

溴代氯铝酸离子液体的微波合成及电沉积铝应用

张丽鹏, 葛志伟, 于先进, 王 捷, 董云会, 赵增典

(山东理工大学 化学工程学院, 淄博 255049)

摘 要: 采用新型微波合成方法制备溴代氯铝酸离子液体, 测试其物理化学性能, 并将其作为电解质应用于铝的电沉积。通过测定循环伏安曲线、计时电流曲线以及极化曲线探讨铝在 $2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ 离子液体中的电沉积机理。室温下在铜基体上进行铝的恒电位沉积, 沉积层形貌以及结构特性分别用 SEM、XRD 进行表征。结果表明: 溴代氯铝酸离子液体的新型微波合成与普通微波合成相比, 大大缩短了反应时间, 提高了产品性能; 铝的电沉积为准可逆的动力学行为, 沉积过程非单纯的扩散控制而是复杂的动力学限制步骤; 铝在不同电位下的沉积层大致分为 3 种典型形貌, 并对各种形貌产生的原因及特征进行分析。

关键词: 微波合成; 电沉积; 活化极化; 浓差极化

中图分类号: O646

文献标志码: A

Microwave synthesis of bromo-chloroaluminate ionic liquid and its application in aluminium electrodeposition

ZHANG Li-peng, GE Zhi-wei, YU Xian-jin, WANG Jie, DONG Yun-hui, ZHAO Zeng-dian

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A new microwave synthesis method was proposed to prepare bromo-chloroaluminate ionic liquid. The physical and chemical characteristics of this ionic liquid were tested and the ionic liquid was used as the electrolyte in aluminium electrodeposition. Electrochemical techniques of cyclic voltammetry, chronoamperometry and polarization curve (tafel) were used to investigate the mechanism of aluminium electrodeposition from $2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ ionic liquid. Constant potential electrodeposition of aluminium was conducted on the copper substrates at room temperature and the qualitative analysis of the deposits was performed using SEM and XRD, respectively. The results indicate that the reaction time of the new microwave synthesis of bromo-chloroaluminate is drastically reduced, comparing with that of the conventional methods, and the properties of chloroaluminate ionic liquid are improved. Aluminium electrodeposition from this ionic liquid is not a simple linear diffusion controlled process, but a quasi-reversible process with complex kinetic limitations. The aluminium deposits obtained at different potentials are mainly about three typical morphologies and the reason for the three typical morphologies and their characteristics are analyzed.

Key words: microwave synthesis; electrodeposition; activation polarization; concentration polarization

铝是地壳中储量最多的金属元素之一, 以其无毒、导热、导电、质轻、装饰性能好等优点被广泛应用于金属材料的表面防护。铝镀层的制备方法很多, 主要有热浸^[1-2]、热喷涂^[3]、溅射沉积^[4]、电沉积^[5-8],

其中电沉积制备易得到均匀致密的铝镀层, 被认为是一种最为有效的方法。然而铝是一种极为活泼的金属, 由于其电位比氢的电位还负, 使得在水溶液中电解铝难以进行。目前, 电沉积制备铝镀层主要在有机

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51054003, 50374045); 山东省自然科学基金资助项目(Y2007F60, ZR2011BL005); 山东省高等学校科技计划资助项目(J09LB59); 山东省中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2009NJ007); 淄博市科学技术发展计划资助项目(2008)

收稿日期: 2011-04-12; **修订日期:** 2012-03-01

通信作者: 于先进, 教授, 博士; 电话: 18253376831; E-mail: hgxyzlp@sdut.edu.cn

溶剂^[9]和无机熔盐体系中进行^[10-11]。虽然有机溶剂镀铝体系应用最早,工艺也相对成熟,但镀液配制复杂,电解液易燃,镀液性能不稳定、镀层易起泡等缺点大大制约了其广泛应用。随着熔盐电化学理论和技术的发展,熔盐电沉积制备铝镀层也得到了深入研究,然而熔盐的腐蚀性较强,对电解设备的要求也高,加之存在环境污染和能源利用率低等缺点,其长期大规模应用受到了限制^[12]。

从1914年WALDEN^[13]发现第一种离子液体[EtNH₃][NO₃]以来,对于离子液体的定义一直沿用至今。氯铝酸离子液体被认为是第一代离子液体。目前,离子液体的可设计性可以实现其特定功能,已广泛应用到催化、有机合成、分离、核能循环利用以及纳米材料等诸多领域^[14-17]。尽管离子液体已经过近百年的发展历程,但仍没有一种离子液体能超越氯铝酸离子液体在铝电沉积方面的优越性^[18-20]。氯铝酸离子液体导电率高、溶解性强,能有效弥补有机溶剂和熔盐电镀铝的缺点。HURLEY等^[21-22]首次研究了溴化乙基吡啶氯铝酸盐的特性,并将其成功应用到铝的电沉积当中,但对铝的电沉积机理未做详细研究。从1951年起,对氯铝酸离子液体中铝的电沉积的研究一直延续至今^[6,23-26]。

尽管在氯铝酸离子液体中沉积出了高质量的铝镀层,但是氯铝酸离子液体的常规制备往往需要大量的反应时间,而且需要大量的溶剂才能得到较高的产率。微波辅助合成较之传统的合成方法能大大缩短反应时间,已广泛应用于离子液体的合成当中^[27]。但是普通微波由于不能精确控制反应温度,容易导致反应产物的过热现象^[28]。而微波辅助反应中反应物的过热现象在加速反应速率的同时也容易使产物因温度过高而裂解^[29]。LAW等^[30]曾用水作为微波缓冲剂试图通过改装微波装置来解决该问题,然而,由于离子液体的反应物大都有很强的吸水性,在敞口反应器中进行该反应很难得到优质产品^[31]。

本文作者在可控温的密闭反应器中进行溴代氯铝酸离子液体的微波合成,研究该离子液体的物理特性并进一步探讨其在铝电沉积方面的应用。

1 实验

1.1 离子液体的合成及物化性能测试

将等摩尔的甲基咪唑和溴乙烷放入密闭的反应器中,依次连接好组件放入微波合成仪(Milestone

microwave lab station, Italy)合成中间体[EMIM]Br,中间体用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700)进行表征。将无水白色颗粒状三氯化铝缓慢加入到中间体中,此时的加入速度不宜过快以防止电解质因温度过高而裂解。为了更好地研究其工业应用前景,中间体及合成的溴代氯铝酸离子液体均无需纯化。为了计算中间体的合成产率,按以下步骤进行中间体的提纯:首先将中间体溶于乙腈,然后加入乙酸乙酯,急冷静置重结晶,倾倒入溶剂,如此反复操作2~3次后,在80℃下真空干燥24h,以上合成及提纯操作均在标准手套箱中进行(Mikrouna)。所制备的溴代氯铝酸离子液体的熔点以及玻璃相转化温度由差式扫描量热仪(热流型DSC Q100,美国生产)测得,密度采用比重瓶法测量,温度选用油浴控制(DF101S, Gongyi),绝对黏度由数字显示黏度计测定(NDJ-8S,上海生产),电导率由电导率仪测定(DDS-307,上海生产)。

1.2 电化学测试

循环伏安、计时电流以及极化曲线的测量均使用IM6e(ZAHNER, Elektrik, 德国生产)电化学工作站。以铝片(1.0 cm×1.0 cm)、铜片(0.25 cm×0.25 cm)和纯铝棒分别作为对电极、工作电极和参比电极。电极的前期处理尤为重要,首先电极先用不同目数的砂纸从大到小逐级抛光,然后用氧化铝打磨;超声波清洗4 min,然后在体积分数分别为25%硫酸(98%)、70%磷酸(85%)、5%硝酸(52.5%)的混合溶液中浸泡10 min左右^[26],清洗后将电极的非工作面涂上环氧树脂,最后用蒸馏水清洗,放入真空干燥箱(DZG-6050,上海森信生产)干燥待用。电解液选用2AlCl₃/[EMIM]Br,阴阳极间距保持在1 cm左右,工作和参比电极之间的距离小于1 mm。

1.3 铝的电沉积

铝的恒电位沉积实验在CHI电化学工作站(上海,中国)上进行。实验采用三电极体系,铝片(1.0 cm×1.0 cm)为阳极,铜片(1.0 cm×0.5 cm)为阴极,纯铝棒为参比电极,电极的前期处理与1.2节所述一样,电位范围选择在-0.25~-1.27 V,阳极和阴极之间的距离为1 cm,2AlCl₃/[EMIM]Br作为电解质,沉积时间为22 min。电沉积实验结束之后,先用无水乙醇冲洗阴极,然后再用蒸馏水冲洗。阴极沉积层分别用扫描电子显微镜(SEM, FEI-Sirion 200)、X射线衍射仪(XRD, D8 advance, bruker/axs)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 溴代氯铝酸离子液体的特性

溴代咪唑鎓盐的制备过程是典型的季铵化反应,也是一个很重要的 SN2 亲核取代反应,所以溶剂对该反应的影响很大。微波强化合成过程中,为了避免其他溶剂因难以除去而对离子液体的纯度有所影响,通常只使用微过量的卤化烷(一般摩尔过量 10%~20%)进行反应^[28, 32]。可控温的微波合成实验过程中,微过量的溴乙烷对产物产率没有显著的影响,结果如表 1 所列。

微波合成[EMIM]Br 的温度时间曲线图如图 1 所示。从图 1 可以看出,在反应 30 s 后反应器温度稍微偏离程序设定曲线,这主要是反应物过热导致的。BAGHURST 和 MINGOS^[33]发现在常压微波反应过程中,反应物的温度通常会超过其沸点 13~26 °C,并首次研究了过热现象对反应的影响。在本实验中,随着温度升高部分未参与反应的溴乙烷迅速生成了气相,从溶剂内部逐渐向表面扩展,热量的逆向传递导致了反应物过热。仪器的温度控制系统能及时检测到温度偏离,通过急冷和减小功率使得反应运行曲线在接下来的 90 s 与程序设定曲线非常吻合,很好地解决了离子液体合成中的反应物过热的问题。

氯铝酸离子液体的性质往往取决于氯化铝的含量^[21, 34-35]: AlCl₃/[EMIM]Br 离子液体中反应物主要是以[EMIM]Br:AlCl₃ 形式键合,其组成形式可用下面反应式表示。

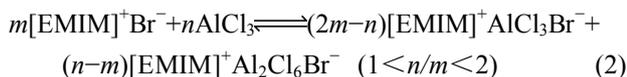
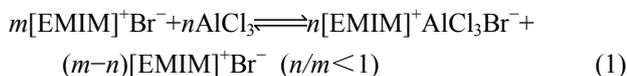


表 1 在不同操作条件下离子液体的微波合成

Table 1 Microwave synthesis of ionic liquids under different conditions

[C _n MIM]Br	Power/W	Time/s	Temperature/°C	Mole ratio of C _n Br to [MIM]	Yield/%
n=2	80 ¹⁾ , 100 ²⁾	30 ^{a)} , 150 ^{b)}	80	1	94
	80 ¹⁾ , 100 ²⁾	30 ^{a)} , 220 ^{b)}	80	1	94
	80 ¹⁾ , 100 ²⁾	30 ^{a)} , 150 ^{b)}	80	1.2	94
n=4	120 ¹⁾ , 140 ²⁾	120 ^{a)} , 1080 ^{b)}	150	1	95
	120 ¹⁾ , 140 ²⁾	120 ^{a)} , 1480 ^{b)}	150	1	95
	120 ¹⁾ , 140 ²⁾	120 ^{a)} , 1080 ^{b)}	150	1.2	95

1) The first stage of temperature increasing; 2) The second stage of temperature holding.

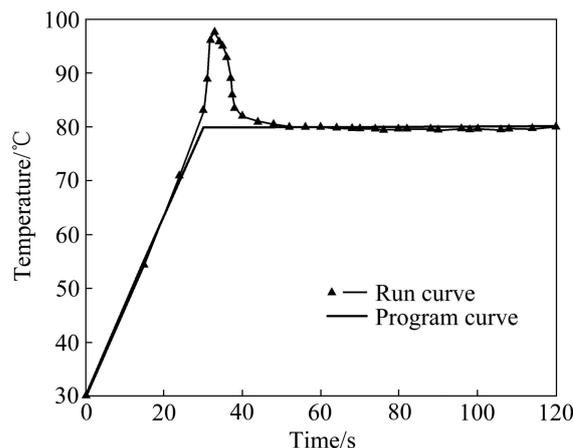


图 1 [EMIM]Br 微波反应过程中的温度—时间曲线

Fig. 1 Temperature—time curve for synthesis of [EMIM]Br ionic liquids

这里 Al₂Cl₆Br⁻ 为路易斯酸,而铝的电沉积只能在酸性氯铝酸离子液体中进行^[18, 34-36],所以 2AlCl₃/[EMIM]Br 离子液体中铝的电沉积反应方程式为



2AlCl₃/[EMIM]Br 的物化性质与氯化铝的摩尔分数的关系如图 2 所示。从图 2(a)可以看出,混合物的熔点跟氯化铝的摩尔分数不成线性改变,而无相互作用的混合物的熔点通常会随着一种物质含量的改变而线性改变。当氯化铝摩尔分数增加至 33% 的时候,温度在约 9 °C 的时候出现第一个最低点如图中点 1 所示。随着氯化铝的继续增加,混合物的熔点开始上升,在氯化铝摩尔分数为 50% 时熔点升至 52 °C; 继续增加氯化铝的含量,在氯化铝摩尔含量约为 66.7% 温度再次出现最小值(约为 -96 °C),如图中点 2 所示。两个最小值的出现表明当时的温度很有可能是在该摩尔分数下离子液体的玻璃相温度^[37],而氯化铝高温熔盐体系却没有这种特性,这也为氯铝酸离子液体在室温下

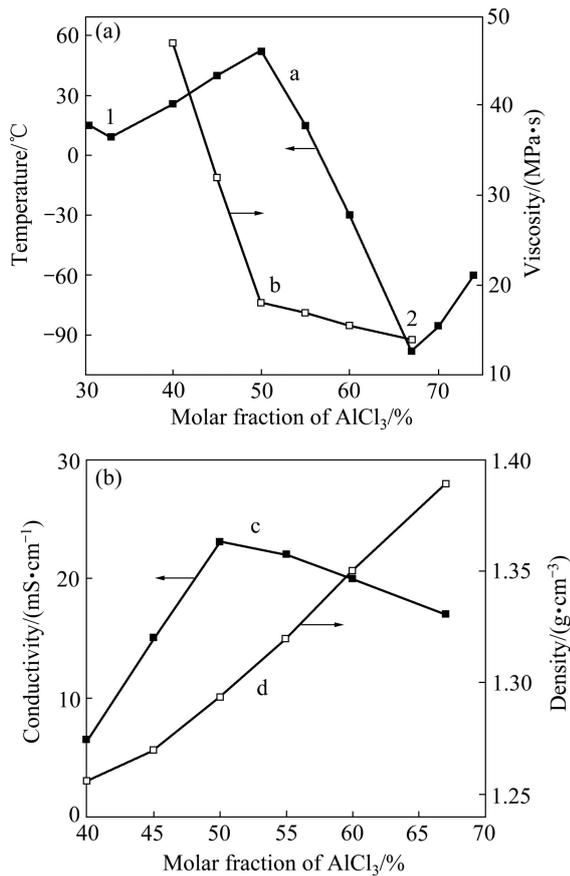


图 2 $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ 离子液体的物性数据
Fig.2 Properties of $\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ ionic liquid

的广泛应用提供了可能。图 2 中曲线 b、c、d 分别对应着溴代氯铝酸离子液体的黏度、电导率和密度随氯化铝摩尔分数的变化曲线, 可以看出这些物性参数跟液体的组成有着很大关系。图 2 中曲线 a、b、d 在氯化铝摩尔分数为 66.7% 时均表现出优良的特性, 唯独曲线 c 表现出离子液体在氯化铝摩尔分数为 66.7% 时的导电性低于氯化铝摩尔分数为 50% 时的导电性, 这可能是键能稍高的 $[\text{EMIM}]^+ \cdots \text{AlCl}_3\text{Br}^-$ 逐渐被 $[\text{EMIM}]^+ \cdots \text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}^-$ 取代所导致的结果。由于氯铝酸离子液体中铝可被沉积出来的氯化铝摩尔分数为 54%~70%, 而且最低共熔点出现在氯化铝摩尔分数为 66.7% 处, 因此, 综合溴代氯铝酸离子液体各物化性质, 选择氯化铝摩尔分数为 66.7% 的离子液体作为研究对象。

2.2 电沉积机理

2.2.1 循环伏安曲线分析

$2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ 离子液体中扫描电位范围 ($-1.5\sim 2.0 \text{ V}$) 所测得循环伏安曲线如图 3(a) 所示。还原峰 b 对应着反应方程式(3)中铝的沉积, 还原峰 b' 和 a'

则分别对应着 AlR_4^- (R 为 Cl 或者 Br) 引起的还原和氧化; 随着电位逐渐正扫, 还原峰 a 的出现则对应着铝沉积层的溶解。当扫描电位范围控制在 $-1.0\sim 1.5 \text{ V}$ 时 (如图 3(b) 所示), 则可以避免 AlR_4^- 参与的氧化还原反应, 同时铝的沉积峰出现了一个反向环, 反向环的出现表明在铝的沉积过程中, 需要一个很大的过电位才能实现其结晶成核及长大。从图 3(b) 还可以看出, 随着扫描速率的不断增大, 循环伏安曲线表现出更大的峰电位差。阳极峰不断正移和阴极峰不断负移表明, $2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ 中铝的电沉积动力学为准可逆行为。由图 3 可见, 电流密度在铝氧化峰 a 之后均出现了较宽的钝化平台, 这可能是由于铝在氯铝酸离子液体中的钝化所致。

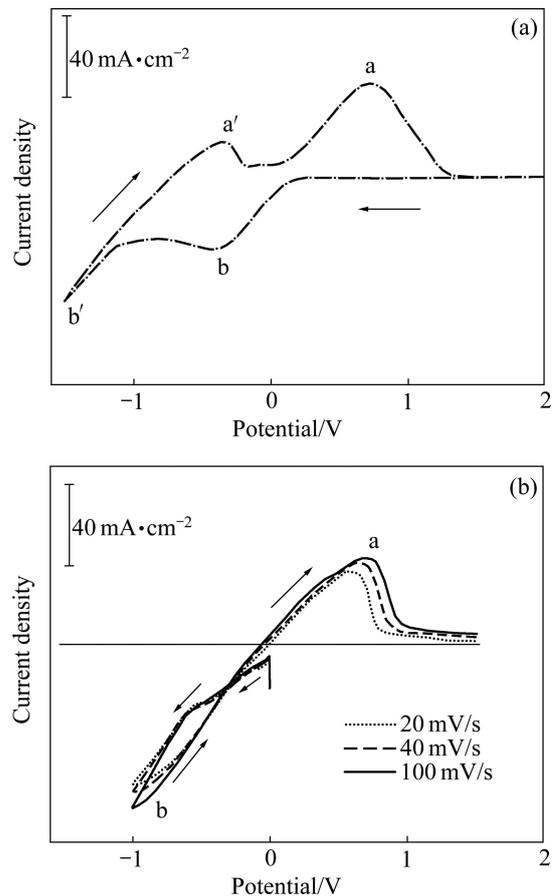


图 3 室温下 $2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ 中铜电极上的循环伏安曲线
Fig. 3 Voltammogram recorded on Cu substrate in $2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br}$ ionic liquid at room temperature: (a) Scanning rate of 50 mV/s , potential range of $-1.5\sim 2.0 \text{ V}$; (b) Voltammogram obtained at different sweeping rates with scanning potential range of $-1.0\sim 1.5 \text{ V}$

如图 4 所示, 阴极电流密度 (j_p) 与扫描速度平方根基本呈线性关系, 但是随着扫描速率的不断增大, 峰

电流却稍微偏离直线，可以看出铝沉积过程非单纯的扩散控制而是伴随着电荷传递或质量传递控制的复杂动力学限制步骤，这与 LAI 等^[38]的研究结论一致。

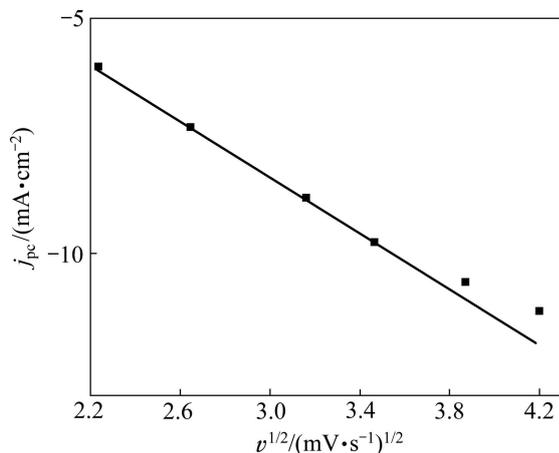


图4 室温下 2AlCl₃/[EMIM]Br 中阴极电流密度和扫描速度平方根的关系

Fig. 4 Relationship between cathodic peak current density (j_{pc}) and square root of scanning rate (v) in 2AlCl₃/[EMIM]Br ionic liquid at room temperature

2.2.2 暂态曲线分析

目前，尽管对氯铝酸离子液体中铝的电沉积机理研究较多^[23, 25-26]，但是对其反应动力学控制步骤仍不清楚。铝沉积过程中的计时电流曲线如图 5 所示。由图 5 可见，计时电流曲线大致分为 3 个区域，区域 1 中电流的迅速增加主要是由于阴极的活化极化，其活化极化程度跟过电位有很大关系，通常过电位越大其

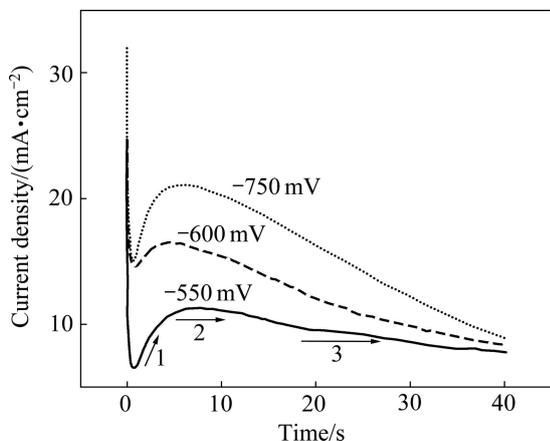


图5 室温下 2AlCl₃/[EMIM]Br 中不同电位下铝电沉积的时间暂态曲线图

Fig. 5 Current density—time transients curves obtained in 2AlCl₃/[EMIM]Br ionic liquid with different potentials at room temperature

对应的活化极化程度越大；区域 2 实现了电流的增加到减小的过渡，该区域不仅较小且短暂，随着过电位的增加趋势会更明显，这可能是活化极化和浓差极化共同控制下的结果；区域 3 中电流随着时间的增加而降低并逐渐趋于恒定，随着反应的继续进行，浓差极化逐渐成为主要的控制步骤。对于区域 3 中浓差极化的发生有很多种解释，KAMAVARAM 等^[39]认为这与阳极钝化有关，由于阳极表面形成了一层不溶物阻碍了铝的溶解，电解液中反应界面的铝盐得不到及时供给，所以产生了浓差极化。

2.2.3 极化曲线分析

极化曲线(Tafel)如图 6 所示，根据式(4)

$$\lg j = \lg j_0 + \left(\frac{-\alpha_c n F}{2.303 RT}\right) \eta \tag{4}$$

式中： η 为阴极过电位，V； j 为阴极电流密度，mA/cm²； R 为摩尔气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 为热力学温度，K； j_0 为交换电流密度，mA/cm²； α_c 为阴极电荷传递系数； n 为转移电子数； F 为法拉第常数，96 485 C/mol。

对阴极支强活化区(ab 段)进行线性拟合，由该线斜率可计算出阴极的电荷传递系数约为 0.2，交换电流密度 (j_0) 可以通过阴极支和阳极支强活化区的直线部分外推至交点，由交点的纵坐标通过式(4)可求得电流密度约为 10.2 mA/cm²。这也进一步验证了铝在氯铝酸离子液体中沉积为准可逆行为。阳极支电流曲线 cd 段同循环伏安曲线分析中(见图 3)出现的钝化平台一样可能是由于铝的阳极钝化。对于铝电极在氯铝酸离子液体中的钝化现象至今没有很准确的解释，HOLLECK 和 GINER^[40]认为在 AlCl₃ 熔盐体系中铝电极的钝化原理如下：随着阳极电流密度的不断增加，

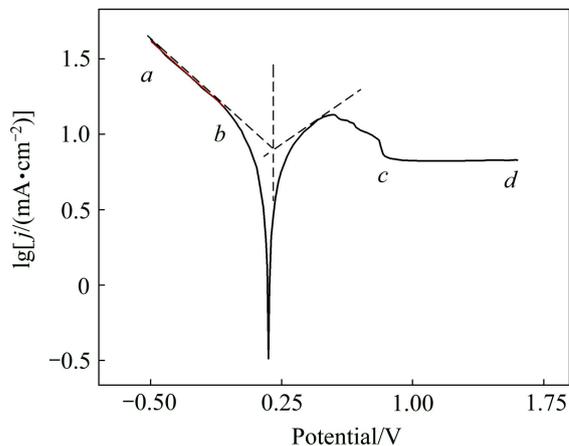


图6 室温下 2AlCl₃/[EMIM]Br 的极化曲线图

Fig. 6 Polarization curve of 2AlCl₃/[EMIM]Br ionic liquid at room temperature

铝电极上覆盖了不溶的固态盐层, 严重阻碍了铝阳极的溶解。这种解释也适用于铝电极在氯铝酸离子液体中钝化, 且能与计时电流曲线中(见图5)区域3的浓差极化现象很好吻合。

2.3 铝沉积层特征

图7所示为不同电解条件下得到的铝沉积层的SEM像。从图7可以看出, 铝沉积层主要有3种典型的形貌。在较低的电位条件下(-0.25~-0.45 V), 铝镀层主要是颗粒状结晶, 镀层均匀致密, 附着性能好。在该区域范围内, 铝电沉积主要受到活化极化的影响, 此时电极表面的反应物非常充足, 能够充分地在反应界面进行电子交换。Al离子在反应界面得到电子后沉积成晶体表面的单个原子, 然后单个原子将会沿着晶体表面的空位或台阶等能量最低的地方进行迁移, 最终晶化成晶体的一部分。由于溶质在该区域比较富足, Al原子在界面上的迁移速度均匀, 所以沉积的表面形

态较好, 如图7中插图a、b、c所示, 该条件下更易于得到如图8(a)所示的光亮的铝沉积层。

当继续增大过电位(-0.56~-0.88 V), 铝晶体颗粒明显呈现出规则的六边形层状结构。在该区域内, 铝的沉积不仅受到活化极化影响同时还受到浓差极化的影响。由于过电位增加加快了化学反应速度, 单位时间内扩散到电极表面的溶质的量开始不能满足化学反应消耗的量, 体系中开始出现了浓差极化。在活化极化和浓差极化共同控制下, Al原子迁移扩散的速度变得不均匀, 部分原子仍可以顺着晶体表面的台阶层状生长, 如图7中插图d、e、f所示, 该条件下易得到图8(b)所示的铝沉积层, 该沉积层的光亮程度明显下降。

当过电位超过-1.05 V时, 铝沉积层开始出现明显的分型结构, 镀层也变得更不均匀。铝分型结构的生长机理除了扩散和电成核之外, 浓差极化可能是导致其生长的最主要原因。当过电位增至完全浓差极化

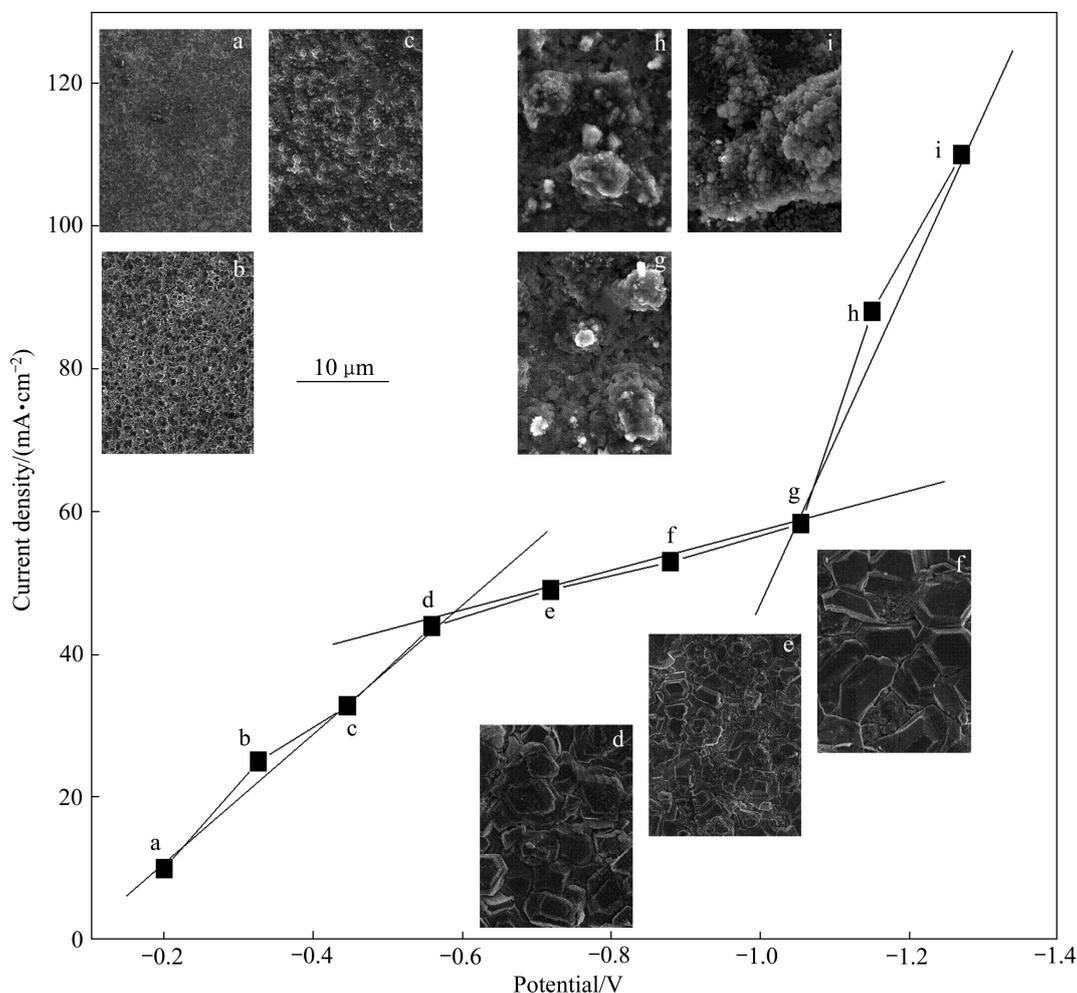


图7 不同电解条件下的铝沉积层形貌以及相对应的各点做成的电流密度—电位折线图

Fig. 7 Curves for aluminum electrodeposition at different potentials at room temperature with corresponding morphology of aluminum deposits marked on curve

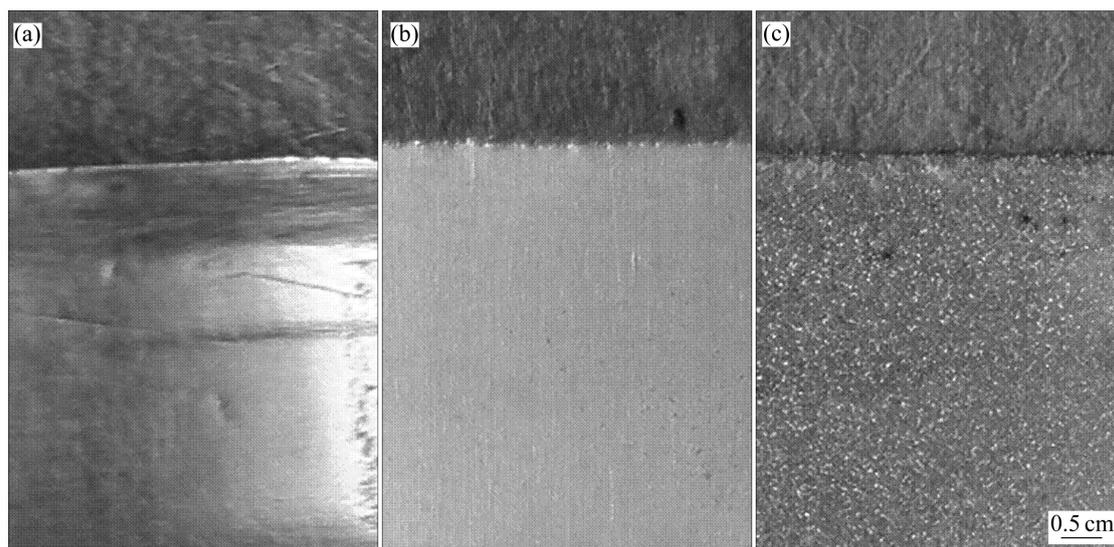


图8 不同沉积条件下铝沉积层的数码照片

Fig. 8 Digital photos of Al deposits with different potentials: (a) $-0.25\sim-0.45$ V; (b) $-0.56\sim-0.88$ V; (c) Below -1.05 V

区时，由于铝阳极的钝化导致了电解液中铝盐在电极反应界面的浓度减少，而沉积表面的凸起部分受其影响较小，此时，沉积层生长形态就会表现出更明显的分形结构，如图7中插图g、h、i所示。浓差极化程度的增加加剧了铝沉积层表面的不均匀性，而呈现出图8(c)所示的暗灰色粗糙表面。

图9所示为具有3种典型形貌的沉积层的XRD谱。从图9可以看出，沉积层主要是以(111)和(200)晶面生长而且尤以(111)面方向取向最强。3种形貌之间的不同主要表现在衍射峰的强度和宽度上，颗粒状

沉积层由于处于活化极化控制区，晶粒会以最优生长方向生长从而表现为(111)晶面的峰尖锐且强度最高。随着浓差极化的加剧，沉积层开始出现了分形结构，凸出的部分仍然受活化极化控制以其最优生长方向生长，沉积结构的不均匀性和表面缺陷导致了衍射峰强度降低和衍射峰的宽化。

3 结论

1) 采用新型微波法合成溴代氯铝酸离子液体，反应时间短，物化性能优良。

2) 铝在 $(2\text{AlCl}_3/[\text{EMIM}]\text{Br})$ 离子液体中的电沉积动力学为准可逆，同时沉积过程为非单纯的扩散控制，而是复杂动力学限制步骤。

3) 铝电沉积层大致可分为3种典型形貌，分别为颗粒状、六边形及分型结构，六边形层状结构和分型结构的出现则主要是电极的不同极化方式造成的，浓差极化加速了铝分型结构形貌的生长。由于表面结构的差异，不同形貌的沉积层XRD衍射峰强度和宽度不同。

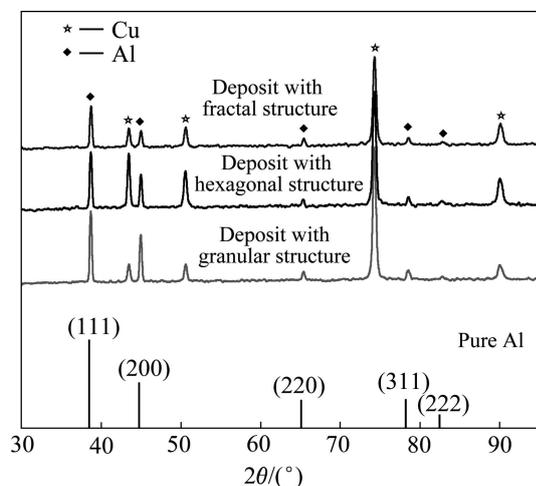


图9 具有3种典型形貌的铝沉积层的XRD谱以及纯铝的标准卡片

Fig. 9 XRD patterns of Al deposits that having three typical morphologies and standard data (ICDD) of pure Al

REFERENCES

- [1] WANG D, SHI Z. Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2004, 227(1/4): 255-260.

- [2] WANG D, SHI Z, ZOU L. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 214(1/4): 304–311.
- [3] PAREDES R S C, AMICO S C, D'OLIVEIRA A S C M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 3049–3055.
- [4] BOOGAARD A, VAN DEN BROEK J J. Crystallisation and electrical resistivity of sputter-deposited aluminium-germanium alloy films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 401(1/2): 1–6.
- [5] CAPORALI S, FOSSATI A, BARDI U. Oxidative post-treatments for enhanced corrosion resistance of aluminium electrodeposited from ionic liquids[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(1): 235–241.
- [6] BARCHI L, BARDI U, CAPORALI S, FANTINI M, SCRIVANI A. Electroplated bright aluminium coatings for anticorrosion and decorative purposes[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 67(2): 146–151.
- [7] LI B, CHEN Y, YAN L, MA J. Pulse current electrodeposition of Al from an AlCl_3 -EMIC ionic liquid containing NdCl_3 [J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(6): 523–525.
- [8] LI B, FAN C, CHEN Y, LOU J, YAN L. Pulse current electrodeposition of Al from an AlCl_3 -EMIC ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(16): 5478–5482.
- [9] ZIEGLER K, LEHMKUHL H. Die elektrolytische abscheidung von aluminium aus organischen komplexverbindungen[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1956, 283(1/6): 414–424. (in German)
- [10] UEDA M, KIGAWA H, OHTSUKA T. Co-deposition of Al-Cr-Ni alloys using constant potential and potential pulse techniques in AlCl_3 -NaCl-KCl molten salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(7): 2515–2519.
- [11] JAFARIAN M, MAHJANI M G, GOBAL F, DANAEE I. Effect of potential on the early stage of nucleation and growth during aluminum electrocrystallization from molten salt (AlCl_3 -NaCl-KCl)[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 588(2): 190–196.
- [12] SIMKA W, PUSZCZYK D, NAWRAT G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(23): 5307–5319.
- [13] WALDEN P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. *Bull Russian Acad Imper Sci St Petersburg*, 1914, 8(6): 405–422. (in Russian)
- [14] 田鹏, 杨家振, 许维国, 宋溪明, 刘建国, 薛红, 刘尚长, 梁志德. 稀散金属室温离子液体研究(I): InCl_3/BPC 体系[J]. *化学学报*, 2002, 60(10): 1811–1816.
- TIAN Peng, YANG Jia-zhen, XU Wei-guo, SONG Xi-ming, LIU Jian-guo, XUE Hong, LIU Shang-chang, LIANG Zhi-de. Studies on room temperature ionic liquid containing rarely scattered metals (I): The system of InCl_3/BPC [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(10): 1811–1816.
- [15] 李富伟, 夏林飞, 夏春谷. 溴化锌-离子液体复合催化体系高效催化合成环状碳酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(2): 343–345.
- LI Fu-wei, XIA Lin-fei, XIA Chun-gu. Synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ionic liquid mediated ZnBr_2 catalytic system[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2005, 26(2): 343–345.
- [16] 杨家振, 金一, 曹英华, 孙立贤, 谭志诚. 室温离子液体电化学稳定性的研究[J]. *高等化学学报*, 2004, 25(9): 1733–1735.
- YANG Jia-zhen, JIN Yi, CAO Ying-hua, SUN Li-xian, TAN Zhi-cheng. Studies on electrochemical stability of room temperature ionic liquids[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2004, 25(9): 1733–1735.
- [17] 马军德, 李冰, 颜灵光, 陈彦. ZnCl_2 -EMIC 离子液体中电沉积锌[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(6): 1135–1142.
- MA Jun-de, LI Bing, YAN Ling-guang, CHEN Yan. Electrodeposition of zinc from zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(6): 1135–1142.
- [18] ENDRES F, MACFARLANE D, ABBOTT A. Electrodeposition from ionic liquids[M]. John Wiley & Sons. Inc., 2008: 84–126.
- [19] ABBOTT A, MCKENZIE K. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(37): 4265–4279.
- [20] TSUDA T, HUSSEY C. Electrochemical applications of room-temperature ionic liquids[J]. *Electrochemical Society Interface*, 2007, 16(1): 42–49.
- [21] HURLEY F H, THOMAS P, WIER J. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1951, 98(5): 203–206.
- [22] HURLEY F H, THOMAS P, WIER J. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1951, 98(5): 207–212.
- [23] YUE G, ZHANG S, ZHU Y, LU X, LI S, LI Z. A promising method for electrodeposition of aluminium on stainless steel in ionic liquid[J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(3): 783–796.
- [24] CHANG J K, CHEN S Y, TSAI W T, DENG M J, SUN I W. Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1602–1606.
- [25] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUB G, LASIA A, BRISARD G M. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids (Part II): Studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl_3)-trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(1/2): 10–18.
- [26] 佟静, 张庆国, 洪梅, 杨家振. 铝基离子液体 BMIAICl_4 的热力学性质[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(1): 71–75.

- TONG Jing, ZHANG Qing-guo, HONG Mei, YANG Jia-zhen. Thermodynamic properties of ionic liquid BMIAICl₄[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(1): 71–75.
- [27] CRAVOTTO G, BOFFA L, L'EV QUE J, ESTAGER J, DRAYE M, BONRATH W. A speedy one-pot synthesis of second-generation ionic liquids under ultrasound and/or microwave irradiation[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2007, 60(12): 946–950.
- [28] DEETLEFS M, SEDDON K. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(2): 181–186.
- [29] DE LA HOZ A, DIAZ-ORTIZ A, MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(2): 164–178.
- [30] LAW M, WONG K, CHAN T. Solvent-free route to ionic liquid precursors using a water-moderated microwave process[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(4): 328–330.
- [31] KHADILKAR B M, REBEIRO G L. Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel[J]. *Organic Process Research & Development*, 2002, 6(6): 826–828.
- [32] EARLE M J, GORDON C M, PLECHKOVA N V, SEDDON K R, WELTON T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 79(2): 758–764.
- [33] BAGHURST D R, MINGOS D M P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992(9): 674–677.
- [34] ZHAO Y, VANDERNOOT T J. Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(1): 3–13.
- [35] WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071–2084.
- [36] GALINSKI M, LEWANDOWSKI A, STEPNIAK I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5567–5580.
- [37] FANNIN A A, FLOREANI D A, KING L A, LANDERS J S, PIERSMA B J, STECH D J, VAUGHN R L, WILKES J S, WILLIAMS J L. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(12): 2614–2621.
- [38] LAI P K, SKYLLAS-KAZACOS M. Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 248(2): 431–440.
- [39] KAMAVARAM V, MANTHA D, REDDY R G. Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids: Effect of process variables on current efficiency and deposit characteristics[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(16/17): 3286–3295.
- [40] HOLLECK G L, GINER J. The aluminum electrode in AlCl₃-alkali-halide melts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119(9): 1161–1166.

(编辑 何学锋)