

Urea-NaCl-ZnCl₂ 离子液体中电沉积 Zn-Ti 合金

刘成虎, 华一新, 徐存英, 李艳, 裴启飞, 吴振

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 采用电化学方法研究 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体中 Ti(IV) 在玻碳电极的阴极还原过程, 并应用恒电位沉积考察温度、电位和 ZnCl₂ 含量对沉积层的影响。结果表明: 阴极反应为准可逆反应, Ti(IV) 可逐步还原为 Ti(0); 在低碳钢上, Zn 和 Ti 发生诱导共沉积, 得到平整的沉积层; 适当提高沉积温度和电位可使沉积颗粒细化, 镀层表面更加致密平整, 但 ZnCl₂ 含量的增加对 Zn-Ti 合金沉积有阻碍作用; 当 ZnCl₂ 的摩尔分数为 10%、温度为 80 °C、沉积电位为 -1.5~ -2.0 V 时, 得到的镀层平整、致密、光滑, 粒径约为 0.8 μm。

关键词: Zn-Ti 合金; TiCl₄; NaCl; urea-ZnCl₂; 电化学沉积

中图分类号: TG146.4 文献标志码: A

Electrodeposition of Zn-Ti alloy in urea-NaCl-ZnCl₂ ionic liquid

LIU Cheng-hu, HUA Yi-xin, XU Cun-ying, LI Yan, PEI Qi-fei, WU Zhen

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The cathode reaction process of Ti(IV) in urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ ionic liquid was studied with the electrochemical methods. The electrodeposition was carried out by the controlled potential method. The effects of temperature, potential and ZnCl₂ content of ionic liquid on the coating were studied. The results indicate that the cathode reaction is a quasi-reversible reaction and Ti(IV) can be reduced to Ti(0) through stepwise reduction. The flat and compact deposits on the mild steels are obtained by the induced codeposition of Zn and Ti. Increasing temperature and potential properly is favorable to obtaining the finer and more compact deposits. However, the codeposition is inhibited by the increase of ZnCl₂ content. The coating with crystal size of nearly 0.8 μm is obtained when the mole fraction of ZnCl₂ is 10%, the temperature is 80 °C and the potential varies from -1.5 to -2V.

Key words: Zn-Ti alloy; TiCl₄; NaCl; urea-ZnCl₂; electrochemical deposition

Zn-Ti 合金因其密度低、稳定性好、抗腐蚀性能优异、耐高温和抗酸碱等优点广泛应用于军事、建筑和汽车制造等领域。目前, 工业上常用热浸的方法来制备 Zn-Ti 合金镀层, 然而热浸镀容易使部件产生氢脆, 造成能耗高、电流效率低、污染环境等问题, 严重制约了 Zn-Ti 合金的发展。离子液体电沉积金属, 因其电化学窗口宽、蒸气压几乎可以忽略、热稳定性好、化学和电化学稳定性优良, 克服了水溶液和高温熔盐电解的缺陷, 成为国内外很热门的研究方向^[1-8]。

目前, 许多科研工作者对离子液体中钛的电化学行为和电沉积锌、钛及其合金开展了大量工作^[9-11]。钛的还原过程比较复杂, 对于低价态 Ti(III) 在氯化物熔体中的还原过程, 一般认为是 Ti(III) → Ti(II) → Ti(0), 且离子扩散为速度控制步骤^[12-13]; 对于高价态 Ti(IV) 的电化学行为, 不同学者得到的结果不同。PRADHAN 和 REDDY^[14]、TSUDA 等^[15]、ARAVINDA 等^[16]认为在三氯化铝咪唑型离子液体中, Ti(IV) 的还原过程为 Ti(IV) → Ti(III) → Ti(II) → Ti(0), 包覆在基体

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50864009)

收稿日期: 2011-11-16; 修订日期: 2012-04-28

通信作者: 徐存英, 教授, 博士; 电话: 13669731680; E-mail: xucunying@gmail.com

上的 $TiCl_3^-$ 钝化层阻碍体系中的电化学反应，最终能得到钛含量为 19%~27%(质量分数)的 Al-Ti 合金；AURBACH 等^[17]研究了在 $TiCl_4$ -THF-TBACl 体系中高价态 Ti(IV)的电化学行为，发现 Ti(IV)只能被还原为 Ti(III)而得不到 Ti(0)；ANDRIYKO 等^[18]的研究结果表明， TiF_4 在 1-丁基-2,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐中也只发生 $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ 的一步还原；LI 等^[19]研究了 LiF-NaF-KF-K₂TiF₆ 体系中 Ti(IV)的电化学还原，发现 Ti(IV)的电化学还原机理为 3 步骤电荷传递反应 $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(I) \rightarrow Ti(0)$ ；秦臻等^[20]研究了冰晶石系电解质中 Ti(IV)的还原过程，结果表明 Ti(IV)在石墨电极上分两步还原 $Ti(IV) \rightarrow Ti(I) \rightarrow Ti(0)$ ，在铝阴极上一步还原为单质钛 $Ti(IV) \rightarrow Ti(0)$ 。

本文作者选用尿素(urea)-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 体系，研究钛离子在玻碳电极上的阴极还原过程，并考察温度、沉积电位和 ZnCl₂ 含量对 Zn-Ti 合金沉积层质量的影响。

1 实验

1.1 试剂和主要仪器

尿素(AR)，国药集团化学试剂公司生产；NaCl(AR)，天津风船化学试剂科技有限公司生产；ZnCl₂(AR)，天津风船化学试剂科技有限公司生产；TiCl₄(CP)，国药集团化学试剂公司生产。

RET 安全控制型加热磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司生产)；CHI760C 型电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)。

1.2 离子液体的制备

将尿素放入干燥箱内于 80 °C 干燥 12 h，ZnCl₂ 具有强吸水性且在空气中极易水解，其干燥方法参见文献[21]。

将尿素和 ZnCl₂ 按不同的摩尔比均匀混合，油浴加热至 80 °C，熔融后磁力搅拌至清亮无色液体；分别加入饱和浓度为 1.67 mol/L 的 NaCl 溶液，使其完全溶解于 urea-ZnCl₂ 离子液体中，溶解后冷却、干燥储存。

80 °C 下，向制备的 urea-NaCl-ZnCl₂ 离子液体中加入 0.43 mol/L 的 TiCl₄，磁力搅拌得均匀稳定的血红色离子液体。

1.3 电化学测试和电沉积

在氩气保护下，采用三电极体系于 80 °C 进行离

子液体循环伏安(CV)和电沉积。电化学测试时，参比电极和辅助电极均为铂电极(d1 mm)，工作电极为玻碳(GC)电极(d4 mm)，电极用 Al_2O_3 在麂皮上研磨光亮并用去离子水清洗；电沉积时，参比电极为铂电极(d1 mm)，阳极材料为锌片(3.0 cm × 1.5 cm)，阴极为低碳钢 Q235(3.0 cm × 1.5 cm)，电极间距为 1 cm。沉积前将低碳钢片压平整，用稀盐酸(0.1 mol/L)清洗 1 h 以除去表面氧化膜和镀锌层，然后用 4、5 和 6 号金相砂纸将表面打磨光亮，锌片只需要用 6 号金相砂纸打磨光亮即可，然后将打磨好的电极片用无水乙醇浸泡以去除油脂，最后用去离子水冲洗吹干备用。

2 结果和讨论

2.1 Ti^{4+} 的电化学还原

图 1 所示为往含 1.67 mol/L NaCl 的 urea-ZnCl₂(9:1, 摩尔比)离子液体中加入 TiCl₄ 前后 GC 电极上的 CV 曲线。其中，图 1(a)所示为不含 TiCl₄，图 1(b)所示为加入 0.43 mol/L 的 TiCl₄，开路电位分别为 0.61 和 -0.01 V。电位扫描从 1 V 开始，向负方向移动，达到 -1.6 V 之后回扫到 1 V，温度为 80 °C，扫描速率为 50 mV/s。

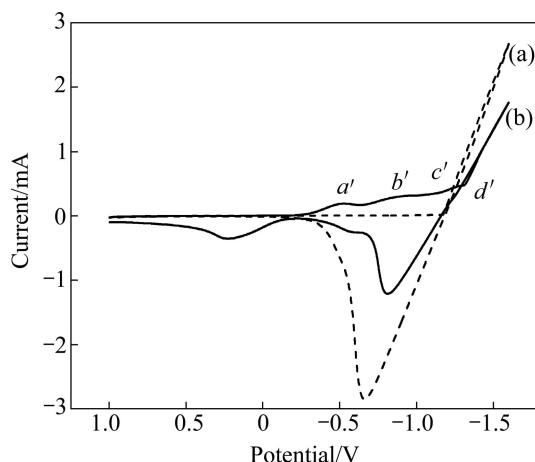


图 1 Urea-NaCl-ZnCl₂ 和 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves of urea-NaCl-ZnCl₂ (a) and urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ (b) ionic liquid

由图 1(a)可知：由负方向扫描至 -1.1 V 时电流急剧上升，形成强还原峰，对应于锌的还原；正向回扫出现电流滞环，表明锌以纯锌晶体形式析出时存在电结晶形核过电位^[22]；在 -1.2~ -0.15 V 范围内出现很宽的强峰，对应于大量锌的氧化。在整个扫描过程中只

出现一对锌的氧化还原峰, 表明离子液体在此电位范围内比较稳定, 没有发生分解。

添加 TiCl₄ 后, CV 曲线中增加了 a' (-0.53 V)、 b' (-0.89 V) 和 c' (-1.1 V)3 个还原峰, 而且 d' (-1.25 V) 的还原峰和电流滞环负移, 见图 1(b)。经分析, a' 处对应的反应为 Ti(IV)→Ti(III), b' 处对应的反应为 Ti(III)→Ti(II), c' 处为锌的还原, d' 处相对于图 1(a) 中锌的还原峰产生负移, 表明锌沉积后形成晶核, 诱导 Zn-Ti 大量共沉积, 具体原因分析如下: 在 GC 电极和低碳钢片上分别在 -0.53、-0.89、-1.1 和 -1.25 V 电位下电解 2 h, 结果发现在 -0.53 V 电位下电解后, 离子液体变为紫色(Ti³⁺的特征颜色^[23-24]), 基体上无沉积层, 说明有 Ti³⁺生成, 其反应为 Ti(IV)→Ti(III); 在 -0.89 V 电位下电解后, 离子液体变为深紫色, 基体上也无沉积层, 说明 b' 处发生的反应可能为 Ti(III)→Ti(II); 在 -1.1 V 电位下电解后, 离子液体仍然为深紫色, 基体上有亮白色沉积层, 经 EDAX 分析只含锌, 说明 c' 处发生的反应为 Zn(II)→Zn(0); 在 -1.2 V 电位下电解后, 离子液体变为紫黑色, 基体上有亮白色沉积层, 经 EDAX 分析含有锌和钛, 说明锌首先形成晶核, 然后诱导 Ti(II) 发生 Zn-Ti 共沉积, d' 处发生的反应可能是 Ti(II)→Ti(0) 和 Zn(II)→Zn(0)。因此, 在 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体中, 钛可以在锌的诱导下与锌共沉积, 其还原历程可能为 Ti(IV)→Ti(III)→Ti(II)→Ti(0), 这与 PRADHAN 和 REDDY^[14] 的研究结果相同。

采用不同扫描速率由慢到快扫描, 测得 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 体系的 CV 曲线, 如图 2 所示。从图

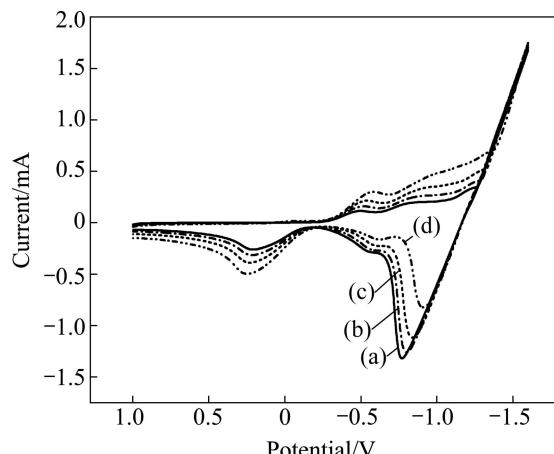


图 2 Urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ ionic liquid at various scan rates: (a) 20 mV/s; (b) 50 mV/s; (c) 80 mV/s; (d) 100 mV/s

可以看出, 随着扫描速率的增加, 峰电流增大, 还原峰电位略微负移, 氧化峰电位略微负移, 但各峰间距变化不大, 可初步确认整个电化学反应为准可逆反应^[21]。

不同 ZnCl₂ 摩尔分数的 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体的 CV 曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 随着 ZnCl₂ 摩尔分数的增加, 各还原电位逐渐负移, 峰值电流逐渐降低, 这说明 ZnCl₂ 的含量对 Zn-Ti 合金的电沉积起阻碍作用, 不利于 Zn-Ti 合金的电沉积。本课题组前期研究表明, 随着 ZnCl₂ 含量的增加, 离子液体中 Zn₂Cl₅⁻、Zn₃Cl₇⁻ 等离子对增多, 体系电导率降低, 使得极化过电位增加, 阻碍了 Zn-Ti 合金的电沉积^[25]。由图 3 还可以看出, 不论 ZnCl₂ 的摩尔分数是多少, urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体的 CV 曲线在 -1.31~1.60 V 范围内都出现“正向电流滞环”, 这表明 Urea-ZnCl₂ 离子液体中锌和钛的沉积是通过成核/生长机理完成的, 存在形核过电位, 而不是吸附或电荷转移^[21]。

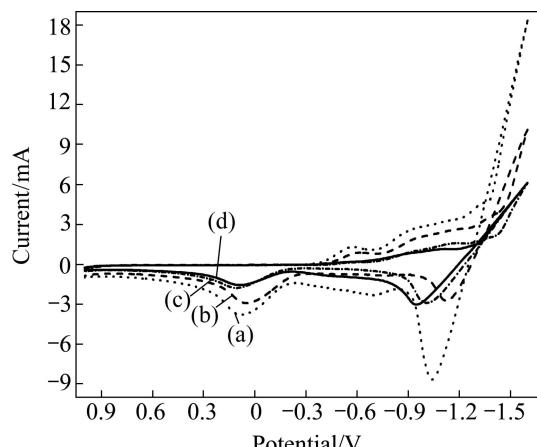


图 3 不同 ZnCl₂ 摆尔分数的 urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ 离子液体的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ ionic liquid at various mole fractions of ZnCl₂: (a) 25%; (b) 20%; (c) 15%; (d) 10%

2.2 钛和锌的电解共沉积

2.2.1 ZnCl₂ 含量对钛和锌共沉积的影响

将含 1.67 mol/L NaCl 和 0.43 mol/L TiCl₄ 的 urea-ZnCl₂ 离子液体于 80 °C 恒电位(-1.5 V)电解 2 h, 研究 ZnCl₂ 含量对沉积层的影响, 对所得沉积层进行 EDAX 和 SEM 分析, 结果分别如表 1 和图 4 所示。

从表 1 可以看出, 随着 ZnCl₂ 摆尔分数的增加, 合金中钛的含量逐渐增高, 但增幅较小, 这是因为随着 ZnCl₂ 含量的增加, 大体积的 ZnCl₃⁻、Zn₂Cl₅⁻ 和

表 1 沉积层中锌和钛质量分数随电解液中 $ZnCl_2$ 摩尔分数的变化

Table 1 Variation of mass fractions of Zn and Ti in electrodeposits with $ZnCl_2$ mole fraction of electrolytes

$x(ZnCl_2)/\%$	$w(Zn)/\%$	$w(Ti)/\%$
25	99.46	0.54
20	99.49	0.51
15	99.50	0.50
10	99.56	0.44

$Zn_3Cl_7^-$ 的含量增加,使得含锌离子的迁移受阻,从而锌的沉积量相对降低,钛的沉积量相对增加^[25]。

当 $ZnCl_2$ 摩尔分数为 25%时沉积层的形貌如图 4(a)所示,由图 4(a)所示可以看出,沉积层表面较粗糙,由松散的颗粒组成,颗粒之间的间距也较大。当 $ZnCl_2$ 摩尔分数降低至 20%时,沉积层的颗粒减小,大颗粒之间有小的颗粒生成,但表面仍然比较粗糙且不致密。随着 $ZnCl_2$ 摩尔分数的进一步降低,沉积层的颗粒更加细化,表面也更加致密均匀,如图 4(c)和(d)所示。这是由于 $ZnCl_2$ 摩尔分数降低, $ZnCl_2$ 和 Cl^- 的络合程度降低,大体积的络阴离子数目减少,使得

离子迁移速率加快,从而电导率显著增大,晶核的形成速度增加,沉积层结晶细致。由此可见, $ZnCl_2$ 摩尔分数为 10%的离子液体电解液沉积的合金质量较好。

2.2.2 温度对沉积形貌的影响

将 21 mL 含 1.67 mol/L $NaCl$ 和 0.43 mol/L $TiCl_4$ 的 urea- $ZnCl_2$ (9:1, 摩尔比)离子液体在不同温度下,恒电位(-1.5 V)电解 2 h($ZnCl_2$ 的摩尔分数为 10%),研究温度对沉积层的影响,对所得沉积层进行 EDAX 和 SEM 分析,结果分别如表 2 和图 5 所示。

从表 2 和图 5 中可以看出,在 60~100 °C范围内,随着温度逐渐升高,钛的质量分数稍有提高,沉积颗粒逐渐细化,沉积层变得更加均匀、致密、平整;当温度超过 80 °C后,沉积层虽致密、均匀,但颗粒开始长大。在晶体的生长过程中,主要是围绕着晶核的原子按一定的规律继续在上面排列,使晶体点阵得以发展从而形成晶体。低温下带电离子能量较低,体系电导率和电流密度较低,单个晶粒易结块,使晶体颗粒较大,沉积层不致密;随着温度的升高,离子动能增高,在体系中的迁移和扩散速率提高,增加了阴极-溶液界面上金属的离子浓度,钛的扩散系数和电荷传递系数相对增大,从而使 Ti 的还原速率加快,钛的

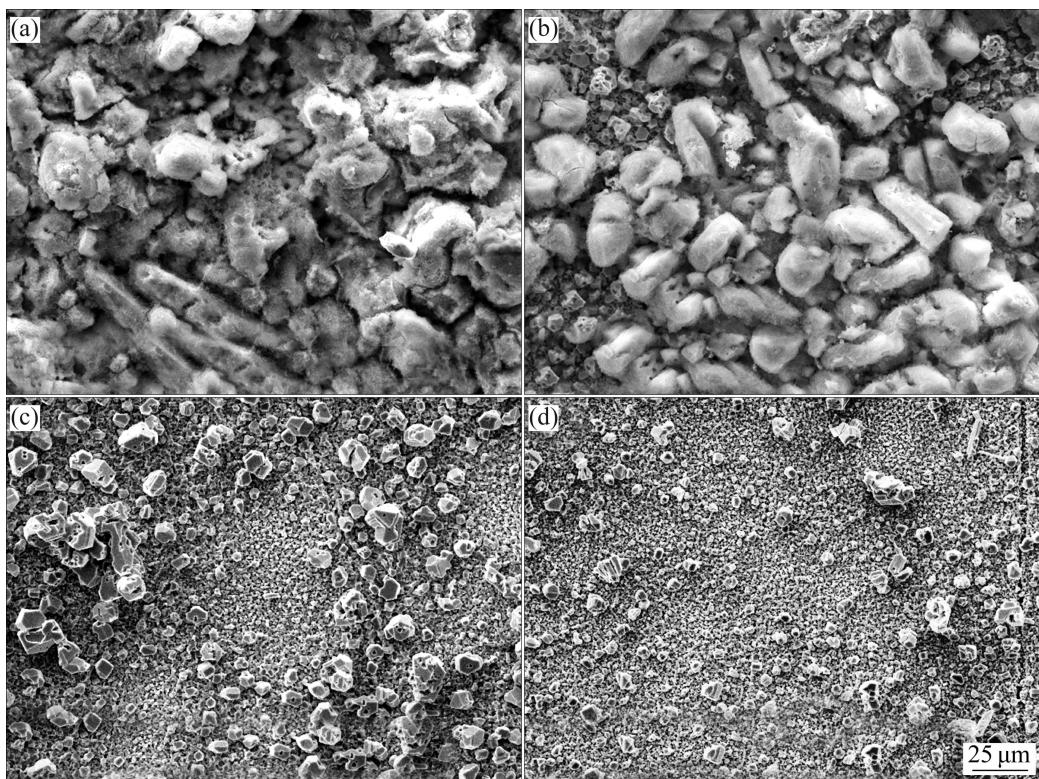


图 4 不同 $ZnCl_2$ 摩尔分数的 urea- $NaCl$ - $ZnCl_2$ - $TiCl_4$ 离子液体电沉积所得 Zn-Ti 合金沉积层的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Zn-Ti alloy electrodeposits obtained from urea- $NaCl$ - $ZnCl_2$ - $TiCl_4$ ionic liquid at various mole fractions of $ZnCl_2$: (a) 25%; (b) 20%; (c) 15%; (d) 10%

表2 温度对沉积层锌和钛质量分数的影响

Table 2 Effect of temperature on mass fractions of Zn and Ti in electrodeposits

t/°C	w(Zn)/%	w(Ti)/%
60	99.61	0.39
70	99.59	0.41
80	99.56	0.44
90	99.51	0.49
100	99.48	0.52

质量分数提高。此外, 晶体成核速率加快, 当成核速率大于生长速率时, 晶粒细化, 生成的沉积层致密、平整; 但温度过高时, 体系电导率过大, 使得晶体生长较快, 当晶体生长速率大于成核速率时, 沉积层颗粒便变得粗大。

经上述分析可知, 在 80 °C时得到的沉积层相对致密均匀、光亮平整, 钛的含量也能满足要求, 质量

较好。

2.2.3 不同沉积电位对钛和锌共沉积的影响

将 21 mL 含 1.67 mol/L NaCl 和 0.43 mol/L 的 TiCl₄ 的 urea-ZnCl₂(9:1, 摩尔比)离子液体在不同沉积电位下恒温(80 °C)电解 2 h, 研究沉积电位对沉积层的影响, 对所得沉积层进行 EDAX 和 SEM 分析, 结果分别如表 3 和图 6 所示。

由表 3 可知, 沉积层中钛的质量分数较低, 远低于锌的质量分数。当沉积电位为-1.1 V 时, 没有钛沉积出来; 随着沉积电位的逐步负移, 钛的含量逐渐增高。这是因为钛本身不容易被单独沉积出来, 而是在过渡金属的诱导下沉积, 而且体系中钛离子浓度相对降低, Ti⁴⁺的还原比 Zn²⁺的还原消耗更多的电子。随着电位的负移, 体系中的电量也随之增加, 这导致 Zn-Ti 合金中钛的理论沉积质量增加。

从图 6 中可以看出, 随着沉积电位的负移, 沉积颗粒逐渐细化, 沉积层变得更加致密、平整。根据过

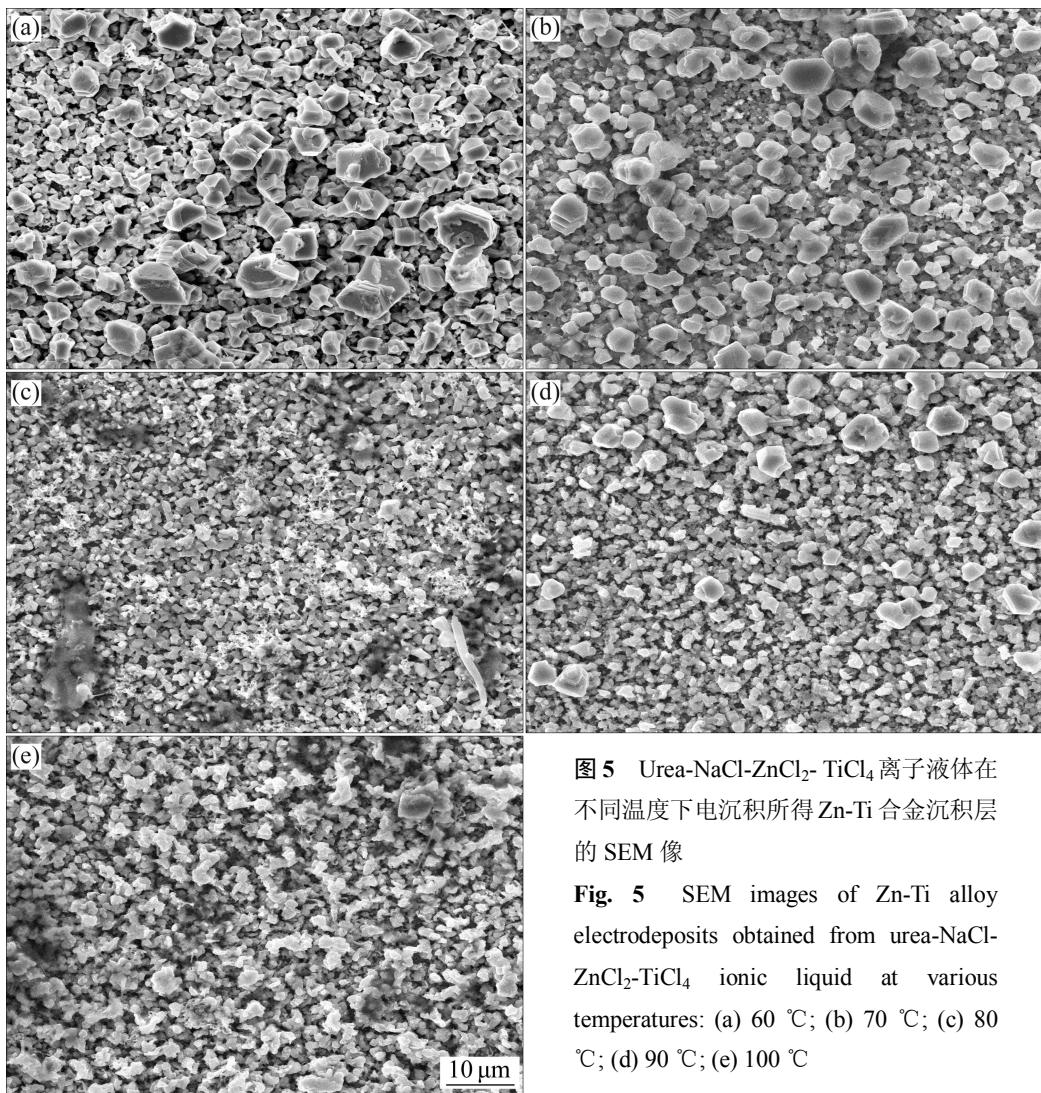


图5 Urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄离子液体在不同温度下电沉积所得 Zn-Ti 合金沉积层的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of Zn-Ti alloy electrodeposits obtained from urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ ionic liquid at various temperatures: (a) 60 °C; (b) 70 °C; (c) 80 °C; (d) 90 °C; (e) 100 °C

表3 沉积电位对沉积层锌和钛含量和表面形态的影响

Table 3 Effect of deposition potential on mass fractions of Zn and Ti and morphologies of electrodeposits

φ/V	w(Zn)%	w(Ti)%	Morphology
-1.1	100.00	0	Metallic luster, uneven particles and poor adhesion
-1.2	99.69	0.31	Metallic luster, uneven particles and poor adhesion
-1.3	99.56	0.44	Metallic luster, uneven particles and adhesion
-1.5	99.53	0.47	Metallic luster, even particles and good adhesion
-1.8	99.28	0.72	Metallic luster, even particles and better adhesion
-2.0	98.79	1.21	Metallic luster, even particles and best adhesion

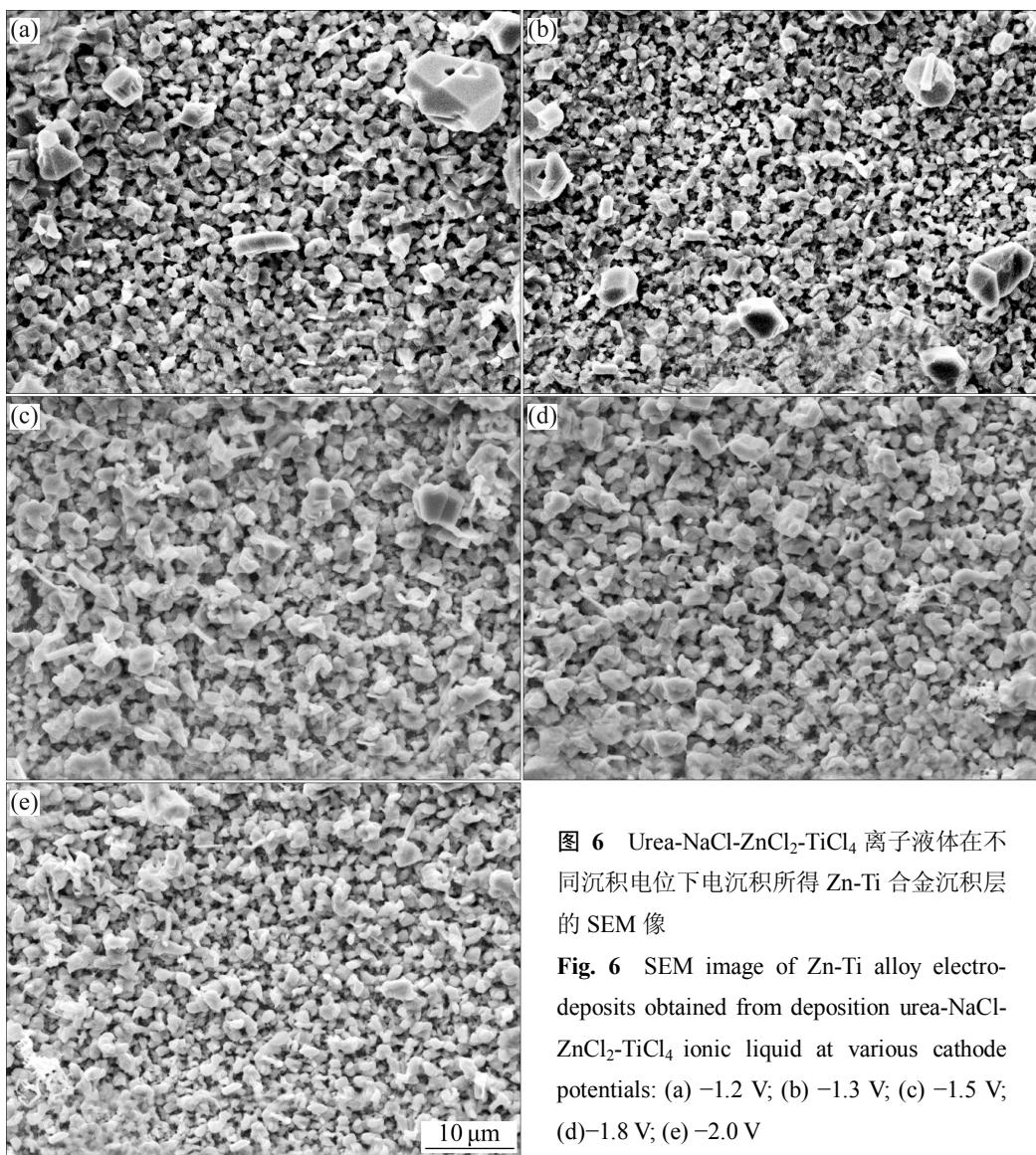


图6 Urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄离子液体在不同沉积电位下电沉积所得Zn-Ti合金沉积层的SEM像

Fig. 6 SEM image of Zn-Ti alloy electrodeposits obtained from deposition urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄ ionic liquid at various cathode potentials: (a) -1.2 V; (b) -1.3 V; (c) -1.5 V; (d)-1.8 V; (e) -2.0 V

电位原理,随着阴极电位的负移,产生较高的过电位,有利于晶核的形成,而晶体尺寸的生长则受到制约,导致晶粒的尺寸变小,沉积层变得致密、均匀,而且随着晶粒的细化,沉积层中钛的含量增高,与低碳钢基体的结合力逐渐增强。在低沉积电位下,虽然沉积

层均匀地分布在低碳钢基体上,但也有细微的孔洞和裂缝,这可能是在沉积过程中,沉积在基体上的合金层出现反溶而导致孔洞出现。另外,在将带有沉积层的基体从离子液体中取出时,由于低碳钢基体和合金层的膨胀系数不同而导致出现裂缝。

3 结论

1) Urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄离子液体中Ti(IV)可以在Zn(II)的诱导下共沉积形成合金。Ti(IV)在玻碳电极上的电化学还原为准可逆过程,整个的还原过程为Ti(IV)→Ti(III)→Ti(II)→Ti(0)。

2) ZnCl₂含量的增高使得Zn-Ti合金沉积电位负移,沉积的颗粒变粗大,不利于Zn-Ti合金的沉积。

3) 在Urea-NaCl-ZnCl₂-TiCl₄离子液体中,电沉积可得到平整、致密、颗粒细小的Zn-Ti合金,沉积合金的优化条件是ZnCl₂的摩尔分数为10%,温度为80℃,沉积电位为-1.5V~-2.0V。

REFERENCES

- [1] 邓友全. 室温离子液体—新型的精细化学品[J]. 精细化工原料及中间体, 2007, 10: 3~4.
DENG You-quan. Room temperature ionic liquid—New fine chemicals [J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials and Intermediates, 2007, 10: 3~4.
- [2] 李汝雄. 绿色溶剂—离子液体的合成及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10~27.
LI Ru-xiong. Research and application on the ionic liquid green solvent [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 10~27.
- [3] WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis [J]. Chemical Reviews, 1999, 99: 2071~2083.
- [4] FULLER J, CARLIN R T, OSTERYOUNG R A. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144: 3881~3389.
- [5] MCEWEN A B, NGO H L, COMPTE K L, GOLDMAN J L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146: 1687~1695.
- [6] WILKES J S, LEVISKY J A, WILSON R A, HUSSEY C L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis [J]. Inorganic Chemistry, 1982, 21: 1263~1264.
- [7] WICELINSKI S P, GALE R J, WILKES J S. Raman spectra of molten gallium chloride: 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride at ambient temperatures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134: 262~265.
- [8] CARPENTER M K, VERBRUGGE M W, MATER J. Electrochemical codeposition of indium and antimony from a chloroindate molten salt [J]. Journal of Materials Research, 1994, 9(10): 2584~2591.
- [9] VASSILEV G P, LIU X J, ISHIDA K. Reaction kinetics and phase diagram studies in the Ti-Zn system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375: 162~170.
- [10] ISHIKAWA T, MURAI M, KANDORI K, NAKAYAMA T. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn-Fe and Zn-Ti alloys [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 3172~3185.
- [11] MUKHOPADHYAY I, ARAVINDA C L, BORISOV D, FREYLAND W. Electrodeposition of Ti from TiCl₄ in the ionic liquid 1-methyl-3-butyl-imidazolium bis(trifluoro methyl sulfone) imide at room temperature: Study on phase formation by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1275~1281.
- [12] HAARBEG C M, ROLLAND W, STERTERN A. Electrodeposition of titanium from chloride melts [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23(3): 217~224.
- [13] CHASSAING E, BASILE F, LORTHIOIR G. Study of Ti(III) solution in various molten alkali chlorides: I. Chemical and electrochemical investigation [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1981, 11(2): 187~191.
- [14] PRADHAN D, REDDY R G. Electrochemical production of Ti-Al alloys using TiCl₄-AlCl₃-1-butyl-3-methyl imidazolium chloride (BmimCl) electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54: 1874~1880.
- [15] TSUDA T, HUSSEY C L, STAFFORD G R, BONEVICH J E. Electrochemistry of titanium and the electrodeposition of Al-Ti alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150: 234~243.
- [16] ARAVINDA C L, MUKHOPADHYAY I, FREYLAND W. Electrochemical in situ STM study of Al and Ti-Al alloy electrodeposition on Au(111) from a room temperature molten salt electrolyte [J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 6: 5225~5231.
- [17] AURBACH D, YOSEF G, ORIT C, HILA E. On nonaqueous electrochemical behavior of titanium and Ti⁴⁺ compounds [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 2097~2101.
- [18] ANDRIYKO Y, ANDRIJKO A, BABUSHKINA O B, NAUER G E. Electrochemistry of TiF₄ in 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 1081~1089.
- [19] LI J, LI B. Electrochemical reduction and electrocrystallization process of Ti(IV) in the LiF-NaF-KF-K₂TiF₆ molten salt [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 15~19.
- [20] 秦臻, 杨异, 栗万仲, 吕玲敏. 冰晶石熔体中钛离子的阴

- 极过程研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(5): 17–19.
QIN Zhen, YANG Sheng, LI Wan-zhong, LÜ Ling-min.
Cathode process research on Ti ion in cryolite melt [J].
Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2006(5): 17–19.
- [21] 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.
- [22] 奎敏, 杨防祖, 黄令, 姚士冰, 周绍民. 氯离子对铜在玻璃电极上电结晶的影响[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 1946–1950.
GU Min, YANG Fang-zu, HUANG Lin, YAO Shi-bin, ZHOU Shao-min. Effect of chloride ion on electrocrystallization of copper on glass carbon electrode [J]. Acta Chemica Sinica, 2002, 60(11): 1946–1950.
- [23] MACKINNON J A, DIONNE G F. Electron paramagnetic resonance of Ti^{3+} ions in $TiAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [J]. Canadian Journal of Physics, 1966, 44(10): 2329–2335.
- [24] YANG P, LÜ M, XU D, YUAN D, SONG C, ZHOU G. Photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystallites doped with Ti^{3+} and Ti^{4+} [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2001, 74(4): 525–528.
- [25] ABBOTT A P, CAPPER G, MCKENZIE K J, RYDER K S. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 599: 288–294.

(编辑 陈卫萍)