

AlCl₃-BMIC 离子液体中 Na⁺含量对铝电沉积的影响

裴启飞^{1,2}, 华一新^{1,2}, 徐存英^{1,2}, 李艳^{1,2}, 龚凯^{1,2}, 吴振^{1,2}, 刘成虎^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室(培育基地), 昆明 650093)

摘要: 测定 AlCl₃-BMIC 离子液体(摩尔比 2:1)电导率与 Na⁺含量的关系, 采用循环伏安法研究不同 Na⁺含量离子液体的电化学性能, 并通过恒电流电沉积考察 Na⁺含量对槽电压、电流效率、沉积层形貌及电沉积铝纯度的影响。结果表明: 随着 Na⁺含量增加, 离子液体的电导率和铝电还原峰值电流密度降低, 交换电流密度增加, 传递系数基本保持不变; 而且铝沉积的电流效率降低、能耗增加。此外, 当离子液体中 Na⁺含量低于 0.2 g/L 时, 对铝沉积层形貌影响不大, 当 Na⁺含量增加到 0.5 g/L 时, 沉积层变得平整致密, 颗粒减小, 但进一步增加 Na⁺含量, 颗粒又逐渐长大。离子液体中 Na⁺的存在对铝沉积层的纯度影响很小, 即使 Na⁺含量高达 2.0 g/L, 铝沉积层中 Na 含量也非常低。

关键词: 离子液体; Al; Na⁺; 电沉积; 电导率

中图分类号: TF111

文献标志码: A

Effect of Na⁺ content on electrodeposition of aluminum from AlCl₃-BMIC ionic liquid

PEI Qi-fei^{1,2}, HUA Yi-xin^{1,2}, XU Cun-ying^{1,2}, LI Yan^{1,2}, GONG Kai^{1,2}, WU Zhen^{1,2}, LIU Cheng-hu^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory (Breeding Base) of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization in Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The electrical conductivities of AlCl₃-BMIC (mole ratio of AlCl₃ to BMIC being 2:1) ionic liquids were measured as a function of the Na⁺ content. The effect of Na⁺ content on electrochemical characteristics of ionic liquid was investigated by the cyclic voltammetry. Constant current deposition experiments were used to study the effect of Na⁺ content on the cell voltage, current efficiency, surface morphology and purity of aluminum electrodeposits. The results show that the electrical conductivities of ionic liquid and the cathodic peak current density decrease, the exchange current density increases, and the transfer coefficient basically remains unchanged with the increase of Na⁺ content in the ionic liquid. Constant current deposition experiments show that the current efficiency decreases and the energy consumption increases with the increase of Na⁺ content. The presence of Na⁺ only has minimal effect on the surface morphology of the aluminum deposits when Na⁺ content is below 0.2 g/L. Aluminum deposits become more compact, and the grain size decreases as the Na⁺ content increases up to 0.5 g/L, but further increasing Na⁺ content, aluminum deposits are still compact, but the grain size increases. The purity of aluminum deposits is not virtually affected by Na⁺ content in ionic liquid electrolytes. The Na content of the aluminum deposits is very low even though the Na⁺ content is up to 2 g/L.

Key words: ionic liquid; Al; Na⁺; electrodeposition; conductivity

铝合金具有抗腐蚀、质轻和加工性能好等许多优良的性能,广泛应用于装饰、包装、建筑、运输、电子、航空、航天和兵器等各行各业。铝合金使用之后成为含铝废料,需对其进行回收利用。然而,铝合金废料的成分十分复杂,其中含有硅、铜、铁、锌、钠和钾等杂质,这些杂质在熔炼时很难除去。铝合金废料目前主要是应用于生产铸造铝合金,大大地限制了再生铝的应用范围。为了得到应用范围更广的金属铝或纯度更高的高纯铝,还需要引入原铝精炼技术,将熔炼、除杂、提纯几个技术结合起来。三层液电解精炼法是原铝精炼的主要方法,该法虽然具有产量大、产品质量高等优点,但同时也存在操作温度高(800~1 000 °C)、能耗高(15~18 kW·h/kg(生产 1 kg Al))和设备腐蚀严重等缺点^[1]。研发一种低成本的铝提纯技术,直接从铝合金废料中提纯出高质量的金属铝,对于铝的循环再生利用具有重要意义,离子液体的出现为铝的电解精炼提供了一种新的可能。

室温离子液体具有电化学窗口宽、电导率高、可室温操作、蒸汽压小和无环境污染等优点^[2]。近年来,多种离子液体被研究者应用于电沉积铝的研究^[3-10]。REEDY 及其课题组^[11-14]进行了 AlCl₃-BMIC 离子液体电解精炼铝合金的研究,在酸性范围内以铝含量(质量分数)为 79.77%的铝合金 A360 作阳极,纯铜片作阴极,电解精炼过程中阳极铝合金中的铝通过电化学溶解进入电解质,杂质元素留在阳极,在铜基体上得到纯度为 99.89%的电解铝,在 75~125 °C 的电解温度范围内电流效率超过 98%,能耗仅为 3.0 kW·h/kg,比传统三层液电解精炼铝的能耗要低得多,电解过程没有污染物产生。

王喜然和刘海洋^[15]研究了高浓度 NaCl 添加剂对 AlCl₃-BMIC 离子液体电解精炼铝的影响,结果表明,添加 NaCl 可以提高离子液体的电导率,NaCl 浓度为 3.6 mol/L 时,沉积层质量较好。KCl 和 NaCl 均为碱金属氯化物,它们对离子液体电导率的影响应类似,但李艳等^[16]研究发现,AlCl₃-BMIC 离子液体的电导率随着 KCl 浓度的增加逐渐降低,与王喜然和刘海洋^[15]得到的结果相反。ABBOTT 等^[17]研究了 LiCl 对 AlCl₃-BMIC(摩尔比为 2:1)离子液体中铝在 Pt 基体上电沉积的影响,每摩尔离子液体中添加 LiCl 的量为 0.5 mol,AFM 检测结果表明,添加 LiCl 后离子液体中沉积出的铝颗粒尺寸较纯离子液体中的更大。

本文作者在以前的研究中发现,加入 KCl 会降低离子液体电导率,但未深入研究 KCl 对铝电沉积的影响。此外,由前人的研究结果可知,离子液体含有较高浓度的 NaCl 和 LiCl 均会影响沉积铝的形貌。钠是

再生铝合金原料中的杂质元素之一,但含量很低^[18]。离子液体电解精炼再生铝时,阳极合金中的钠会失去电子成为 Na⁺残留在离子液体中,Na⁺在离子液体循环使用过程中会不断积累,达到一定量时可能对铝的电沉积产生影响。本文作者从 Na 元素作为阳极杂质的角度研究少量 Na⁺对 AlCl₃-BMIC 离子液体电化学性能及铝电沉积的影响。

1 实验

1.1 离子液体的合成

实验所用 N-甲基咪唑、氯代正丁烷、甲苯、乙酸乙酯、无水三氯化铝、氯化钠和分子筛等均为市售分析纯试剂。有机试剂在使用前均需蒸馏提纯。

经提纯处理过的氯代正丁烷和 N-甲基咪唑,按摩尔比 1.2:1 混合,甲苯作为溶剂,于 80 °C 及氩气保护气氛下搅拌回流 48 h。反应完毕,产物经分层除去部分溶剂和未反应物,用乙酸乙酯反复洗涤,减压蒸馏残留的乙酸乙酯,得到淡黄色黏稠性的氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIC)液体。

在手套箱中按摩尔比为 2:1 的量分别称取 AlCl₃ 和 BMIC,将 BMIC 置于干燥三口瓶中,在氩气保护气氛下分批加入无水 AlCl₃ 并不断搅拌,三口瓶用冰水浴冷却。反应完毕,得到实验所需摩尔比为 2:1 的 AlCl₃-BMIC 离子液体。离子液体使用之前先在较低的电流密度下预电解 24 h 以除去原料中带入的少量杂质。

1.2 电导率测定

在 80 °C 氩气保护气氛下,采用 DDS-307 型(上海精密科学仪器有限公司生产)电导仪测定添加 NaCl 前后离子液体的电导率。电导电极为 DJS-10 型铂黑电极(电极常数为 10.03)。

1.3 循环伏安曲线测定

在氩气保护气氛下,采用 CHI760D 型电化学工作站测定循环伏安曲线,以玻碳(GC)电极($d=4$ mm)作为工作电极,铂(Pt)电极($d=1$ mm)作为辅助电极,高纯铝丝(99.99%)插入摩尔比为 2:1 的 AlCl₃-BMIC 离子液体中作参比电极,装有参比离子液体的玻璃管底端采用多孔陶瓷密封。实验前,工作电极经金相砂纸打磨平整,然后用 0.5 μm 的 Al₂O₃ 粉抛光至镜面,再用超纯水和丙酮超声清洗。Pt 电极用抛光粉打磨光亮,然后用超纯水和丙酮超声清洗。参比铝丝依次用体积比

浓 H_2SO_4 、 HNO_3 和 HP_3O_4 的混合液 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_3\text{PO}_4)=3:3:4$)、超纯水、丙酮超声清洗。离子液体中的 Na^+ 以 NaCl 的形式加入。

1.4 电沉积实验

自制电解装置如图 1 所示。采用 CHI760D 型电化学工作站计时电位功能进行恒电流电解实验, 电解时用磁力搅拌并保持恒定搅拌速度, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积 4 h。采用双阳极电解, 工作电极面积为 $1.5\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的纯铝片 (99.99%) 作阳极, 工作电极面积为 $2\times(1.5\text{ cm}\times 2\text{ cm})=6\text{ cm}^2$ 的纯铜片作阴极 (两个工作面), 极间距为 1 cm, 电流为 60 mA。电化学工作站自动记录槽电压, 取电解过程槽电压的平均值作为槽电压。电沉积前, 阴极铜片先用砂纸打磨至光亮无划痕, 然后清洗干净, 冷风吹干备用。实验完毕, 取出阴极放入乙腈溶液溶去沉积层表面的离子液体, 蒸馏水清洗干净, 干燥称量。分别采用 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定样品的表面形貌和成分。

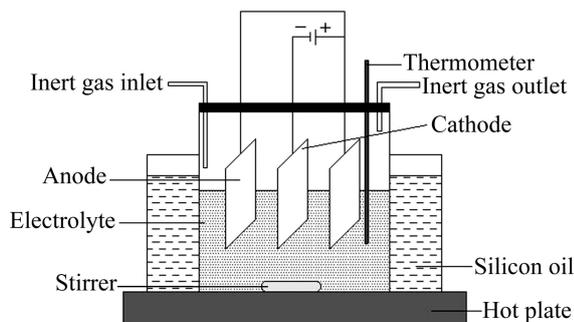


图 1 自制电解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of self-made electrolysis set

电流效率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为电流效率; m_1 为实际电沉积铝的质量; m_2 为所通过电量下理论沉积铝的质量。

2 结果与讨论

2.1 Na^+ 含量对 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体电导率的影响

Na^+ 含量与 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体电导率的关系如图 2 所示。由图 2 可以看出, $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体的电导率随着 Na^+ 含量的增加逐渐降低。在摩尔比为 2:1

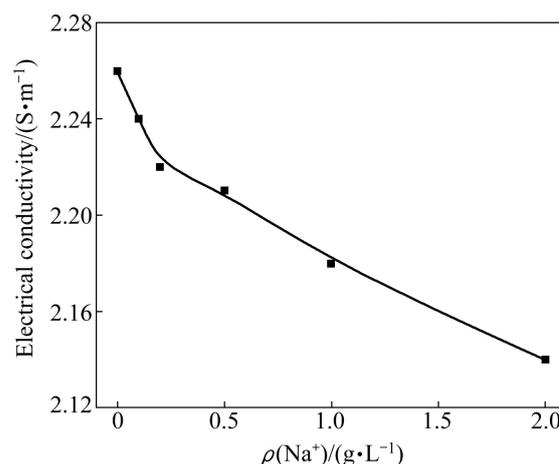


图 2 Na^+ 含量与 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体电导率的关系

Fig. 2 Effect of Na^+ content on electrical conductivity of $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid

的 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中, 含有铝的配阴离子有 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 和 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, 其中 Al_2Cl_7^- 占主要部分, 离子液体中添加 NaCl 之后, NaCl 与离子液体中的 Al_2Cl_7^- 会发生反应, 反应方程式如下^[19]:



由式(2)可知, 随着 NaCl 添加量的增加, 离子液体中阴离子 AlCl_4^- 的数量不断增加, 而阴离子 Al_2Cl_7^- 的数量则不断减少, 离子液体的酸性降低。质谱研究表明^[20], 在 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体体系中, AlCl_4^- 与 BMI^+ 以离子缔合体 $\cdots \text{AlCl}_4^- \cdots \text{BMI}^+ \cdots \text{AlCl}_4^- \cdots$ 的形式存在, 而 Al_2Cl_7^- 与 BMI^+ 不能形成离子缔合体。因此, 随着 AlCl_4^- 数量的增加, 体积较大的离子缔合体 $\cdots \text{AlCl}_4^- \cdots \text{BMI}^+ \cdots \text{AlCl}_4^- \cdots$ 的数量逐渐增加, 离子的迁移变得更加困难, 离子液体的电导率降低。王喜然和刘海洋^[15]得到的结果是加入 NaCl 可以提高离子液体的电导率, 与本文作者得到的结果相反。本文作者在以前的研究中同样测得离子液体的电导率随着 KCl 添加量的增加而降低, NaCl 和 KCl 对离子液体电导率的影响应类似。

2.2 循环伏安曲线

图 3 所示为不同 Na^+ 含量 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中铝在 GC 电极上的氧化还原循环伏安曲线。电位扫描从 1 V 开始, 向负方向移动, 达到 -1 V 之后回扫到 1 V, 扫描速率为 20 mV/s。由图 3 可以看出, 在纯离子液体中, 当电位从 1 V 移动到 -0.12 V 左右时, 电流开始增大并出现还原峰 C, 表明铝在 GC 电极上沉积, 回

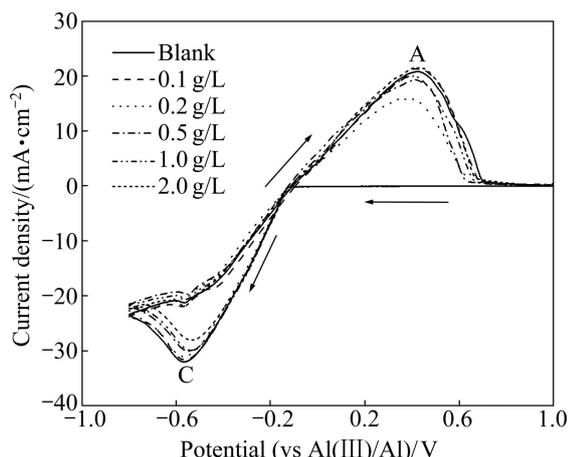
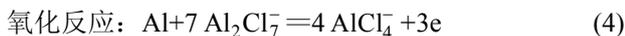
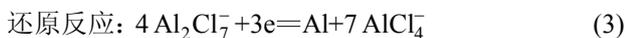


图3 不同 Na^+ 含量下 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid at different Na^+ contents

扫时出现的氧化峰 A, 对应于铝的溶解反应。发生的氧化还原反应如下^[21]:



由图3还可以看出, 随着 Na^+ 含量的增加, 铝的起始还原电位几乎没有变化, 还原峰值电流密度逐渐降低, 不同 Na^+ 含量下的峰值电流密度列于表1。

表1 Na^+ 含量对电极动力学参数的影响

Table 1 Effect of Na^+ content on kinetic parameters of electrode

$\rho(\text{Na}^+)/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tafel slope/ ($\text{mV}\cdot\text{decade}^{-1}$)	Transfer coefficient, αn	Exchange current density, $J_0/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$J_{\text{pc}}/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Blank	227	0.31	2.71	31.96
0.1	230	0.30	2.76	31.54
0.2	225	0.31	2.68	30.97
0.5	229	0.30	2.80	29.98
1.0	231	0.30	2.85	29.84
2.0	239	0.29	3.11	28.02

在铝的初始还原阶段, 极化过电位较低, 电极反应受电化学反应控制。铝起始还原的极化过电位 φ_c 与电流密度 J 的关系符合 Tafel 公式^[22]:

$$\varphi_c = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg J_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg J \quad (5)$$

式中: R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; T 为热力

学温度, K ; α 为阴极反应的传递系数; n 为反应的得失电子数; F 为法拉第常数, 96500 C ; J_0 为交换电流密度, mA/cm^2 。将循环伏安曲线中铝起始还原部分的极化曲线转化为 φ_c 与 $\lg J$ 之间的关系, 并对实验数据进行线性拟合, 根据式(5)可以求出不同 Na^+ 含量下的 αn 与 J_0 值, 见表1。从表1可以看出, 随着离子液体中 Na^+ 含量的增加, 铝电沉积的传递系数基本不变; 当 Na^+ 含量为 0.2 g/L 时, 交换电流密度略有所降低, 但总体来说, 交换电流密度呈增大的趋势。

随着电位的负移, 阴极还原反应速率加快, 电极表面 Al_2Cl_7^- 的浓度降低, 这时离子的扩散逐渐起主导作用, 电极反应进入扩散动力学区。在扩散区域中, 还原电流密度 J 取决于单位时间内到达电极的 Al_2Cl_7^- 数量, 电极表面 Al_2Cl_7^- 的数量由扩散和电迁移两种因素引起^[22]:

$$J = \frac{k_D n F [a(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-) - a(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-(s))]}{1 - n(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)} \quad (6)$$

式中: k_D 为离子的扩散速度常数; $a(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ 与 $a(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-(s))$ 分别为溶液本体中和电极表面处 Al_2Cl_7^- 的活度, $n(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)$ 为 Al_2Cl_7^- 的迁移数。峰值还原电位下, 电极表面 Al_2Cl_7^- 的活度为 0, 电流密度完全受 Al_2Cl_7^- 扩散速度限制, 电流密度出现极大值即还原峰值电流密度 J_{pc} , 其大小可表示为

$$J_{\text{pc}} = \frac{k_D n F a(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)}{1 - n(\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)} \quad (7)$$

随着 Na^+ 含量不断增加, Al_2Cl_7^- 浓度逐渐降低, 活度降低。另外, 根据前面的研究可知, 随着 Na^+ 含量增加, 离子液体电导率逐渐降低, Al_2Cl_7^- 的迁移变得困难, 扩散速度常数变小, 电迁移数减小。因此, 峰值电流密度不断降低。在离子液体中添加 LiCl 后其还原峰值电流密度同样降低^[17]。

2.3 Na^+ 含量对铝电沉积槽电压的影响

在电解实验过程中, 采用纯铝片作阳极, 铜片作阴极。通电后, 阳极铝发生电化学溶解, 阴极上铝析出。由式(3)和(4)可知, 阳极反应为阴极反应的逆反应。在整个电解过程中, 铝通过 Al_2Cl_7^- 与 AlCl_4^- 之间的转换源源不断地从阳极转移到阴极, 但离子液体中的离子成分不发生改变, 离子液体可循环使用。实验室条件下, 电解槽外阻很小, 可以忽略, 铝电沉积的槽电压 E_T 由极化电动势 E_p 和内阻电压降 E_Q 组成^[22], 即

$$E_T = E_\eta + E_\Omega \quad (8)$$

由图4中所示 Na^+ 含量与铝电沉积槽电压的关系可以看出, 随着 Na^+ 含量的增加, 槽电压升高, 当 Na^+ 含量由 0 增加到 2.0 g/L 时, 槽电压增加了 16%。根据前面电导率研究可知, 随着 Na^+ 含量增加, 离子液体电导率降低, 内阻增大, 导致内阻电压降升高, 槽电压增加。此外, 随着 Na^+ 含量增加, 体系中 Al_2Cl_7^- 浓度降低, 阴极表面 Na^+ 浓度不断增加, 阴极极化过电位增加, 导致极化电动势增加, 也使得槽电压增加。

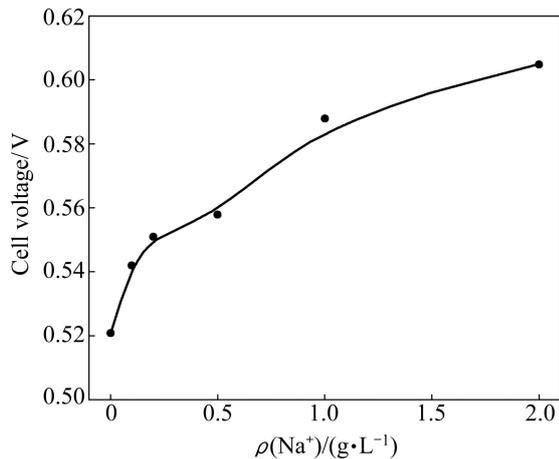


图4 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中 Na^+ 含量与铝电沉积槽电压的关系

Fig. 4 Relationship between Na^+ content and cell voltage of aluminum electrodeposition from $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid

2.4 Na^+ 含量对铝电沉积电流效率及能耗的影响

$\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中 Na^+ 含量与铝电沉积电流效率的关系如图5所示。由图5可以看出, 在纯离子液体中铝电沉积的电流效率为 95.1%, 这可能是由于沉积出的部分铝受腐蚀而返溶到离子液体中造成的^[21]。当 Na^+ 含量很低(0.1 g/L)时, 电流效率基本不变, 但随着 Na^+ 含量不断增加, 电流效率逐渐降低。其原因是在铝电解过程的电场作用下, 带正电荷的 Na^+ 在阴极聚集, 阻碍了带负电荷 Al_2Cl_7^- 向阴极表面扩散, 导致放电的 Al_2Cl_7^- 数量不足, 引起副反应发生。

能耗是铝电解精炼的重要指标之一, 能耗与电流效率及槽电压有关, 生产 1 kg 金属铝的电能消耗可用式(9)表示^[23]:

$$w = \frac{IE_{\text{ave}}t \times 10^{-3}}{It\eta_c/Q} = 2.98 \frac{E_{\text{ave}}}{\eta_c} \quad (9)$$

式中: w 为能耗, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$; I 为电流, A ; t 为时间,

h ; Q 为铝的理论电量系数, $2980 \text{ A}\cdot\text{h}/\text{kg}$; E_{ave} 为平均槽电压, V ; η_c 为阴极电流效率, %。由图5中 Na^+ 含量与能耗的关系可以看出, 纯离子液体中, 在电流密度为 $100 \text{ A}/\text{m}^2$ 、极间距为 1 cm 的电解条件下能耗仅为 $1.63 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 只有三层液电解精炼铝 $15\sim 18 \text{ kWh}/\text{kg}$ 的 1/10 左右。但随着 Na^+ 含量的增加, 能耗逐渐升高, 当 Na^+ 含量达到 2 g/L 时, 能耗为 $1.92 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 比纯离子液体的能耗增加了 17%。这是由于 Na^+ 含量增加, 电流效率降低, 槽电压升高, 根据式(9)可知, 能耗增加。因此, 离子液体中 Na^+ 含量过高, 不利于铝的电沉积。

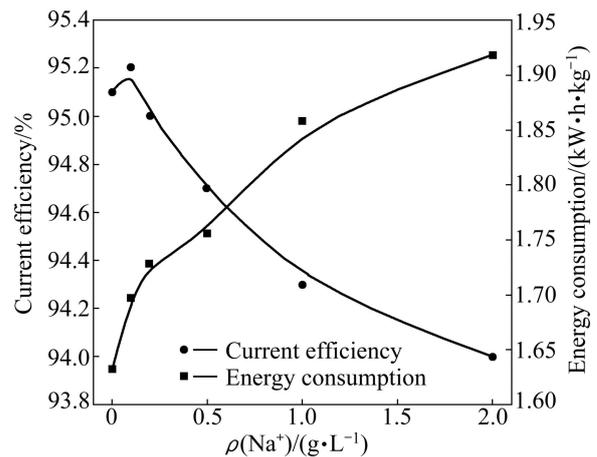


图5 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中 Na^+ 含量对电流效率及能耗的影响

Fig. 5 Effect of Na^+ content on current efficiency and energy consumption of aluminum electrodeposition from $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid

2.5 沉积层形貌及铝的纯度分析

$\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体中不同 Na^+ 含量铝沉积层的 SEM 形貌如图6所示。由图6可以看出, 在纯离子液体中, 沉积层表面的铝颗粒较大且分散, 而当离子液体中存在少量的 Na^+ (含量低于 0.2 g/L) 时, 铝沉积层的形貌没有明显的变化, 仍由一些块状的铝颗粒组成。当 Na^+ 含量增加到 0.5 g/L 时, 沉积层铝颗粒减小, 沉积层变得致密平整。随着 Na^+ 含量的继续增加, 颗粒逐渐增大, 但沉积层仍致密平整。添加 NaCl 后, 离子液体中阴离子 Al_2Cl_7^- 的数量不断减少, 阴离子 AlCl_4^- 的数量不断增多; 同时, 在电场作用下, Na^+ 会向阴极聚集, 取代部分 BMI^+ 阳离子, 使得阴极离子分布、 Al_2Cl_7^- 离子浓度、阴极极化和反应动力学等还原条件发生改变, 从而影响铝电结晶过程, 使铝的沉积形貌发生变化。

图7所示为 Na^+ 含量为 2.0 g/L 时铝沉积层的 X 射

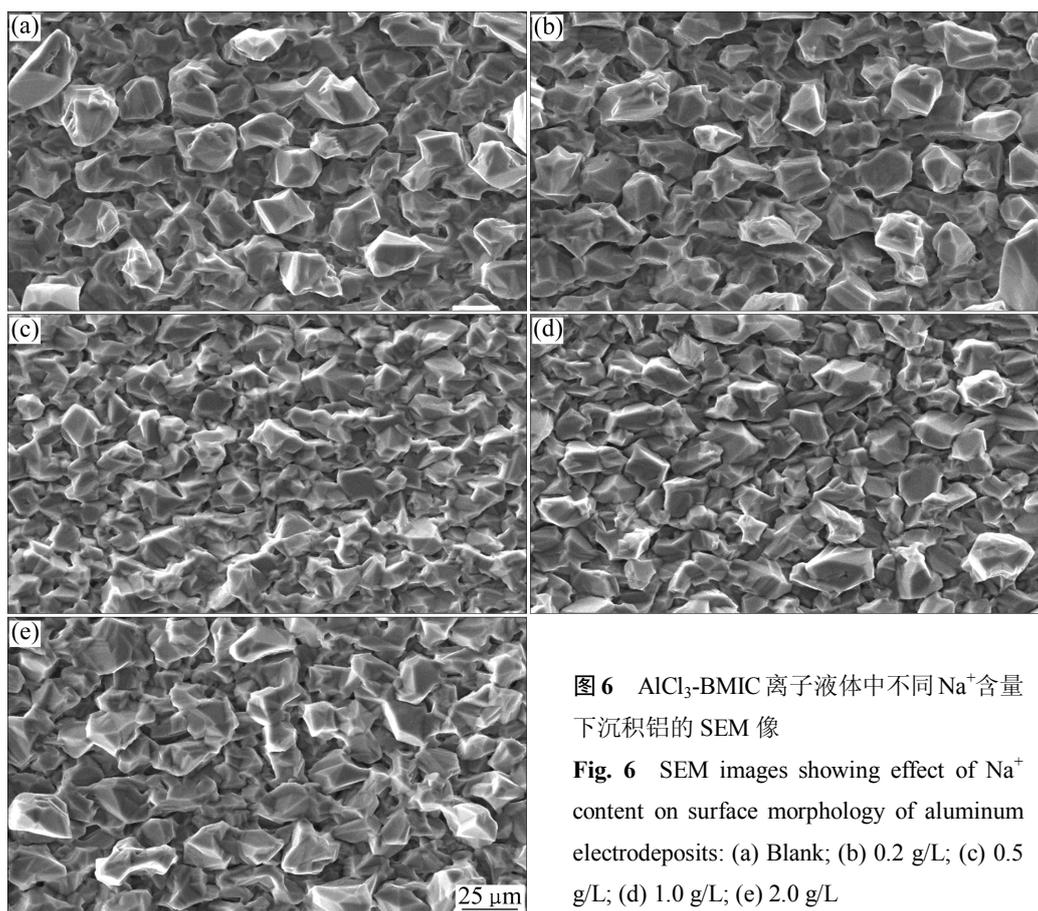


图6 AlCl_3 -BMIC 离子液体中不同 Na^+ 含量下沉积铝的 SEM 像

Fig. 6 SEM images showing effect of Na^+ content on surface morphology of aluminum electrodeposits: (a) Blank; (b) 0.2 g/L; (c) 0.5 g/L; (d) 1.0 g/L; (e) 2.0 g/L

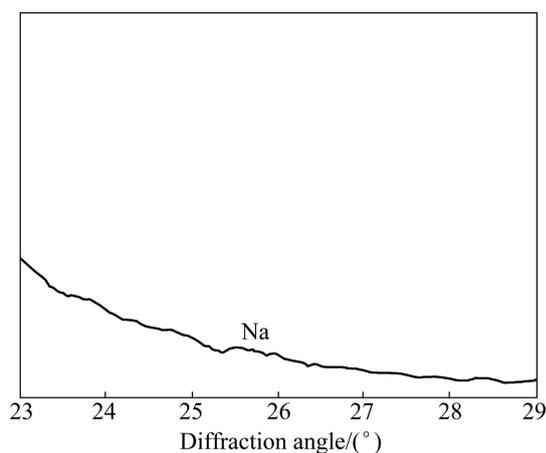


图7 AlCl_3 -BMIC 离子液体中 Na^+ 含量为 2.0 g/L 铝沉积层的 XRF 谱

Fig. 7 XRF spectrum of aluminum electrodeposit from AlCl_3 -BMIC ionic liquid with 2.0 g/L Na^+

线荧光(XRF)光谱。由图7可以看出,离子液体含 Na^+ 高达 2.0 g/L 时, X 射线荧光光谱中 Na 的特征峰非常不明显,说明阴极铝沉积层中 Na^+ 含量超出了 XRF 的检测范围, Na^+ 的含量很低。总体上来说,离子液体中 Na^+ 的存在不会对沉积铝的纯度造成影响。

3 结论

1) 摩尔比为 2:1 的 AlCl_3 -BMIC 的离子液体中,在所添加 Na^+ 含量范围内,随着 Na^+ 含量的增加,循环伏安峰值电流密度降低,铝还原反应的交换电流密度增加,但传递系数基本不变化。

2) 随着 Na^+ 含量的增加,离子液体的电导率逐渐降低,铝电沉积的电流效率下降,能耗增加。

3) 离子液体中少量 Na^+ 存在对铝沉积层形貌影响不大;但当 Na^+ 含量增加到 0.5 g/L 时,铝颗粒明显减小,沉积层变得致密平整;继续增加 Na^+ 含量,虽然沉积层仍致密平整,但铝颗粒不断长大。

4) 离子液体电沉积铝时, Na^+ 含量高达 2.0 g/L 基本不影响沉积铝的纯度。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 轻金属冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 200-204.

- YANG Zhong-yu. Light metal metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 200–204.
- [2] 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.
- [3] KOURA N, NAGASE H, SATO A, KUMAKURA S, TAKEUCHI K, UI K, TSUDA T, LOONG C K. Electroless plating of aluminum from a room-temperature ionic liquid electrolyte [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(2): D155–D157.
- [4] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUBÉ G, LASIA A, BRISARD G M. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—Electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1/2): 1–9.
- [5] JIANG T, CHOLLIER BRYM M J, DUBÉ 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.
- [6] 高丽霞, 王丽娜, 齐涛, 李玉平, 初景龙, 曲景奎. 离子液体 $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ 中电沉积制备金属铝[J]. 物理化学学报, 2008, 24(6): 939–944.
- GAO Li-xia, WANG Li-na, QI Tao, LI Yu-ping, CHU Jing-long, QU Jing-kui. Electrodeposition of aluminum from $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ ionic liquids [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(6): 939–944.
- [7] 张丽鹏, 于先进, 洪淑翠, 董云会, 李德刚, 张欣. 铝基离子液体(BMIM)Br- AlCl_3 的制备与电沉积应用[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(S): s274–s278.
- ZHANG Li-peng, YU Xian-jin, HONG Shu-cui, DONG Yun-hui, LI De-gang, ZHANG Xin. Preparation and electrodeposition of Al-based ionic liquid (BMIM)Br- AlCl_3 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(S): s274–s278.
- [8] CAPORALI S, FOSSATI A, LAVACCHI A, PERISSI I, TOLSTOGOZOV A, BARDI U. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion [J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 534–539.
- [9] PERRE E, NYHOLM L, GUSTAFSSON T, TABERNA P L, SIMON P, EDTRÖM K. Direct electrodeposition of aluminium nano-rods [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(10): 1467–1470.
- [10] YUE Gui-kuan, LU Xing-mei, ZHU Yan-li, ZHANG Xian-ping, ZHANG Suo-jiang. Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminium coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 147(1): 79–86.
- [11] REDDY R G. Emerging technologies in extraction and processing of metals [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 34(2): 137–152.
- [12] 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.
- [13] KAMAVARAM V, MANTHA D, REDDY R G. Electrorefining of aluminum alloy in ionic liquids at low temperatures [J]. Journal of Mining and Metallurgy, 2003, 39(1/2): 43–58.
- [14] PRADHAN D, MANTHA D, REDDY R G. The effect of electrode surface modification and cathode overpotential on deposit characteristics in aluminum electrorefining using EMIC- AlCl_3 ionic liquid electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26): 6661–6667.
- [15] 王喜然, 刘海洋. NaCl 对离子液体电解精炼铝的影响[J]. 化学通报, 2011, 74(8): 737–741.
- WANG Xi-ran, LIU Hai-yang. The effect of NaCl on recycling of aluminum metal matrix composite with ionic liquid [J]. Chemistry, 2011, 74(8): 737–741.
- [16] 李艳, 华一新, 裴启飞, 张启波, 徐存英, 匡元辉. KCl 对 $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ 离子液体电导率的影响[J]. 轻金属, 2011(1): 36–39.
- LI Yan, HUA Yi-xin, PEI Qi-fei, ZHANG Qi-bo, XU Cun-ying, KUANG Yuan-hui. Effect of KCl on electrical conductivity of $\text{AlCl}_3\text{-BMIC}$ ionic liquid [J]. Light Metals, 2011(1): 36–39.
- [17] ABBOTT A P, QIU F L, ABOOD H M A, ALI M R, RYDER K S. Double layer, diluent and anode effects upon the electrodeposition of aluminum from chloroaluminate based ionic liquids [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(8): 1862–1872.
- [18] 苏鸿英. 原铝和重熔再生铝的杂质浅析[J]. 有色金属再生与利用, 2006(6): 31.
- SU Hong-ying. Analysis of the impurities of primary and secondary aluminum [J]. Non-ferrous Metals Recycling and utilization, 2006(6): 31.
- [19] MELTON T J, JOYCE J, MALOY, BOON J A, WILKES J S. Electrochemical studies of sodium chloride as a Lewis buffer for room temperature chloroaluminate molten salts [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(12): 3865–3869.
- [20] ACKERMANN B L, TSARBOPOULOS A, ALLISON J. Fast atom bombardment mass spectrometric studies of the aluminum chloride/*n*-butylpyridinium chloride molten salt [J]. Analytical chemistry, 1985, 57(8): 1766–1768.
- [21] LAI P K, SKYLLAS-KAZACOS M. Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride-*n*-butylpyridinium chloride melts [J]. Electrochimica Acta, 1987, 32(10): 1443–1449.
- [22] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 247–275.
- FU Chong-shuo. Principle of non-ferrous metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 247–275.
- [23] 邱竹贤. 铝电解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 179–182.
- QIU Zhu-xian. Aluminum electrolysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 179–182.