

离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 中电沉积铝的研究

梅天庆 鱼光楠 贺利敏 裴玉汝

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016)

摘要: 在摩尔比为 2:1 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体中, 加入一定量的甲苯, 控制阴极电流密度, 在基体铁片上获得银白色和平整致密的铝镀层。循环伏安实验表明离子液体中沉积铝源于 Al_2Cl_7^- 的还原, 还原峰电位为 -0.34 V ; 当电流密度为 20 mA/cm^2 时, 最大电流效率达 97%; 所得铝镀层的厚度与电镀时间呈抛物线关系; 在电流密度小于 35 mA/cm^2 时, 镀层厚度随电流密度增大呈逐渐递增趋势; 扫描电镜、X 射线能谱对铝镀层分析结果表明 $(45\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 温度得到平整致密纯度高的铝镀层; 当电流密度为 20 mA/cm^2 时, 铝镀层呈薄片状生长, 随电流密度的增大, 镀铝层形貌由片状向粒状过渡, 并伴随着晶粒的细化。

关键词: 电沉积 离子液体 铝 镀层厚度 电流密度

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 04-0319-05

1 前言

金属铝具有良好的导电、导热性能和良好的抗腐蚀性能, 是一种理想的装饰材料和钢铁构件的防护材料。Al 又是一种非常活泼的金属, 其标准电极电位为 -1.67 V , 比 H 的电位还负, 不可能从铝盐的水溶液中将铝沉积出来, 只能在非水溶液或熔融盐中电镀铝。无机熔融盐体系电解温度高、能耗高、对基体材料的选择有限制。有机溶剂电解虽然电解温度低, 但电化学窗口窄, 电导率低, 且具有挥发性和易燃性。而室温离子液体具有电化学窗口宽、可室温操作、热稳定性高和导热导电性良好等优点^[1], 为电镀铝提供了一种新的可能途径。目前, 电解铝研究^[2~7] 主要是在铝酸盐体系离子液体 $\text{AlX}_3\text{-MX}$ 中进行 (X 代表氯或溴, M 代表有机络离子)。但国内对此相关的研究报道较少, 且非水体系中电镀铝的影响因素较多, 故在此方面有一定的深入的研究价值。

本文研究了摩尔比 2:1 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 室温离子液体作为电解液, 通过电化学方法探讨了铝沉积过程, 以甲苯作为镀液添加剂, 考察了电流密度对铝镀层结构形貌变化的影响以及阴极电流效率和镀层厚度与电流密度、沉积时间的关系曲线。

2 实验方法

阳极为 99.99% 纯铝片, 有效工作面积 $2\sim 3\text{ cm}^2$ 。

定稿日期: 2010-09-17

作者简介: 梅天庆, 男, 1954 年生, 副教授, 研究方向为化学电源
电极材料和金属电沉积

通讯作者: 梅天庆, E-mail: meitq@nuaa.edu.cn

电解前将纯铝片去污洗净, 在 1 mol/L NaOH 溶液中浸渍 $3\sim 5\text{ min}$ 后, 再置于体积比为 2:1:2 的盐酸、硫酸和磷酸的混合酸中除去氧化层, 后再用乙醇浸渍 $1\sim 2\text{ min}$, 冷风吹干后立即放入所配制的电解液中。

阴极为镀锌铁片, 使用前用 20% 的盐酸除锌, 后用绝缘胶带固定其有效面积为 1 cm^2 , 再于酸中浸渍 $1\sim 2\text{ min}$ 后在乙醇中清洗, 冷水吹干后置于电解液中。电镀前对铁片进行称量, 电镀结束后, 马上将镀片取出, 于乙醇中浸泡 10 min 后用蒸馏水冲洗干净、冷风吹干和称重。电镀前后阴极质量的差值即为铝镀层的质量, 从而可以计算出阴极电流效率。

称取 41.532 g 的 99% $[\text{bmim}]\text{Cl}$ (1- 丁基 -3- 甲基咪唑氯盐) 于干燥的三口烧瓶中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 5 h 后, 通入氮气保护并磁力搅拌, 按摩尔比 $[\text{bmim}]\text{Cl}:\text{AlCl}_3=1:2$ 称取无水 AlCl_3 的质量 62.692 g , 并将其缓慢分批加入三口烧瓶中, 搅拌直至 AlCl_3 完全溶解, 搅拌过程中会放出白烟。最终得到透明淡黄色的离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$, 密封置于干燥器中备用。

将阴极、阳极材料按上面要求处理好后置于电镀液中, 装有电镀液的三口烧瓶放入已设定好一定搅拌速度、温度的恒温油浴锅内, 接通直流稳压电源, 通过恒流法来进行电镀。实验在室温环境下进行。

采用荷兰 Quanta 200 扫描电子显微镜对铝镀层形貌进行表征; 扫描电子显微镜的 X 射线能谱仪 (EDS) 测试沉积铝的纯度; 镀层厚度采用涂层测厚仪测量。

循环伏安曲线测试使用电化学工作站 CHI660a

和装有测试软件的电脑组成的电化学测试系统进行实验。测试参数为：电势扫描范围为 $-1.0\sim 1.0$ V；扫描速率 10 mV/s；初始电压取开路电压 $V=37$ mV；循环次数为 10 次。采用三电极体系，纯度为 99.99% 的铝片为参比电极和辅助电极，铁片为研究电极，摩尔比 $2:1$ 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体为电解液。

根据法拉第定律，阴极电流效率计算公式如下

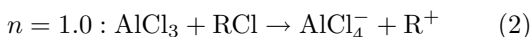
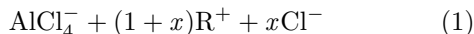
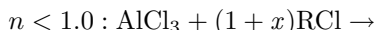
$$\eta\% = \frac{3 \times F \times n_{\text{Al}}}{i \times t} \times 100\%$$

式中， F 为法拉第常数； n_{Al} 为沉积铝的摩尔量，单位为 mol，由电镀前后阴极铁片上质量增重换算而得，质量于精度 0.1 mg 的分析天平上测得； i 为电镀输入电流，单位 A； t 为电镀时间，单位 s。

3 结果与讨论

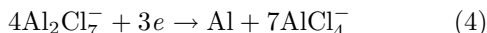
3.1 循环伏安分析

不同比例的 AlCl_3 形成的离子液体组成^[8] 不同

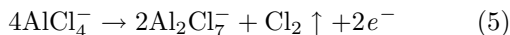


其中 n 为 AlCl_3 与有机卤代盐 (RCl) 的摩尔比。

Al_2Cl_7^- 是电化学窗口内唯一可以发生还原反应的含铝的离子

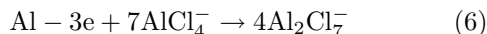


AlCl_4^- 只发生氧化反应



因此 AlCl_3 与 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 离子液体的摩尔比例越大，能还原成 Al 的 Al_2Cl_7^- 的离子越多，故以摩尔比 $2:1$ 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体作为电解液。

在每次循环伏安曲线开始前，为了去除杂质和金属铁对阴极表面的影响，在 $1.0\sim 3.0$ V 之间用 100 mV/s 扫描速度，进行几次循环扫描^[8]。图 1 为 (45 ± 2) °C 下，摩尔比 $2:1$ 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体中，以纯铝片为参比电极和辅助电极，铁片为工作电极，用化学工作站 CHI660a 测得的循环伏安图中选取的一次循环图。可看出，起扫电位为 0.037 V，扫描方向先负扫。阳极区 0.52 V 处的峰对应着铁片基体上沉积铝的溶解，故 Al 在阳极溶解反应式如下：



阴极区中 -0.34 V 处对应一个还原峰，由于在摩尔比为 $2:1$ 的酸性 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体中，铝离子主要以 Al_2Cl_7^- 的形式存在，其浓度远远超过 AlCl_4^- 离子。故此循环伏安图上的 -0.34 V 处的还原峰为 Al_2Cl_7^- 的还原峰，它通过扩散或者对流到达阴极被还原成铝而沉积下来，反应方程式如 (4) 式。

3.2 阴极电流效率与电流密度的关系

图 2 为摩尔比 $2:1$ 的 $\text{AlCl}_3\text{-[bmim]Cl}$ 离子液体中添加一定量甲苯，温度 (45 ± 2) °C 下，电镀时间 30 min，电流密度与阴极电流效率关系曲线。可见，当电流密度在 18 mA/cm²~ 24 mA/cm² 之间时，电流密度的改变对电流效率的影响不明显，电流效率均在 95% 以上；当电流密度 20 mA/cm² 时，电流效率高达 97% ；电流密度超过 25 mA/cm² 后，随着电流密度增加，电流效率急剧降低。当阴极电流密度为 60 mA/cm² 时，电流效率仅为 67% 。这一方面是由于电流密度过大，使得电解液中的一些物质发生了副反应；另一方面由于电流密度过大时，镀层表面易形成枝晶状铝层，铝层枝晶在电镀和清洗过程中易从基体上脱落，故所得镀层铝的质量减少，从而造成电流效率降低^[9]。

3.3 镀层厚度与电镀时间、电流密度的关系

图 3a 是镀液中添加一定量甲苯后，在

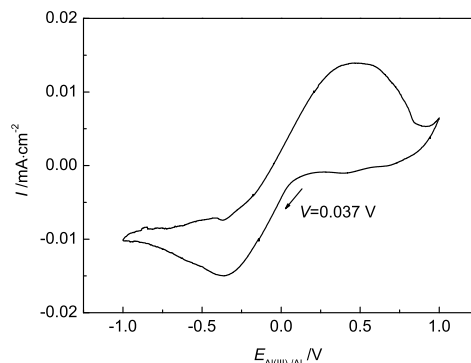


Fig.1 A cyclic voltammogram recorded on Fe electrode in $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid scan rate: 10 mV/s

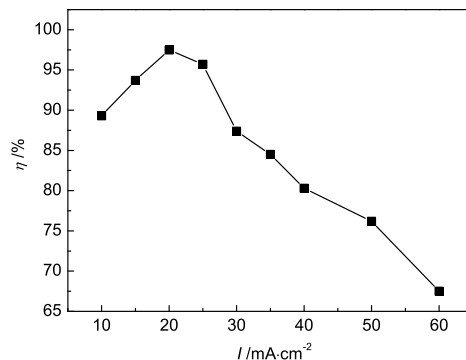


Fig.2 Current efficiency of aluminum electrodeposits prepared on Fe electrodes from $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid at (45 ± 2) °C temperature with different current densities for 30 min electrolysis

(45 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ ，电流密度 20 mA/cm^2 时，所测得镀层厚度 d 与电镀时间 t 的关系曲线；图 3b 是镀液中添加一定量甲苯后在 (45 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ ，电镀时间 30 min 时，所测得镀层厚度 d 与电流密度 I 的关系曲线。

从图 3a 可以看出，在电流密度相同时，随着电镀时间的延长，镀层厚度逐渐增厚，且与电镀时间呈近似抛物线关系。在电镀时间较短时（小于 40 min），镀层厚度与电镀时间呈直线关系；当电镀时间超过 100 min 时，电镀时间再继续延长，镀层厚度增加的速率逐渐减小。从图 3b 可以看出，电镀时间相同时，随着电流密度的增大，镀层厚度不断增厚；当电流密度小于 35 mA/cm^2 时，电流密度与镀层厚度之间呈近似直线关系；当电流密度大于 35 mA/cm^2 时，镀层厚度开始急剧减少。由图 3 可以解释为：一方面可能是由于阴极固定有效面积小，当电流密度过大时，沉积速度增大，阴极表面镀层易堆积形成枝晶状铝层；另一方面由于极间距小，电流密度过大时，镀层四周应力减小，使镀层和基体结合不好。故在电镀和清洗过程中易从基体上脱落，从而造成镀层厚度降低。因此，电镀过程中要想获得良好的、一定厚度的镀层应控制合适的电镀时间和阴极电流密度。

3.4 电流密度对铝镀层结构的影响

图 4 为镀液中添加一定量甲苯所得镀铝层的表

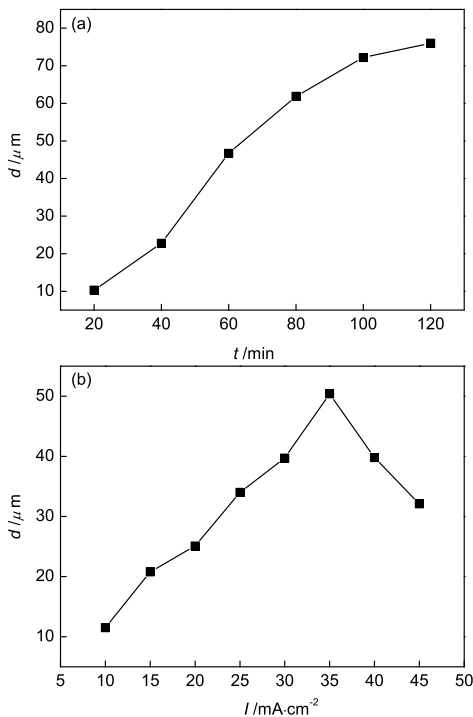


Fig.3 Thickness of aluminum electrodeposits on Fe electrodes from $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid at (45 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ temperature with 20 mA/cm^2 current density for different time electrolysis (a), and thickness of aluminum electrodeposits prepared on Fe electrodes from $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid at (45 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ temperature with different current densities for 30 min electrolysis (b)

面形貌图。可以看出，随着电流密度的增大，镀层表面变得平整致密。当电流密度在 $20\sim 25\text{ mA/cm}^2$ 之间镀层表面更为致密平整。当电流密度为 20 mA/cm^2 时 (图 4a,4b)，镀层表面较平整致密，得到片状的铝；当电流密度为 30 mA/cm^2 时 (图 4c)，镀层表面铝形状由片状向粒状过渡；当电流密度为 35 mA/cm^2 时

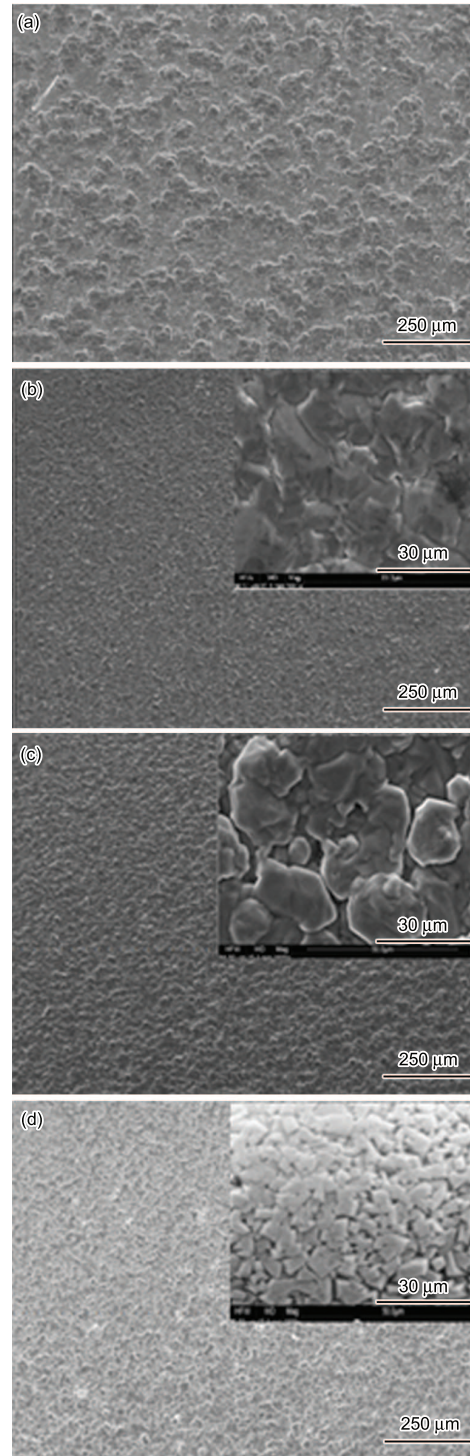


Fig.4 SEM micrographs of electrodeposited Al on Fe electrodes from $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid at (45 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ temperature with different current densities for 60 min electrolysis (a) 20 mA/cm^2 , (b) 25 mA/cm^2 , (c) 30 mA/cm^2 , (d) 35 mA/cm^2

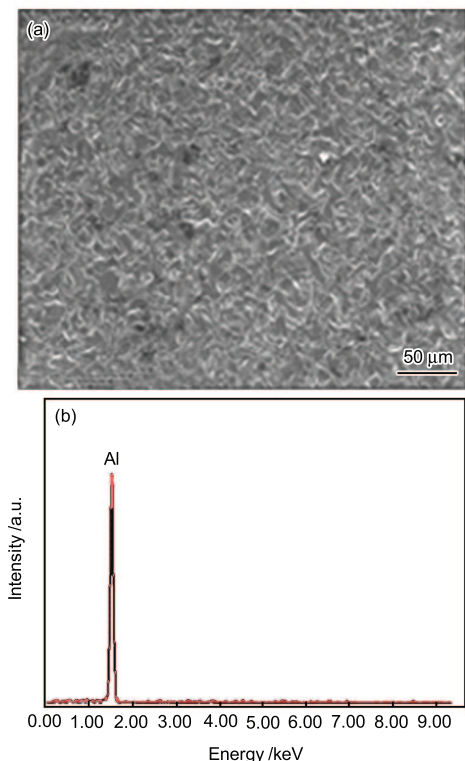


Fig.5 SEM micrograph of electrodeposited Al on Fe electrodes from $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ ionic liquid at $(45\pm 2)^\circ\text{C}$ temperature with 20 mA/cm^2 current densities for 60 min electrolysis (a), and EDAX profile for the area shown in the SEM micrograph Fig.5a(b)

(图 4d), 镀层表面铝呈粒状。随着电流密度的增大, 得到镀层铝的晶粒越细小。主要是由于一方面当电流密度小时, 形核的驱动力较小, 为了减小形核时的表面能, 铝质点依附于金属表面进行生长而成片状, 当电流密度较大时, 形核驱动力也较大, 为了减小晶粒的表面积, 铝质点呈粒状生长^[10]。另一方面可能由于电极面积小而电解时间长, 随着电流密度的增大, 沉积速度加快, 铝在阴极被还原的量也会增多, 电极表面覆盖满后, 已沉积铝的表面没有新鲜电极表面光滑和平整, 铝继续沉积会出现局部堆积现象。可见电流密度大小直接影响着镀层形貌。故要想获得致密良好的铝镀层, 应选择好电流密度和电镀时间。

3.5 镀层成份的分析

图 5 为摩尔比 2:1 的 $\text{AlCl}_3-[\text{bmim}]\text{Cl}$ 离子液体中添加一定量甲苯, $(45\pm 2)^\circ\text{C}$ 温度下, 电流密度 20 mA/cm^2 电解 60 min 的 SEM 及能谱图。从图 5b 可看出 Al 的峰很强, 含量很高。那些很微弱峰可能为 O 和 Cl。微量的 O 是由于金属 Al 比较活泼, 电解后样品与空气接触被氧化所致; 微量的 Cl 是由于样品上残留的离子液体中的 Cl 残留在样品表面。

4 结论

(1) 摩尔比 2:1 的 $2\text{AlCl}_3/[\text{bmim}]\text{Cl}$ 离子液体中, 加入少量甲苯, 控制不同的阴极电流密度, 在铁片上能够得到银白色、平整致密的铝镀层。

(2) 当电流密度为 20 mA/cm^2 时, 电流效率高达 97%; 当电流密度超过 30 mA/cm^2 后, 随电流密度的增加, 电流效率急剧降低, 当电流密度为 60 mA/cm^2 时, 电流效率仅为 67%。所得铝镀层厚度与电镀时间呈近似抛物线关系; 当电流密度小于 30 mA/cm^2 , 铝镀层厚度与电流密度呈近似直线关系。故镀层的厚度、电流效率可以通过调整电流密度和电镀时间来控制。

参考文献

- [1] Deng Y Q. Ionic liquid-property preparations and application. [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006 (邓友全. 离子液体 - 性质、制备与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006)
- [2] Zhao Y G, Vander N T J. Electrodeposition of aluminum from room temperature $\text{AlCl}_3\text{-TMPAC}$ molten salts [J]. Electrochem. Acta, 1997, 42(11): 1639-1643
- [3] Liao Q, Pitner W R, Gemma S, et al. Electrodeposition of aluminum from the aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room temperature molten salt benzene [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(3): 936-942
- [4] Reddy R G. Emerging technologies in extraction and processing metals [J]. Metall. Mater. Trans. 2003, 34B(2): 137-152
- [5] Yue G, Lu X, Zhu Y, et al. Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminum coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid [J]. Chem. Eng. J., 2009, 147(1): 79-86
- [6] Yue G, Zhang S, Zhu Y, et al. A promising method for electrodeposition of aluminum on stainless steel in ionic liquid [J]. AIChE J., 2009, 55(3): 783-796
- [7] Gao L, Wang L, Qi T, et al. Electrodeposition of aluminum from $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ ionic liquids [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2008, 24(6): 939-944
- [8] Jiang T, Chollier B M J, Dube G. Electrodeposition of aluminum from ionic liquids: Part I -electrodeposition and surface morphology of aluminum from aluminum chloride ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) ionic liquid [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 1-9
- [9] Tetsuya T, Toshiyuki N, Yasuhiko I. Nucleation and surface morphology of aluminum-lanthanum alloy electrodeposited in a LaCl_3 -saturated $\text{AlCl}_3\text{-EtMeImCl}$ room temperature molten salt [J]. Electrochem. Acta, 2002, 47(17): 2817-2822
- [10] Feng Q Y, Ding Z M, Jia L S, et al. Low temperature electroplating aluminum in molten salt [J]. Mater. Prot., 2004, 37(4): 1-3 (冯秋元, 丁志敏, 贾利山等. 低温熔融盐电镀铝的研究 [J]. 材料保护, 2004, 37(4): 1-3)

(下转第 328 页)