

引文格式:吴江,阚洪敏,王文鑫. 离子液体中电沉积铝及铝合金镀层的研究进展[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(6): 69-78.

WU Jiang, KAN Hongmin, WANG Wenxin. Research process of electrodeposition of aluminum and aluminum alloy coatings in ionic liquids[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 69-78.

离子液体电沉积铝及铝合金镀层的研究进展

吴江¹, 阚洪敏^{1,2}, 王文鑫¹

(1. 沈阳大学 机械工程学院, 辽宁 沈阳 110000;

2. 辽宁省多组硬质膜研究及应用重点实验室, 辽宁 沈阳 110000)

[摘要] 近些年来离子液体中电沉积制备铝及铝合金镀层的电沉积技术作为一种新型绿色工艺而备受关注,且铝及铝合金镀层在航空航天、电子、汽车等诸多领域得到广泛应用。离子液体作为电解质具有导电性高、电化学窗口宽等优点,采用离子液体电沉积铝及铝合金镀层能够有效提升镀层的耐蚀性、强度和硬度等一系列性能,这为一些耐蚀性低、力学性能差的材料的加强提供一种可行性的方法。本文系统综述了近些年来不同离子液体体系电沉积铝及铝合金的研究进展,重点介绍不同类型离子液体电沉积铝及其合金的现状和优势,并针对其缺点及改进措施进行分析和总结。 $AlCl_3$ 型离子液体存在稳定性较低、合成工艺复杂等缺陷,限制了其工业方面的应用;加入适量添加剂可以弥补液体稳定性不足、制备工艺复杂、制备原料昂贵等缺点,但还存在黏度大、成本高等问题。目前多功能性离子液体正在成为化学和材料科学中的一个重要研究领域,随着研究的深入和技术的发展,预计离子液体将在未来的工业生产中发挥更大的作用。

[关键词] 离子液体; 镀层电沉积; 铝; 铝合金; 添加剂; 低共熔溶剂型离子液体; 多功能性离子液体

[中图分类号] TF803.2+7; TF812 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1672-6103(2024)06-0069-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.008

0 引言

铝作为地壳中含量最丰富的金属元素之一,其具有价格低廉、机械性能优异以及对环境友好等特性,因其在空气中性质稳定而作为体相材料被广泛应用,同时因为其优异的物理化学性质而作为极具潜力的涂/镀层材料。铝及铝合金镀层用途广泛,在提高金属基体的硬度、耐磨性、耐蚀性及装饰性等领域发挥重要作用。制备铝涂层的传统方法有热喷涂、冷喷涂、热浸镀、气相沉积、化学电沉积等^[1],其中电沉积由于反应效率高、耗能低、易于控制等优点

而被广泛使用。但是由于在水溶液中直接电沉积铝时,氢气会先于铝析出来,所以必须采用非质子性电解质,例如无机熔融盐、有机溶剂或者离子液体(ILs)。

有许多学者研究了由 $AlCl_3$ 与 $NaCl$ 、 KCl 、 $LiCl$ 等氯化物组成的无机熔融盐^[2-6],结果发现无机熔融盐具有腐蚀性强、工作温度高、污染环境等问题;有机溶剂中电沉积铝则受限于其狭窄的电化学窗口(例如环丁砜构筑的电解液的电位窗口为3.4 V^[7]),且挥发性强,操作环境不友好。

相比之下,离子液体可在室温下进行反应,热稳定性高且绿色环保。第一份关于离子液体的报告可追溯至1914年^[8],离子液体是指熔点低于100℃的熔融盐,一般由有机阳离子以及有机或无机阴离子组成,具有极高的化学稳定性和较宽的电化学窗口(如[PP13]NTF₂的电化学窗口可达6 V^[9])。

本文主要总结了离子液体在电沉积铝及铝合金方面的研究现状。针对不同类型离子液体电沉积铝

[收稿日期] 2024-04-11

[第一作者] 吴江(1997—),男,辽宁大连人,在读研究生,主要研究方向为材料表面改性。

[通信作者] 阚洪敏(1978—),女,辽宁锦州人,博士,硕士生导师,主要研究方向为金属及其复合镀层的电沉积制备及应用。

[基金项目] 辽宁省自然科学基金项目(2021-MS-343)。

及铝合金的研究以及添加剂对离子液体电沉积铝及铝合金的作用进行综述与分析,旨在探索电沉积制备铝及铝合金镀层的最佳电解质体系。

1 不同类型离子液体电沉积铝的研究

1.1 AlCl_3 型离子液体

AlCl_3 型离子液体是目前应用最广泛的电沉积铝及铝合金的离子体系,该体系由 AlCl_3 与有机物质组成。其中氯铝酸盐离子液体 $\text{RCl}-\text{AlCl}_3$ (R^+ 代表有机阳离子) 在电沉积铝及铝合金方面研究较多,该体系存在式(1)(2)所示的平衡反应^[10-11]。



由上式可知,在氯铝酸盐离子液体体系中,通过控制 AlCl_3 的含量可以调节离子液体的酸碱度。因为在碱性离子液体中 AlCl_3 以 AlCl_4^- 形式存在,比有机阳离子还原电势更负,所以不能发生还原反应。在 Lewis 酸性离子液体中存在的基团是 Al_2Cl_7^- ,比有机阳离子的还原电势更正,可以还原出铝^[12]。反应机理见式(3)。



郑勇、张锁江等^[13]以 Lewis 酸性 AlCl_3 - [Amim]Cl(1-烯丙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐)离子液体为电解质,在 $10 \sim 25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $313.2 \sim 353.2 \text{ K}$ 的条件下在铜基体上获得光滑、致密且黏附良好的铝涂层,与传统的氯铝酸盐基离子液体相比,该类型的离子液体电沉积效率更高、电沉积出的铝镀层纯度也提高了一截。Jiang^[14]研发了一种非常稳定的 AlCl_3 - DMSO_2 电解质,可以在很宽的温度范围($110 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$)和电流密度($5 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)下用于铝的电沉积;在 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 条件下,当 $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ 为 $0.2:1$ 时,对铝合金进行电精炼,得到致密的纯铝镀层;电解铝阴极电流效率接近 100% ,但能耗过高,达到 $9.9 \sim 10.8 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。李圆圆等^[15]在 AlCl_3 - EMIC 离子液体中铸铁表面电沉积铝并获得完全覆盖基体、致密的铝涂层,随着电流密度增大,晶粒逐渐变小,铸铁耐腐蚀性增高;当电流密度达到 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,该铝涂层相较铸铁腐蚀电流密度降低了 1 个数量级,显著提高了基体的耐腐蚀性能,表面形貌整体仍然明亮完整。

AlCl_3 型离子液体最大的缺点是吸湿性,当离子

液体暴露于空气中时,空气中的水分对其微观结构和物理化学性质都会产生较大影响。为克服离子液体对水和空气的敏感性问题,采用在离子液体表面覆盖有机液体层隔绝空气是一种可行的办法。Abbott^[16]在离子液体顶部覆盖了不混溶的碳氢化合物层,采用氯化铝和尿素的混合物在不需要手套箱且潮湿的环境中成功电沉积黏附性较好的铝镀层。Bakkar^[17]以癸烷作为 AlCl_3 - EMIC 体系的保护层,成功在空气中电沉积铝,并通过循环伏安法在惰性气体手套箱中得到了相同特征的镀层。

Tang 等^[18]研究发现,Al 的电沉积分为初始成核阶段和沉积生长阶段,初始成核阶段与极化方法及电流密度有关;低电流密度初始成核速率较小,颗粒尺寸较大,而高电流密度初始成核速率较大,颗粒尺寸较小;运用电流脉冲极化方法可在高电流密度下获得小颗粒的致密均匀的铝镀层。由于铝比较活泼无法在水溶液中沉积,因此离子液体的含水量对电解液的稳定性至关重要。裴启飞等^[19]研究水对 AlCl_3 - BMIC(1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐)离子液体电沉积铝涂层形貌的影响,发现当离子液体含水量 1.39 mol/L 时,得到的铝镀层致密均匀;当离子液体含水量在 1.67 mol/L 时,镀层出现疏松现象。

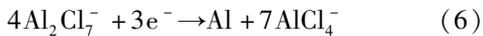
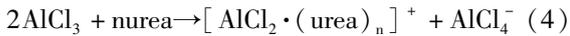
目前, AlCl_3 型离子液体电沉积铝作为一种新型的电化学技术仍存在一些问题和挑战:温度较高时,离子液体电解液的稳定性会降低;另外,沉积铝的形貌和结构会随着电流密度和温度的变化而变化;离子液体的合成工艺复杂、价格昂贵,限制了其工业应用。后期还需在以下方面做出突破:优化离子液体体系的电解温度、电流密度等条件,改善铝的沉积形貌和晶相结构;研发更简单、成本更低的合成方法来降低离子液体的生产成本,促进其在工业中的应用;研发对温度、水和氧具有更好稳定性,以及更宽的电化学窗口的新型离子液体电解质。通过这些改进, AlCl_3 型离子液体电沉积铝技术有望在未来得到更广泛的应用和发展。

1.2 低共熔溶剂

近 20 年来,许多学者针对 AlCl_3 型离子液体电沉积铝的弊端研发出一种新型、绿色的低熔点混合物,即低共熔溶剂,这种低温共熔溶剂可以看做是一种新型的混合型离子液体,该溶剂由氢键受体(HBA)(季铵盐)与氢键供体(HBD)(羧酸、尿素、多元醇等)组成,与传统离子液体相比,制备较为简

单、价格便宜、绿色环保。

离子液体通常是指完全由离子构成的液体,具有较高的导电性和离子传导性,而低共熔溶剂是由盐类或有机物混合而成的,其导电性和离子传导性相对较低。低共熔溶剂沉积铝的原理(例如在 AlCl_3 /尿素体系中)见式(4)~(6)^[20]。



Abbott等^[21]首次在50℃条件下通过氯化胆碱与尿素按照摩尔比2:1混合而成该物质。该物质对无机盐(如 $\text{LiCl} > 2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、难溶于水的盐(如 AgCl 溶解度 $= 0.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、芳香酸(如苯甲酸溶解度 $= 0.82 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)和氨基酸(如d-丙氨酸溶解度 $= 0.38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)具有高溶解度。这种混合物的另一个优点是它是可持续的,可生物降解的,并且可以从现成的材料中生产出大量的变体。这种物质也是第一次被定义为低共熔溶剂的物质。Wang等^[22]发现采用有机碱(DBU、DBN和TMG)作为HBA和硫脲或者硫脲衍生物作为HBD形成的一种稳定的低共熔溶剂,并将其与氧化铝混合形成胶体,浓度较高,达到了0.6 mol%。最后在低温低电位条件下获得了均匀的铝涂层。电流密度通常对阴极上电沉积铝镀层的亮度、厚度和微观结构有着显著影响。Prabu等^[23]在 AlCl_3 -尿素体系电沉积铝出了表面形貌较好的铝镀层。试验过程中,温度以及 AlCl_3 /尿素的摩尔比对电流密度影响较大,随着摩尔比值的增加(1:1~2:1),电流密度也相应增大;升高温度可提高还原离子向阴极扩散,增加溶液中的离子迁移率,进而提高电流密度。王妹羨等^[24]也在他们的实验中证明了这一点。

低共熔溶剂相对于传统的 AlCl_3 型离子液体来说具有制备工艺简单、制备所需原料价格低廉等优点,并且已有研究证实了其在电化学领域的优越性,如电解质稳定、溶解度高、制备成本低等优点;但也存在一些问题,如自身的黏度较大、导电性较低,并且低共熔溶剂会降低晶粒生长速率,电解需要的温度也更高,能耗损失增加^[25]。目前国内对于低共熔溶剂研究进展较慢,但由于其性能比传统离子液体更加优秀,随着对低共熔溶剂关注度的不断增加,其在电化学领域的应用会更加广泛。

1.3 其他离子液体

除前两种离子液体外,还有一类由有机阳离子和离散阴离子组成的离子液体,该类液体对水和空气都较稳定,且具有较好的酸催化活性。此类离子液体中比较常见的阴离子有: BF_4^- 、 PF_6^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 AlCl_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ 等。

该类离子液体铝的电沉积机理与低共熔溶剂类似,都是通过不断消耗 Al_2Cl_7^- 来生成 AlCl_4^- ; AlCl_4^- 再与阳极溶解形成的 Al^{3+} 结合形成 Al_2Cl_7^- , Al_2Cl_7^- 再还原结晶得到所需的铝镀层。

2006年,Abedin等^[26]首次对铝在三种离子液体[BMP]Tf₂N(1-丁基-1-甲基吡咯烷双三氟甲磺酰亚胺盐)、[EMIM]Tf₂N(1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐)、[P14,6,6,6]Tf₂N(三己基-十四烷基-膦双三氟甲磺酰亚胺盐)中的电沉积进行试验研究。发现在[BMP]Tf₂N离子液体中可沉积出纳米晶铝,获得了均匀、致密、光亮、结合力良好的铝镀层;但在[EMIM]Tf₂N中仅能得到微米级的粗立方铝颗粒,颗粒尺寸随温度升高而快速增大;在[P14,6,6,6]Tf₂N离子液体中得到薄的、镜面状的铝膜;次年,Abedin等^[27]又在[BMP]Tf₂N离子液体中得到纳米晶铝,晶粒尺寸平均为30 nm,得到纳米级沉积物的原因可能是[BMP]⁺起到了细化晶粒的作用。2012年,Abedin等^[28]在离子液体1-丁基-1-甲基吡咯烷三氟甲基磺酸[py1,4]TfO和1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸[EMIM]TfO中分别电沉积出纳米晶铝和微米晶铝。该类型离子液体的研究较少,主要原因是合成困难,且成本较高。

在电沉积铝的过程中,离子液体的黏度、电导率、熔点、热稳定性和电化学窗口这些因素对电沉积过程有着显著影响。黏度、温度和电导率影响电解液的迁移速率,黏度降低、温度升高会提升电导率进而加快离子迁移速率。熔点不直接影响电沉积过程,但低熔点有助于离子液体在室温下保持液态,方便操作。热稳定性高、电化学窗口宽的离子液体,可以允许在较宽的温度范围和电位范围内进行电沉积。 AlCl_3 型离子液体黏度小、溶解能力强,可以在基体上沉积出纯度较高且表面形貌较好的铝镀层;非 AlCl_3 型离子液体对水和空气较稳定,具有较好的酸催化活性,这使得该离子液体在电沉积过程中可以作为催化剂来使用;低共熔溶剂是新型溶剂,具有合成简单、价格低廉等优点,其作为储能装置的电解

质以及吸附萃取过程中的吸附剂等有潜在应用。

2 离子液体中铝合金共沉积的研究

在电沉积过程中,有两种或者多种金属(例如 Ni、Cu、Zn 等)在阴极同时发生还原反应的过程称之为金属的共沉积。电沉积得到的合金通常比单金属具有更好的耐腐蚀性、更高的硬度、更好的光泽度。由于共沉积涉及到两种及以上的金属的沉积过程,所以其电化学过程较为复杂,基于铝在离子液体中电沉积的理论基础,通过控制电沉积条件可以在离子液体中得到铝的二元甚至三元合金。

2.1 Al-Ni 合金

侯媛媛等^[29]在不同物质的量比的盐酸三甲胺与无水三氯化铝合成的离子液体中研究 Al-Ni 合金的电沉积,通过试验比较不同 Ni^{2+} 浓度下复合镀

层的表面形貌。随着溶液中 Ni^{2+} 含量的增加阴极表面的形核位点也增加,表面颗粒更加细小;电流密度也是控制 Al-Ni 镀层表面形貌的关键因素,不同电流密度下制备的镀层形貌如图 1(a)~(c)所示;随着 Ni^{2+} 含量的增高,镀层表面更加平整致密。AlCl₃-NaCl 体系中,不同 Ni^{2+} 含量电沉积得到的 Al-Ni 合金镀层如图 1(d)~(e)所示,表面呈现花状^[30],原因可能是因为加入的 Ni^{2+} 促进了盐酸三甲胺与无水三氯化铝合成溶液中 Al 的还原,能更好形成铝镍金属间化合物:在 AlCl₃-NaCl 溶液中,锰含量较低时,有枝状沉积产生。

2.2 Al-Cu 合金

Suneesh 等^[31]以加入乙酸丙酸铜的 AlCl₃-Et₃NHCl(三乙胺盐酸盐)溶液作为离子液体在金衬底上电沉积出了 70 μm Al 和 30 μm 铜组成的 Al-Cu

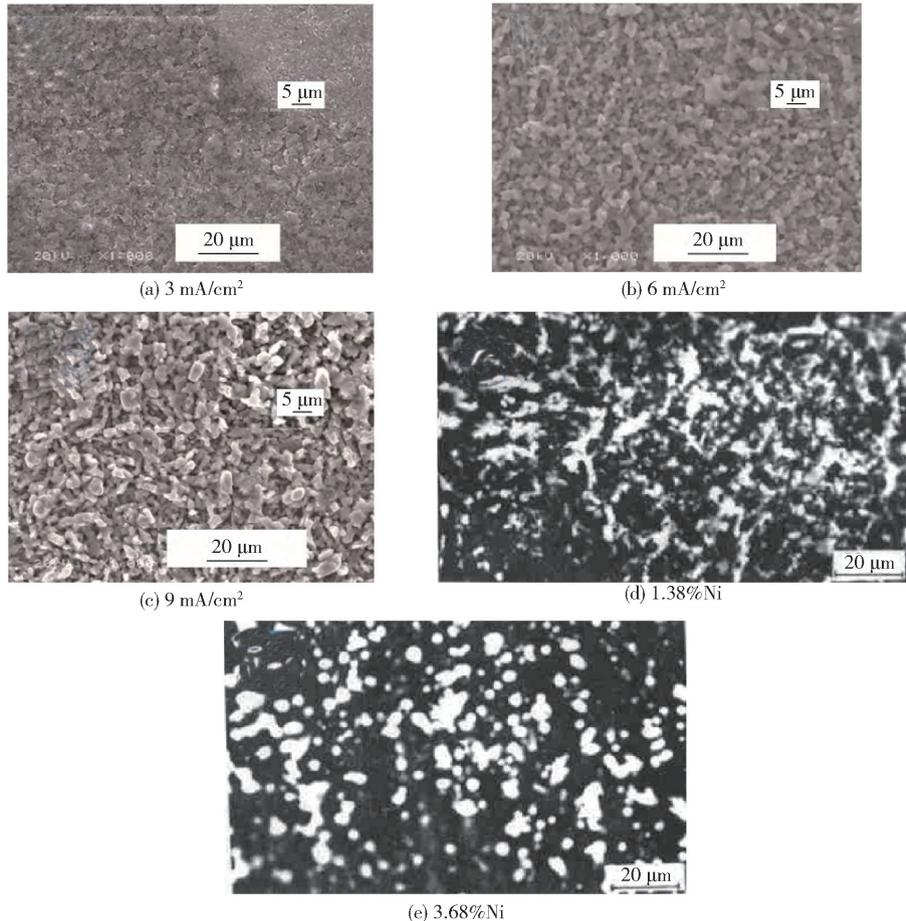


图 1 盐酸三甲胺-无水氯化铝离子液体中和 NaCl-AlCl₃ 低温熔盐中电沉积 Al-Ni 合金镀层 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Al-Ni alloy coatings electrodeposited in TMHC-AlCl₃ ionic liquids and NaCl-AlCl₃ low temperature molten salts

二元合金。铝沉积物呈结节状,表面光滑均匀,相比于纯铝,该合金具有更强的耐腐蚀性。Stafford等^[32]在溶有 Cu^{2+} 的 AlCl_3 -EMIC离子液体中加入苯,并利用脉冲电流法获得了含有4%铝的Al-Cu合金,研究发现,加入苯后的溶液电沉积镀层质量优于纯溶液电镀层质量。Giridhar等^[33]在含Cu(TFO)₂[二(三氟甲磺酸)铜(II)]的Py1,4(1-丁基-1-甲基吡咯烷三氟甲基磺酸盐)的离子液体中于100℃下电沉积得到了平均粒径为60~70 nm的Cu-Al合金,该离子液体最大的特点是对空气和水稳定,通过分析得知,合金表面沉积物的主要形式为 Cu_3Al ,减小过电位至-0.55 V可以得到平均晶粒尺寸为15~25 nm的Cu-Al合金。

2.3 Al-Mn合金

徐静等^[34]在含 MnCl_2 的 AlCl_3 -EMIC离子液体中在铜基体上电沉积制备了Al-Mn合金镀层,镀层内部和表面Mn的原子分数分别为21.1%和11.9%,沉积初期Mn先于Al沉积,通过静态全浸试验和电化学测试得出Al-Mn合金镀层的腐蚀电位远负于镍镀层,因此牺牲阳极的保护作用更显著。Ispas^[35]利用电化学石英晶体微天平(EQCM)在氯化铝基离子液体中铜基体上原位研究了Al-Mn合金的电沉积过程,而且可以通过改变电流密度和温度来调整薄的AlMn沉积物的组成和形态,不需任何额外添加剂。EDX分析表明,提高电解质的温度可以减少沉积层中氯和氧等形式的杂质。随着电解质中锰含量的增加,沉积物的形态逐渐改变,由铝薄膜的多面体结构转变为铝合金的圆形颗粒。

2.4 其他Al的二元合金

除了上述提到的Al二元合金以外,关于其他Al二元合金的相关报道也很多,并且在耐蚀性、表面形貌、光泽度等方面都有一定提升。Pan等^[36]以含有 ZnCl_2 的 AlCl_3 -EMIC离子液体研究了Al-Zn合金在镁合金上的电沉积,通过比较不同基体在质量分数为3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性得出相似结论,即该合金镀层改善了基体在溶液中的钝化行为,提升了耐蚀性能。Xu等^[37]在343 K下,在含 TiCl_4 的 AlCl_3 -BMIC(四乙基溴化铵)离子液体中于低碳钢上电沉积,得到了均匀致密、膜基结合力良好的Al-Ti合金镀层。镀层中Ti的原子分数为5.3%~11.4%,Al-Ti镀层中Ti含量随着电流密度的增加而增加,合金镀层的耐蚀性也随合金中钛含量的增

加而提高,且远高于纯Al镀层。Zhang等^[38]将DMI(1,3-二甲基-2-咪唑烷酮)与 AlCl_3 在298 K下混合得到一种新型的离子液体,加入 MgCl_2 ,并以钨丝为工作电极,电沉积得到Al-Mg合金,SEM图像显示,该沉积物均匀致密,主要组成部分是铝,没有树突,表面形貌良好。Hilty^[39]采用1-乙基-3-甲基咪唑氯化物(EMIM:Cl)电沉积出Al-Zr合金,合金的晶粒尺寸<100 nm,该合金具有较高强度(1350 MPa)和硬度(450 HVN),表面光滑致密,厚度达到了1 mm以上,并且在耐腐蚀方面也有较好前景。

采用离子液体电沉积铝二元合金是一种有潜力的绿色技术:反应过程不产生有害气体,对环境影响较小;与传统的高温铝电解相比,能够在低于100℃下电沉积,降低了能耗;可通过选择不同的合金元素优化铝二元合金性能。未来离子液体电沉积铝技术的研究和发展可能会集中在进一步优化二元合金工艺、探索新的合金体系方面,以提高产品性能和应用范围。

2.5 Al的三元合金

电解液中金属阳离子种类越多,电沉积合金的难度就越大,主要是控制电沉积过程中的合金组成十分困难。目前关于三元合金的报道有Al-Mn-Zr^[40]、Al-Mo-Ti^[41]、Al-Mn-Ti^[42]、Al-Cr-Mn^[43]、Al-W-Mn^[44]、Al-Mo-Mn^[45]等。Tsuda^[41]等在 AlCl_3 -EtMeImCl(1-乙基-3-甲基咪唑氯化铵)室温离子液体中加入 TiCl_2 和 $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_4$ (八氯八钼酸根离子),在铜基体上成功电沉积得到了Al-Mo-Ti合金,该三元合金表面致密,与铜基体紧紧贴合,并且在耐蚀性方面也表现出了优于相同条件下得到的Al-Mo二元合金的耐蚀性。之后,Tsuda又通过在 AlCl_3 -EtMeImCl离子液体中加入相应的氯化物分别电沉积出了Al-Mo-Mn合金^[45]和Al-W-Mn^[44]合金,并且在加入Mn元素后,得到的三元合金在耐蚀性和亮度等方面都得到了提升。Yang等^[40]向 AlCl_3 -EMIC离子液体中加入 MnCl_2 和 ZnCl_2 得到电沉积所需溶液,并成功在低碳钢基板上电沉积出Al-Mn-Zr三元合金镀层,镀层由许多纳米级的球状颗粒堆积组成,膜基结合力良好,耐腐蚀性能极强。

传统的铝合金制备方法通常涉及到有害的化学物质,而离子液体作为环境友好的电解液,可以减少对环境的负面影响。另外,离子液体在电沉积过程

中可以起到调节金属离子扩散的作用。通过优化离子液体的组分和浓度,可以控制金属离子的扩散速度,从而影响铝合金的沉积速率和微观结构。虽然离子液体电沉积铝合金具有许多优势,但仍然存在一些挑战和限制,例如,离子液体的成本相对较高,可能会限制其大规模应用。此外,对于离子液体电沉积铝合金的机理和反应动力学还需要进一步的研究和探索。

3 添加剂对离子液体电沉积铝及铝合金的作用

Al 表面会自发形成一层 Al_2O_3 薄膜,具有很高的耐蚀性,因此 Al 被广泛应用于做防护涂层,但是在无添加剂的情况下 Al 涂层表面普遍存在光泽度差、硬度低、致密性差等缺点,添加剂的引入可以大大改善上述缺点。

电沉积中,添加剂多用于提高金属涂层的光亮度、平整度、致密度等一系列性能。常用的添加剂有很多,例如整平剂、表面活性剂、有机添加剂及无机添加剂等等,其中在电沉积铝及铝合金中络合剂和光亮剂应用较多。前者是通过与溶液中的金属离子形成络合物,抑制其还原反应从而达到细化晶粒的作用,后者是通过吸附在电极表面阻止 Al 的成核来使涂层表面光滑致密。细化晶粒尺寸对提升 Al 镀层的表面形貌十分重要,在离子液体体系中选择添加

剂时,首先不能含水,且其能够有效改善离子液体黏度大、电导率低等问题。

Sheng 等^[46]使用 2-氯烟酸在 $AlCl_3-EMIC$ 离子液体中碳钢基体上电沉积出了均匀致密的纳米晶 Al 镀层,并在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中进行腐蚀试验,发现纳米晶 Al 膜的腐蚀密度 ($0.066 \mu A/cm^2$) 远低于微晶铝膜 ($1.58 \mu A/cm^2$),说明纳米晶铝膜具有更优异的耐蚀性。BARCHI 等^[47]将 1,10-菲咯啉添加剂加入到 $AlCl_3-BMIMCl$ (1-丁基-3-甲基咪唑氯盐) 离子液体,并在碳钢表面沉积出光亮致密的 Al 涂层,该涂层的耐蚀性接近于 Ni-Cr 涂层的耐蚀性。

冷明浩等^[48]在 $AlCl_3-EMIC$ 离子液体中添加氨基甲酸甲酯作为添加剂,得到均匀细致且镜面光亮的 Al 沉积层。图 2 是加入不同浓度氨基甲酸甲酯后得到的 Al 涂层照片,由图可知,随着添加剂的增加,晶粒尺寸逐渐减小,整体的光亮效果也随之提高。无机氯化物也是影响铝沉积的重要添加剂之一,LIU 等^[49]探索了 5 种无机氯化物 ($LiCl$ 、 $NaCl$ 、 KCl 、 $LaCl_3$ 、 $CeCl_3$) 对 Al 沉积层晶粒尺寸的影响,并与不含添加剂时 Al 晶粒的尺寸进行比较,发现加入前 4 种添加剂时 Al 晶粒的尺寸从 52 nm 分别减小到 32.4 nm、37.1 nm、42.1 nm、43.2 nm,而加入 $CeCl_3$ 后对 Al 晶粒尺寸几乎没影响。

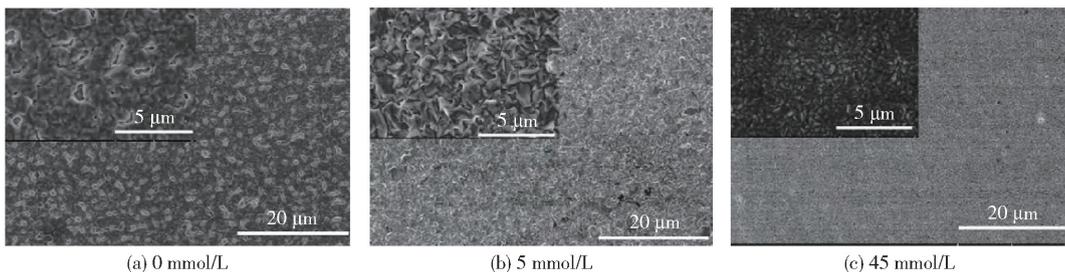


图 2 在 $1.4 A/dm^2$ 的电流密度下,加入不同浓度氨基甲酸甲酯后,电沉积 3 min 后获得 Al 沉积层 SEM 图

Fig. 2 SEM images of Al sediments were obtained after 3 min electrodeposition by adding different concentrations of methyl carbamate at the current density of $1.4 A/dm^2$

目前电沉积铝及铝合金的添加剂还存在毒性较大、成本昂贵、功能单一等诸多问题,后期可以通过对添加剂进行结构优化或者设计多功能添加剂,也可以寻找生物降解性好、无毒或低毒的添加剂,来减少用量降低成本,进一步提升镀层性能,满足现代工

业对铝及铝合金材料功能性的需求。

4 其他条件对离子液体电沉积铝及铝合金的影响

离子液体作为一种电解质,其电导率对电流效

率有直接的影响。有文献表明,在一定的电导率下离子液体的电流效率可以达到90%^[50],但较低的离子液体电导率会导致电解过程中离子迁移速率较慢,致使电流效率低下,原因是较低的电导率限制了离子的有效传递,增加了电阻。王蒙蒙等^[51]在合成工艺简单、成本较低的 $\text{AlCl}_3\text{-TEBAC}$ (苜基三乙基氯化铵)离子液体加入甲苯添加剂,并研究甲苯的添加量对电导率的影响,发现在甲苯的摩尔分数添加量小于7.5%时,甲苯添加量与离子液体电导率成正比,大于7.5%时,影响不大。原因是少量甲苯会稀释溶液中带电离子,降低溶液黏度,故电导率随之而上升,但有的添加剂反而会起反作用。Masato等^[52]在 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ 离子液体中加入0.1 mol 乙二醇,通过电沉积在镁合金表面得到了致密、平坦的Al涂层,研究发现,电导率与乙二醇浓度呈负线性相关,无添加剂的溶液电导率最高,加入添加剂反而降低了溶液的电导率。

在应用离子液体电沉积过程中,液体的组分、温度和电流密度等工艺参数对电流效率、能耗有重要影响。提高电流效率、降低能耗的措施主要包括:选择合适的阳离子和阴离子,提高离子液体的导电性和稳定性;调整工作温度,平衡离子液体中的反应速率和扩散速率的同时减小热损失;在特定的设备和工作条件下选择合适的电流密度提高电化学反应的效率。熔盐和有机溶剂在电化学反应中也有广泛应用,但在导电性、稳定性、成本等方面与离子液体有所不同,通过比较这三种介质的特点,可以找到更适用于特定电化学过程的介质。

5 结论与展望

针对目前铝及铝合金镀层电沉积问题,本文对近些年国内外各类型的离子液体在电沉积铝及铝合金方面的机理及进展进行了介绍,并对各类离子液体电沉积铝及其合金的未来发展给出了建议。

1) AlCl_3 型离子液体。 AlCl_3 型离子液体是由机阳离子与 AlCl_3 组成的离子液体,酸碱度由加入 AlCl_3 的量来控制。但是其存在着稳定性较低、合成工艺复杂等缺陷限制了其工业方面的应用。

2) 低共熔溶剂型离子液体。低共熔溶剂型离子液体由HBA和HBD组成,是一种新型的绿色溶剂,通过调节组成成分及比例可赋予其特定的功能性,弥补了传统 AlCl_3 离子液体稳定性不足、制备工

艺复杂、制备原料昂贵等缺点,但其也存在着黏度大、导电性低等缺点,但是低共熔溶剂本身的功能性更强,相信随着研究的深入其应用会更加广泛。

3) 其他离子型液体。其他类型离子液体是由有机阳离子与各种不同的离散阴离子组成的离子液体,对水和空气都较为稳定,具有较好的酸催化活性,但是其研究成本较高、合成较为困难,限制了其研究深度。

4) 铝合金共沉积。分别介绍了一系列铝的二元合金和三元合金。二元合金包括Al-Ni、Al-Cu、Al-Mn合金等,并从镀层的表面形貌、耐腐蚀性、硬度等方面进行了综合比较分析;由于三元合金合成较为困难限制了其进一步研究。

5) 电沉积铝及其合金的影响因素。添加剂、电导率、液体的组分、温度和电流密度分别对电沉积都具有重要影响,其中对电沉积铝及铝合金影响较大的为光亮剂和络合剂。

相比于传统的离子液体,室温离子液体具有较宽的电化学窗口,且可设计性强,能合成多功能性的离子液体,另外还可以回收利用,在电沉积方面应用前景广阔。但离子液体电沉积领域仍存在诸如吸水性、电导率相对较低、杂质含量高、电解不均匀等技术难题。多功能性离子液体正在成为化学和材料科学中的一个重要研究领域,随着研究的深入和技术的发展,预计离子液体将在未来的工业生产中发挥更大的作用。

[参考文献]

- [1] 潘波涛,李园园,王锦霞,等. 铝防护涂层制备方法的研究进展[J]. 材料保护,2022,55(10):171-179.
PAN Botao, LI Yuanyuan, WANG Jinxia, et al. Research progress of preparation methods of aluminum protective coatings [J]. Materials Protection, 2022, 55(10): 171-179.
- [2] KAN Hongmin, WANG Zhaowen, WANG Xiaoyang, et al. Electrochemical deposition of aluminum on W electrode from $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ -melts [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 158-164.
- [3] MIKITO U. Overview over studies of electrodeposition of Al or Al alloys from low temperature chloroaluminate molten salts [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, 21(3): 641-647.
- [4] CAO R X, TAO Z C, WANG H B, et al. Electrodeposition of an aluminum coating on a graphite surface from a molten $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ mixture [J]. Carbon, 2015, 93: 1087-1088.
- [5] LI Wei, CHEN Zeng, WEI Chaochao, et al. The electrochemical formation of Al-Cu alloys in a LiCl-KCl-AlCl_3 molten salt [J]. Electrochimica Acta, 2016, 196: 162-168.

- [6] YI Sun, ZHANG M, WEI Han, et al. Electrochemical behaviour and codeposition of Al-Li-Er alloys in LiCl-KCl-AlCl₃-Er₂O₃ melts[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(2): 192-197.
- [7] WANG Y, WANG T, DONG D, et al. Enabling high-energy-density aqueous batteries with hydrogen bond-anchored electrolytes[J]. *Matter*, 2022, 5(1): 162-179.
- [8] WALDEN P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts [J]. *Materials Science*, 1914, 1800: 405-422.
- [9] 许金强, 杨军, 努丽燕娜, 等. 二次锂电池用离子液体电解质研究[J]. *化学学报*, 2005(18): 1733-1738, 1639.
XU Jinqiang, YANG Jun, NULI Yanna, et al. Study of ionic liquid electrolytes for secondary lithium batteries [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005(18): 1733-1738, 1639.
- [10] 刘凤国, 王博, 章莲玉, 等. 离子液体在电沉积铝及铝合金中的应用[J]. *化学进展*, 2020, 32(12): 2004-2012.
LIU Fengguo, WANG Bo, ZHANG Lianyu, et al. Application of ionic liquid in electrodeposition of aluminum and aluminum alloys [J]. *Advances in Chemistry*, 2019, 32(12): 2004-2012.
- [11] 张丽鹏, 王晓铭, 于先进, 等. 室温离子液体中电沉积铝及铝合金的研究进展[J]. *湿法冶金*, 2010, 29(4): 220-224.
ZHANG Lipeng, WANG Xiaoming, YU Xianjin, et al. Research progress of electrodeposition of aluminum and aluminum alloys in ionic liquids at room temperature [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2010, 29(4): 220-224.
- [12] LAI P K, SKYLLAS-KAZACOS M. Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1988, 248(2): 431-440.
- [13] ZHENG Yong, ZHANG Suojian, LV Xingmei, et al. Low temperature electrodeposition of aluminum in Lewis acid 1-allyl-3-methylimidazo-chloroaluminic acid ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(1): 130-139.
- [14] JIANG T, BRYM MJC, DUBE G, et al. Studies on the AlCl₃/dimethylsulfone (DMSO₂) electrolytes for the aluminum deposition processes[J]. *Surface and Coating Technology*, 2007, 201(14): 6309-6317.
- [15] 李园园, 王锦霞, 谢宏伟, 等. AlCl₃-[EMIM]Cl 离子液体中铸铁表面电沉积耐蚀铝涂层研究[J]. *材料保护*, 2022, 55(4): 77-84.
LI Yuanyuan, WANG Jinxia, XIE Hongwei, et al. Study on corrosion resistant aluminum coating on cast iron Surface by Electrodeposition in AlCl₃-[EMIM]Cl ionic liquid [J]. *Materials Protection*, 2012, 55(4): 77-84.
- [16] ABBOTT A P, HARRIS R C, HSIEH Y, et al. Aluminium electrodeposition under ambient conditions[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(28): 14675-81.
- [17] BAKKAR A, NEUBERT V. A new method for practical electrodeposition of aluminium from ionic liquids [J]. *Electrochem Commun*, 2015, 51: 113-116.
- [18] TANG J W, AZUMI K. Improvement of Al coating adhesive strength on the AZ91D magnesium alloy electrodeposited from ionic liquid[J]. *Surface Coating Technology*, 2012, 208: 1-6.
- [19] 裴启飞, 华一新, 李艳, 等. 水对 AlCl₃-BMIC 离子液体电沉积铝的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5): 1468-1474.
PEI Qifei, HUA Yixin, LI Yan, et al. Effect of water on AlCl₃-BMIC ionic liquid electrodeposition of aluminum [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1468-1474.
- [20] ABBOTT A P, QIU F, ABOOD H M A, et al. Double layer, diluent and anode effects upon the electrodeposition of aluminium from chloroaluminate based ionic liquids[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(8): 1862-1872.
- [21] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical Communication (Camb)*, 2003, 39(1): 70-1.
- [22] WANG J F, WANG P, WANG Q, et al. Low temperature electrochemical deposition of aluminum in organic bases/thiourea-based deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6(11): 15480-15486.
- [23] PRABU S, WANG H W. Factors affecting the electrodeposition of aluminum metal in an aluminum chloride-urea electrolyte solution[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, 64(12): 1467-1477.
- [24] 王妹羨, 徐存英, 陈晓, 等. AlCl₃-urea 类离子液体电沉积铝研究[J]. *工程科学与技术*, 2023, 55(3): 217-224.
WANG Shuxian, XU Cunying, CHEN Xiao, et al. Study on AlCl₃-urea ionic liquid electrodeposition of aluminum [J]. *Engineering Science and Technology*, 2023, 55(3): 217-224.
- [25] Sebastián P, Vallés E, Gómez E. Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu (I) stabilization in chloride media[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123: 285-295.
- [26] ABEDIN S Z, MOUSTAFA E M, HEMPELMANN R, et al. Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids [J]. *Chemphyschem*, 2006, 7(7): 1535-1543.
- [27] ABEDIN S Z, POLLETH M, MEISS S A, et al. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 549-553.
- [28] GIRIDHAR P, ABEDIN S Z, ENDRRES F. Electrodeposition of nanocrystalline aluminium, copper, and copper-aluminium alloys from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethylsulfonate ionic liquid[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(11): 3487-3497.
- [29] 侯媛媛, 李瑞乾, 梁军, 等. 三氯化铝/盐酸三甲胺离子液体中电沉积制备 Al-Ni 合金镀层[J]. *表面技术*, 2018, 47(7): 230-235.
HOU Yuanyuan, LI Ruigan, LIANG Jun, et al. Preparation of

- Al-Ni alloy coating by electrodeposition of aluminum trichloride/trimethylamine hydrochloride ionic liquid [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(7): 230-235.
- [30] 孙淑萍,尹彦冰,王兆文,等. 钢板熔盐电镀 Al-Mn 和 Al-Ni 合金镀层[J]. *东北大学学报*, 2000(1): 66-69.
- SUN Shuping, YIN Yanbing, WANG Zhaowen, et al. Al-Mn and Al-Ni alloy electroplating by molten salt [J]. *Journal of Northeastern University*, 2000(1): 66-69.
- [31] SUNEESH P V, SATHEESH Babu T G, RAMACHANDRAN T. Electrodeposition of aluminium and aluminium-copper alloys from a room temperature ionic liquid electrolyte containing aluminium chloride and triethylamine hydrochloride [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20: 909-916.
- [32] STAFFORD G R, JOVIC V D, MOFFAT T P, et al. The electrodeposition of Al-Cu alloys from room-temperature chloroaluminate electrolytes [J]. *ECS Proceedings Volumes*, 1999, 1999(1): 535.
- [33] GIRIDHAR P, ZEIN El Abedin S, ENDRES F. Electrodeposition of nanocrystalline aluminium, copper, and copper-aluminium alloys from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethylsulfonate ionic liquid [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16: 3487-3497.
- [34] 徐静,刘启星,裘嘉豪,等. 电镀铝-锰合金的耐人工汗液腐蚀性[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(13): 844-849.
- XU Jing, LIU Qixing, QIU Jiahao, et al. Corrosion resistance of aluminium-manganese alloy electroplating to artificial sweat [J]. *Electroplating and Finishing*, 2020, 39(13): 844-849.
- [35] ISPAS A, BUND A. Electrodeposition in ionic liquids [J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2014, 23(1): 47.
- [36] PAN S J, TSAI W T, SUN I W. Electrodeposition of Al-Zn on magnesium alloy from ZnCl₂-containing ionic liquids [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(9): D69.
- [37] XU C, HUA Y, ZHANG Q, et al. Electrodeposition of Al-Ti alloy on mild steel from AlCl₃-BMIC ionic liquid [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21: 1349-1356.
- [38] ZHANG X, LIU A, LIU F, et al. Electrodeposition of aluminum-magnesium alloys from an aluminum-containing solvate ionic liquid at room temperature [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 133: 107160.
- [39] HILTY R D, MASUR L J. On the formation of lightweight nanocrystalline aluminum alloys by electrodeposition [J]. *JOM*, 2017, 69(12): 2621-2625.
- [40] YANG J, CHANG L, JIANG L, et al. Electrodeposition of Al-Mn-Zr ternary alloy films from the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and their corrosion properties [J]. *Surface Coating Technology*, 2017, 321: 45-51.
- [41] TSUDA T, ARIMOTO S, KUWABATA S. Electrodeposition of Al-Mo-Ti ternary alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride room-temperature ionic liquid [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(4): 256-262.
- [42] LIU G Q, ZHU Z Y, KE W. The investigation of Al-Mn coatings electrodeposited from molten salt on steel [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2000, 12(5): 284-287.
- [43] HUSSEY C, WATTS H. Electrodeposition of Al-Cr-Mn alloys from chloroaluminate ionic liquids [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2020(1): 1245.
- [45] TSUDA T, IKEDA Y, KUWABATA S, et al. Electrodeposition of Al-W-Mn alloy from Lewis acidic AlCl₃-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid [J]. *Molten Salts and Ionic Liquids 19 ECS Transactions*, 2014, 64(4): 563-574.
- [46] TSUDA T, CHARLES L H, GERY R, et al. Electrodeposition of Al-Mo-Mn ternary alloys from the Lewis acidic AlCl₃-EtMeImCl molten salt [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(9): C620-C625.
- [47] SHENG P F, CHEN B, SHAO H B, et al. Electrodeposition and corrosion behavior of nanocrystalline aluminum from a chloroaluminate ionic liquid [J]. *Materials and Corrosion*, 2015, 66(11): 1338-1343.
- [48] BARCHI L, BARDI U, CAPORALI S, et al. Electroplated bright aluminium coatings for anticorrosion and decorative purposes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(1-2): 146-151.
- [49] 冷明浩,陈仕谋,张军玲,等. 含羰基有机添加剂对 AlCl₃-[Emim]Cl 电沉积铝的影响 [J]. *化学学报*, 2015, 73(5): 403-408.
- LENG Minghao, CHEN Shimou, ZHANG Junling, et al. Effect of organic additives containing carbonyl on aluminum electrodeposition by AlCl₃-[Emim]Cl [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, 73(5): 403-408.
- [50] LIU L, LU X, CAI Y, et al. Influence of additives on the speciation, morphology, and nanocrystallinity of aluminium electrodeposition [J]. *Australian journal of chemistry*, 2012, 65(11): 1523-1528.
- [51] 尹小梅,徐联宾,单南南,等. TMPAC-AlCl₃ 离子液体中恒电流电沉积铝 [J]. *化工学报*, 2013, 64(3): 1022-1029.
- YIN Xiaomei, XU Lianbin, SHAN Nannan, et al. Aluminum electrodeposition by constant current in TMPAC-AlCl₃ ionic liquid [J]. *Acta Chemologica Sinica*, 2013, 64(3): 1022-1029.
- [52] 王蒙蒙,徐存英,华一新,等. 甲苯对 AlCl₃-TEBAC 离子液体中电沉积铝的影响 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(8): 64-69.
- WANG Mengmeng, XU Cunying, HUA Yixin, et al. Effect of toluene on electrodeposition of aluminum in AlCl₃-TEBAC ionic liquid [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2016(8): 64-69.

Research process of electrodeposition of aluminum and aluminum alloy coatings in ionic liquids

WU Jiang¹, KAN Hongmin^{1,2}, WANG Wenxin¹

(1. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110000, China;

2. Key Laboratory of Research and Application of Multiple Hard Films, Liaoning Province, Shenyang 110000, China)

Abstract: In recent years, the electrodeposition technology of aluminum and aluminum alloy coatings prepared by electrodeposition in ionic liquids has attracted much attention as a new green process, and aluminum and aluminum alloy coatings have been widely used in aerospace, electronics, automobiles and many other fields. Ionic liquid as an electrolyte has the advantages of high conductivity, wide electrochemical window, etc. Electrodeposition of aluminum and aluminum alloy coatings by ionic liquid can effectively improve the corrosion resistance, strength and hardness of the coatings, which provides a feasible method for strengthening some materials with low corrosion resistance and poor mechanical properties. In this paper, the research progress of electrodeposition of aluminum and aluminum alloys in different ionic liquid systems in recent years is systematically reviewed. The present situation and advantages of different types of ionic liquid electrodeposition of aluminum and its alloys are introduced. The shortcomings and improvement measures are analyzed and summarized. $AlCl_3$ ionic liquid has some defects, such as low stability and complex synthesis process, which limit its industrial application; Adding an appropriate amount of additives can make up for the shortcomings of insufficient liquid stability, complex preparation process and expensive preparation raw materials, but there are still problems of high viscosity and high cost. At present, multi-functional ionic liquids are becoming an important research field in chemistry and materials science. With the deepening of research and the development of technology, ionic liquids are expected to play a greater role in future industrial production.

Key words: ionic liquid; electrodeposition of coating; aluminum; aluminum alloy; additive; low eutectic solvent-based ionic liquid; multi-functional ionic liquid

更正声明

由于作者失误,发表在《中国有色冶金》2023 年第 52 卷 第 3 期《含砷废水制备亚砷酸铜的工艺研究》(作者:陈辉 陈芳芳)81 页左下脚注中基金项目最后一项“江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2022601)”项目批准号有误,更正为“江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2202601)”。