigkeit mit Cadmielektrolyten vergleichbar. Damit ergibt sich erstmals die Möglichkeit, die gleiche Produktpalette wie beim Cadmieren zu aluminieren. Dadurch ist die galvanotechnische Voraussetzung geschaffen, um Cadmium als Korrosionsschutzüberzug durch Aluminium zu ersetzen.

Der erfindungsgemässe Elektrolyt wird vorzugsweise in Form einer Lösung eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen insbesondere bei Raumtemperatur flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, vorteilhaft in folgender Zusammensetzung: 1 Mol Elektrolytsalz pro 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol, Lösungsmittel.

Anhand von Beispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

1. Herstellung des Elektrolyten

In einen Witt'schen Rührtopf (Fassungsvermögen: 3 l), der mit einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Inertgasüberleitungssystem versehen ist und eine Leitfähigkeitszelle aufweist, werden ca. 1140 ml Toluol gegeben und darin 183,5 g Kaliumfluorid aufgeschlämmt. Dieser Aufschlämmung werden unter Rühren nach und nach 577 g Aluminiumtriäthyl und 250 g Aluminiumtriisobutyl zugesetzt. Dabei bildet sich, unter Ansteigen der spezifischen Leitfähigkeit und unter Erwärmung, der Elektrolyt KF · [1,6 Al(C₂H₅)₃ · 0,4 Al(iC₄H₉)₃] · 3,4 mol Toluol als klare farblose Flüssigkeit. Nach beendeter Umsetzung weist diese Elektrolytzusammensetzung - bei 100°C - eine spezifische Leitfähigkeit von 2,25 · 10⁻² S · cm⁻¹ auf.

Nach derselben Methode können auch Elektrolyte mit anderer Zusammensetzung hergestellt werden. Ebenso lassen sich auf diese Weise prinzipiell auch die lösungsmittelfreien Elektrolyte herstellen. Hierzu ist es allerdings erforderlich, die Reaktion oberhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Elektrolyten durchzuführen.

In der nachfolgenden Tabelle ist die elektrische Leitfähigkeit (in 10⁻² S · cm⁻¹) bei 100°C für mehrere Elektrolyte der allgemeinen Form KF · [(2-n) AlEt₃ · n AlR₃] · 3,4 mol Toluol angegeben.

AlR ₃	n				
	0,2	0,3	0,4	0,5	
Al(n-C ₄ H ₉) ₃	2,4	2,25	2,0	1,95	
Al(i-C ₄ H ₉) ₃	2,6	2,4	2,25	2,1	
Al(i-C ₄ H ₉) ₂ H	2,0	1,7	1,5	1,25	
Al(n-C ₈ H ₁₇) ₃	2,05	1,6	1,5	1,05	
Al(CH ₃) ₃	2,7	2,7	2,8	2,6	

2. Galvanisierungsversuche

Anhand von Galvanisierungsversuchen soll die gute Streufähigkeit des erfindungsgemässen Elektrolyten aufgezeigt werden. Zur Durchführung der Galvanisierungsversuche diente eine Galvanisierzelle in Form eines rechteckigen Glasgefässes (20 cm x 8 cm x 20 cm), an dessen Stirnseiten je ein Al-Anodenblech angebracht war. Da die Aluminiumelektrolyte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurde die Galvanisierzelle mit einem speziellen Deckel versehen, der mehrere Öffnungen aufweist: für ein Thermometer, für eine Leitfähigkeitszelle, für ein Gasüberleitungsrohr (zum Fluten der Zelle mit Stickstoff), für zwei Rührer (diagonal gegenüberstehend in den Ecken der Zelle vor den Anoden befindlich) und zum Chargieren der zu aluminierenden Prüfkörper. Als Prüfkörper dienten Rechteck-Winkelbleche aus Stahl bestimmter Grösse. Zur Ermittlung der Streufähigkeit wurde die Dicke der auf den Winkelblechen abgeschiedenen Aluminiumschicht mittels eines Schichtdickenmessgerätes bestimmt.

Vor dem Aluminieren wurden die einzelnen Prüfkörper, wie in der Galvanik üblich, vorbehandelt, d.h. gebeizt und entfettet. Dazu wurde jeweils der an einer Kathodenstange befestigte Prüfkörper zunächst mittels eines organischen Lösungsmittels vorentfettet und durch Tauchen in verdünnte Salzsäure gebeizt. Anschliessend wurde der Prüfkörper kathodisch entfettet und zur Haftfestigkeitsverbesserung mit einer ca. 1 µm dicken Nickelschicht versehen. Nach Spülen mit Wasser und nachfolgender Entfernung des anhaftenden Wasserfilmes (mittels eines Entwässerungsmittels und durch anschliessendes Tauchen in Toluol) wurde der toluolfuchte Prüfkörper in die Galvanisierzelle, d.h. in den Elektrolyt, eingebracht und - als Kathode - zwischen den beiden Anoden angeordnet (Kathodenfläche: 2 dm²; Abstand zwischen Anode und Kathode: jeweils ca 10 cm).

Die Galvanisierung erfolgte bei einer Elektrolyttemperatur von 100°C mittels eines sogenannten Impulsstromes (Abscheidungsspannung: ± 10 V). Dazu wurden die Prüfkörper abwechselnd kathodisch und anodisch gepolt, wobei die kathodische Abscheidungszeit jeweils 80 ms und die anodische Abscheidungszeit jeweils 20 ms betrug.

- 5 Zur Untersuchung gelangte neben dem erfindungsgemässen Elektrolyt der bekannte Elektrolyt $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sowie, jeweils in handelsüblicher Form, ein Cadmielektrolyt (cyanidisch), ein Zinkelektrolyt (schwach cyanidisch) und ein Nickelelektrolyt (schwach sauer), wobei bei den drei letztgenannten Elektrolyten mittels Gleichstrom galvanisiert wurde. Dabei ergab sich folgendes: Beim Galvanisieren im normalen Arbeitsbereich (Al-Elektrolyte: 1 A/dm²; Cd-, Zn- und Ni-Elektrolyt: 2 A/dm²), unter sonst gleichen Bedingungen, beträgt beim bekannten Elektrolyt - in Form von $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - 3,4 mol Toluol - die Streufähigkeit lediglich ca. 13%, während der erfindungsgemässe Elektrolyt - in Form von $\text{KF} \cdot [1,6 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 0,4 \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3] \cdot 3,4$ mol Toluol - eine Streufähigkeit von ca. 38% aufweist, d.h. nahezu das Dreifache. Im Vergleich dazu beträgt die Streufähigkeit beim Zn-Elektrolyt ca. 30%, beim Ni-Elektrolyt ca. 33% und beim Cd-Elektrolyt ca. 40%.

15

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE

- 20 1. Metallorganischer Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass er folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

- Me = K, Rb oder Cs;
 25 R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit $x = 1$ und 3 bis 8, wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;
 m = 1,3 bis 2,4 und $n = 0,2$ bis 0,5.

2. Metallorganischer Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass folgendes gilt:

x = 1 oder 3 oder 4 und/oder
 m = 1,8 bis 2,2.

- 30 3. Metallorganischer Elektrolyt nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:



wobei folgendes gilt:

- m' = 1,8 bis 2,2, vorzugsweise 2,0;
 n' = 0,2 bis 0,5, vorzugsweise 0,4, und
 35 R' = CH_3 oder C_4H_9 .

4. Verwendung des metallorganischen Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur galvanischen Abscheidung von Aluminium in Form einer Lösung in 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol, eines bei Raumtemperatur flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffes, insbesondere Toluol.

40

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, dass ein metallorganischer Elektrolyt folgender Zusammensetzung verwendet wird:



wobei folgendes gilt:

- Me = K, Rb oder Cs;
 R = H oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ mit $x = 1$ und 3 bis 8, wobei wenigstens zwei Gruppen R Alkylreste sind;
 m = 1,3 bis 2,4 und $n = 0,2$ bis 0,5.

- 50 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für den metallorganischen Elektrolyt folgendes gilt:

x = 1 oder 3 oder 4 und/oder
 m = 1,8 bis 2,2.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der metallorganische Elektrolyt folgende Zusammensetzung aufweist:



wobei folgendes gilt:

m' = 1,8 bis 2,2, vorzugsweise 2,0;

n' = 0,2 bis 0,5, vorzugsweise 0,4, und

R' = CH_3 oder C_4H_9 .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der metallorganische Elektrolyt in Form einer Lösung in 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol, eines bei Raumtemperatur flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffes, insbesondere Toluol, verwendet wird.

Claims

10 Claims for the following Contracting States : BE, CH, LI, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE

1. A metallo-organic electrolyte for the electrodeposition of aluminium, characterised in that it has the following composition:



15 where:

Me = K, Rb or Cs;

R = H or $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ where $x = 1$, or 3 to 8, at least two of the groups R being alkyl residues;

m = 1.3 to 2.4 and $\text{n} = 0.2$ to 0.5.

2. A metallo-organic electrolyte as claimed in Claim 1, characterised in that the following is valid:

20 $x = 1$ or 3 or 4 and/or

$\text{m} = 1.8$ to 2.2.

3. A metallo-organic electrolyte as claimed in Claim 2, characterised by the following composition:



where:

25 $\text{m}' = 1.8$ to 2.2, preferably 2.0;

$\text{n}' = 0.2$ to 0.5, preferably 0.4, and

$\text{R}' = \text{CH}_3$ or C_4H_9 .

4. The use of the metallo-organic electrolyte as claimed in one of Claims 1 to 3 for the electrodeposition of aluminium in the form of a solution in 1 to 10 mol, preferably 1 to 5 mol, of an aromatic hydrocarbon, which is liquid at room temperature, in particular toluene.

Claims for the following Contracting States: AT

1 A method for the electrodeposition of aluminium, characterised in that a metallo-organic electrolyte of the following composition is used:



where:

Me = K, Rb or Cs;

R = H or $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ where $x = 1$, or 3 to 8, at least two of the groups R being alkyl residues;

40 $\text{m} = 1.3$ to 2.4 and $\text{n} = 0.2$ to 0.5.

2. A method as claimed in Claim 1, characterised in that the following is valid for the metallo-organic electrolyte:

$x = 1$ or 3 or 4 and/or

$\text{m} = 1.8$ to 2.2.

3. A method as claimed in Claim 2, characterised in that the metallo-organic electrolyte has the following composition:



where:

$\text{m}' = 1.8$ to 2.2, preferably 2.0;

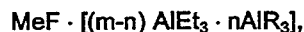
50 $\text{n}' = 0.2$ to 0.5, preferably 0.4, and

$\text{R}' = \text{CH}_3$ or C_4H_9 .

4. A method as claimed in one of Claims 1 to 3, characterised in that the metallo-organic electrolyte is used in the form of a solution in 1 to 10 mol, preferably 1 to 5 mol, of an aromatic hydrocarbon which is liquid at room temperature, in particular toluene.

Revendications**Revendications pour les Etats contractants suivants: DE, CH, LI, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE**

- 5 1. Electrolyte organométallique pour le dépôt électrolytique d'aluminium, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante :



dans laquelle :

- Me = K, Rb ou Cs ;
 10 R = H ou $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ avec $x = 1$ et 3 à 8, au moins deux groupes R étant des radicaux alcoyle ;
 m = 1,3 à 2,4 et $n = 0,2$ à 0,5.

2. Electrolyte organométallique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que :

x = 1 ou 3 ou 4 et/ou

m = 1,8 à 2,2.

- 15 3. Electrolyte organométallique suivant la revendication 2, caractérisé par la composition suivante :



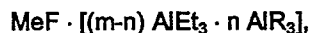
dans laquelle :

- m' = 1,8 à 2,2, de préférence 2,0 ;
 n' = 0,2 à 0,5, de préférence 0,4, et
 20 R' = CH_3 ou C_4H_9 .

4. L'utilisation de l'électrolyte organométallique suivant l'une des revendications 1 à 3, pour le dépôt électrolytique d'aluminium, sous forme d'une solution dans 1 à 10 moles et, de préférence, dans 1 à 5 moles d'un hydrocarbure aromatique liquide à la température ambiante, notamment dans le toluène.

25 **Revendication pour l'Etat contractant suivant: AT**

1. Procédé de dépôt électrolytique d'aluminium, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un électrolyte organométallique ayant la composition suivante :



30 dans laquelle :

- Me = K, Rb ou Cs ;
 R = H ou $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ avec $x = 1$ et 3 à 8, au moins deux groupes R étant des radicaux alcoyle ;
 m = 1,3 à 2,4 et $n = 0,2$ à 0,5.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'électrolyte organométallique, on a :

35 x = 1 ou 3 ou 4 et/ou

m = 1,8 à 2,2.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'électrolyte organométallique présente la composition suivante :



40 dans laquelle :

- m' = 1,8 à 2,2, de préférence 2,0 ;
 n' = 0,2 à 0,5, de préférence 0,4, et
 R' = CH_3 ou C_4H_9 .

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser l'électrolyte organométallique sous la forme d'une solution dans 1 à 10 moles et, de préférence, dans 1 à 5 moles d'un hydrocarbure aromatique liquide à la température ambiante, notamment dans le toluène.

50

55