

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.06.007

苯基三甲基氯化铵 (TMPAC)–三氯化铝 (AlCl₃) 离子液体+苯的电镀铝研究

柳泉, 刘奎仁, 韩庆, 涂赣峰

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 研究了苯对摩尔比为 1:2 的 TMPAC–AlCl₃ 季铵盐室温离子液体电导率和极化行为的影响规律, 并考察了电流密度和电镀温度对电镀铝层显微形貌的影响, 采用 SEMEDX、XRD 等手段对镀铝层进行表征。结果表明, 在 TMPAC–AlCl₃ 下铝阳极易钝化。在 TMPAC–AlCl₃ 中加入苯, 阴极和阳极电流密度大幅增加, 阴极发生极化。在添加苯的 TMPAC–AlCl₃ 中, 电镀铝工艺稳定性好, 工艺范围宽。在较低和较高电流密度下可分别获得缎面柱状晶和镜面等轴晶镀铝层。在电沉积铝过程中苯起整平作用。

关键词: 电沉积; 离子液体; 极化曲线; 铝

中图分类号: TG 174.441; TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)06-0034-06

Study on Electrodeposition of Al from Trimethylphenylammonium Chloride (TMPAC)–aluminum Chloride (AlCl₃) Ionic Liquids + Benzene

LIU Quan, LIU Kui-ren, HAN Qing, TU Gan-feng

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract: The influences of benzene on the electric conductivity and polarization behavior were studied from trimethyl-phenyl-ammonium chloride and anhydrous aluminum chloride (TMPAC–AlCl₃) quaternary ammonium room temperature ionic liquids with the mole ratio of 1:2 with benzene used as co-solvent. The effects of current density and plating temperature on surface microscopic morphology were discussed. Moreover, scanning electron microscope, energy dispersion X-ray spectrometer and X-ray diffraction were used to characterize the as-deposited Al layers. The results show that the passivation behavior easily happens in the Al anodic polarization process. The addition of benzene into the neat TMPAC–AlCl₃ ionic liquids could significantly increase the cathodic and anodic current density, and cause the cathodic polarization. The Al-electroplating process from the electrolyte mixed with benzene has a better reproducibility than from the neat electrolyte. Its procedure parameters can vary in a relatively wide range. Furthermore, satin- and specular-appearance Al depositions are electroplated at low and high current density, respectively. The benzene is a leveling-agent in the electrodeposition process.

Key words: electrodeposition; ionic liquids; polarization curves; aluminum

0 引言

1951 年氯铝酸熔盐首次用于电镀铝研究^[1]。研究深入的有, n-基吡啶 BPC–AlCl₃^[2,3], 1-甲基-3-乙基咪唑[EMIm]Cl–AlCl₃^[4-6]和苯基三甲基氯化铵 TMPAC–AlCl₃^[7,8]等。该类离子液体因具备诸多优点而备受关注, 如不挥发、不易燃、良好的可溶性、高热稳定性和宽的电化学窗口等^[9]。不足之处是低

电导率、高粘度、高密度和高的生产成本^[10]。其中, 高粘度和低电导率对电镀铝产生不利的影响。在 BPC–AlCl₃^[11]和[EMIm]Cl–AlCl₃^[12,13]等镀铝体系中添加苯为助溶剂, 可显著改善电镀铝或其合金层的质量。TMPAC–AlCl₃ 电化学窗口同[EMIm]Cl–AlCl₃ 相同, 比后者价格低廉, 但电导率较低^[14]。在原始 TMPAC–AlCl₃ 中, 采用恒电流法无法获得致密镀层, 而采用恒电位法所获得的镀铝层显微结构呈树枝晶和瘤状晶等^[8]。在显微结构上, 上述镀层与在

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-07-27

作者简介: 柳泉 (1981—), 男(汉), 辽宁沈阳人, 博士研究生。

[EMIm]Cl-AlCl₃ 体系中获得块状晶(较小的柱状晶)镀铝层差异较大。而在[EMIm]Cl-AlCl₃ 离子液体中获得的镀铝层,经盐雾试验测试表明,具有较好的耐蚀性,可有效地保护钢基体^[6]。采用TMPAC-AlCl₃,以苯为助溶剂,研究苯对铝电沉积过程的影响,进而获得致密的镀铝层,以期防护被镀基材。然而,在已查阅的国内外相关文献中,这类研究未见报道。

文中考察苯对TMPAC-AlCl₃离子液体电导率的影响。利用极化曲线考察苯添加前后的阴极和阳极电极过程。在不同条件下(包括苯添加前后,不同电流密度,以及不同温度)进行恒电流电镀铝,对镀铝层进行表征,以研究苯对镀铝过程的影响。

1 试验

将苯基三甲基氯化铵(≥98%)在100℃下真空干燥24h。其他试剂为分析纯。按摩尔比 $n(\text{TMPAC}):n(\text{AlCl}_3)=1:2$ 配制离子液体,配制方法见文献[7]。阴极为 $\phi 17\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的白铜片(含Ni的质量分数为25%),经砂纸打磨、碱洗除油、H₂SO₄+HCl混合酸洗、乙醇洗和甲苯洗等前处理过程。阳极为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的铝片(质量分数为99.9%),并经NaOH碱洗、乙醇洗、甲苯洗等前处理过程。分别在未加苯和苯的体积分数为50%的TMPAC-AlCl₃体系中实施电镀,电镀温度控制在30~48℃,搅拌速率200 r/min。

采用ZAHNER IM(6e)电化学工作站,以三电极体系测试原始和含苯50%(体积分数)的TMPAC-AlCl₃体系在40℃下的阴极极化曲线(工作电极为 $\phi 2.6\text{ mm}$ 铜线,测试面积为 0.7 cm^2)和阳极极化曲线(工作电极为 $\phi 1\text{ mm}$,纯度为5N的铝线,测试面积 0.2 cm^2)。用于测试的参比电极和辅助电极均为纯铝丝($\phi 1\text{ mm}$,5N)。采用扫描型电子显微镜/X射线能量谱仪(岛津SSX-550 SEM/EDX)对镀层和断面表现观形貌及成分进行分析。X射线衍射仪(X'Pert Pro MPD)对镀铝层的物相结构进行表征(Cu K α ,40KV,扫描速度为8%/min)。

2 结果与讨论

2.1 TMPAC-AlCl₃体系的电导率

摩尔比为1:2的TMPAC-AlCl₃在室温下具有较高的粘度,较低的电导率^[15]。因此,在电镀过程

中易发生浓差极化和电化学极化。图1是苯对该体系电导率的影响。结果表明,苯含量越高,电导率越大,并在50%(体积分数)处,出现极大值,达 $14.5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。极值点后,继续增加苯,电导率未明显升高,这是由于在该体系中苯达到饱和。苯在离子液体中有序排列,从而与离子液体分子以特定比例形成结构重复的液体插合物,这可能有助于导电离子在含苯的混合物中的迁移^[16]。因而,体系的电导率由于苯的溶入而大幅提高。在25℃下,含苯50%的TMPAC-AlCl₃体系的电导率高于[EMIm]Cl-AlCl₃离子液体电导率 $12.1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[15],同时,前者的市售价格远低于后者。因而,综合考虑成本和性能,TMPAC-AlCl₃优势突出。

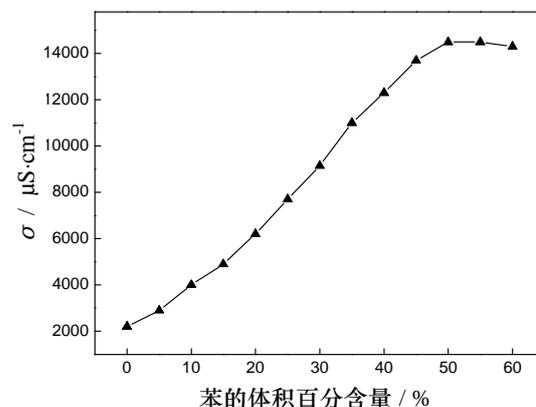


图1 苯对TMPAC-AlCl₃电导率的影响(25℃)

Fig.1 Influence of benzene on electric conductivity of TMPAC-AlCl₃ (25℃)

2.2 TMPAC-AlCl₃电极极化行为

图2是未加和加苯(50%)的TMPAC-AlCl₃的阳极和阴极极化曲线。由图2(a)可知,在未加和加苯的体系中,阳极均发生钝化,钝化区域的电位范围分别为+0.23V~+0.51V(原始)和+0.13V~+0.5V(含苯)。试验现象表明,黑色粉末AlCl₃吸附在Al阳极表面上^[17]。可知,阳极反应产物吸附于电极表面,是在TMPAC-AlCl₃中Al阳极钝化的主因。在AlCl₃-KCl-NaCl熔盐体系中也观察到相似的现象^[18]。在钝化区内,电流密度随电位正移先降低,后增大。相应的是,阳极表面吸附物的产生导致电流快速下降,随后,更高的电极电位增强了离子通过生成物膜层的能力,电流增大。上述表明,这层钝态膜(AlCl₃膜)致密性较差。随着电极电位正移至约+0.5V,在阳极上发生新的反应,进入活性溶解区。与原始镀液相比,苯的溶入显著

地提高阳极电流密度（特别是钝化区），这有助于在电镀铝过程中采用较高的槽电流密度。同时，可避免在原始体系下产生高的阳极过电位，进而惰性电解质不易分解。由图 2(b)所示，在阴极极化曲线中，存在两个弧形区，弧形区的起始电位分别为+0.55 V 和-0.1 V(原始)，+0.5 V 和-0.21 V(含苯)。这表明阴极反应在不同的电极电位下是不同的。与原始 TMPAC-AlCl₃ 相比，苯的溶入大幅提升阴极电流密度，而且弧形区的起始电位轻微负移，表明阴极发生极化。在理论上添加剂易在电极表面上吸附，将阻碍电活性离子的放电，增大了阴极过电位^[19]。苯可能吸附于电极表面，使阴极电位发生负移。这促使电沉积铝具有更高的晶粒成核速率和结晶过电位，可获得晶粒更细的镀铝层。镀铝试验表明，在电沉积过程中，采用较高的电流密度(>20 mA/cm²)，电镀铝层表面致密、晶粒细小，易获得等轴晶镀铝层；较低电流密度(<20 mA/cm²)，铝沉积过程主要受到晶粒长大速率控制，镀铝层通常呈柱状晶组织。

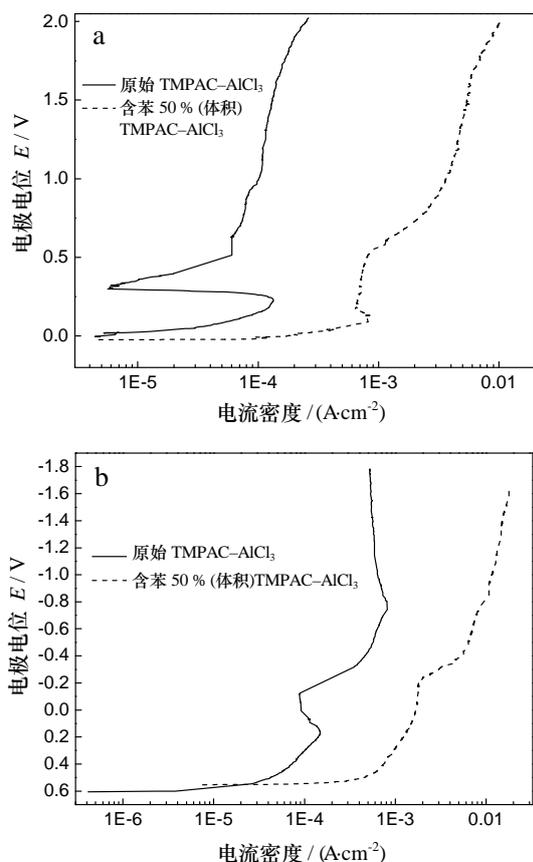


图 2 TMPAC-AlCl₃ 阳极 (a) 和阴极 (b) 极化曲线 (E vs. Al/Al³⁺)

Fig.2 Anodic (a) and cathodic (b) polarization curves of TMPAC-AlCl₃ (E vs. Al/Al³⁺)

2.3 在 TMPAC-AlCl₃ 体系中电镀铝

采用原始 TMPAC-AlCl₃，在 34 °C 下，电流密度为 3~7 mA/cm²，实施电镀。所获得的镀铝层呈暗青色，外观粗糙，无金属光泽。若改变工艺条件，易出现粉末沉积和烧焦。因此，该工艺范围窄、稳定性差。在含苯 50% 的 TMPAC-AlCl₃ 中，38~42 °C，5~15 mA/cm²，获得具有柔和金属光泽的银白色缎面镀铝层。该电镀工艺范围宽、稳定性好。图 3 是在未加苯 (34 °C, 5 mA/cm², 120 min) 和加苯 50% (42 °C, 15 mA/cm², 120 min) 的 TMPAC-AlCl₃ 中获得的镀铝层 SEM 图。在原始镀液中，获得的镀铝层表面粗糙，晶粒呈瘤状，致密性差 (图 3(a))；而在含苯体系中，镀铝层形状规则，排列紧凑，表面更致密 (图 3(b))，晶粒呈柱状 (图 3(b)插图)。柱状晶镀铝层 (图 3(b)) 与已报道的块状晶镀铝层^[5]的表面形貌接近，具有可期待的耐蚀性。可见，通过添加苯，使镀铝层表面更致密、光亮和平整，在 BPC-AlCl₃^[11] 和 [EMIm]Cl-AlCl₃^[12,13] 等镀铝体系中也发现了由于苯的添加，镀铝层质量得到改善。

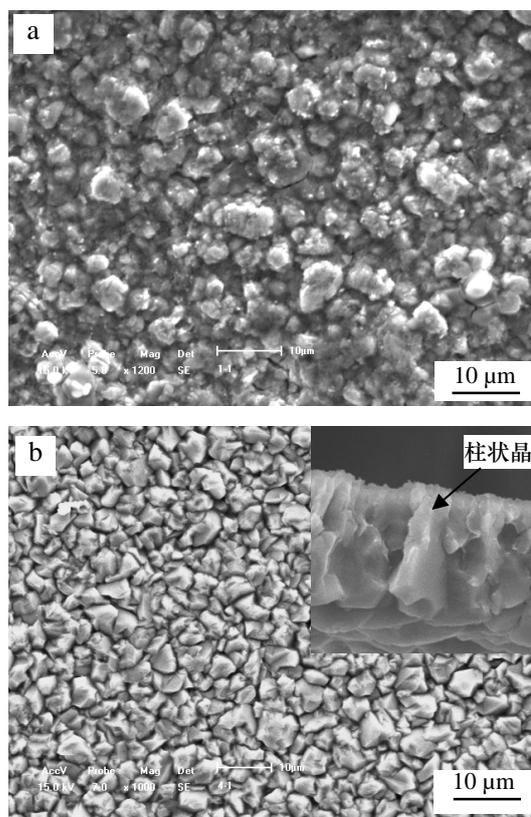


图 3 未加苯 (a) 和加苯 50% (b) 的 TMPAC-AlCl₃ 的电镀铝层的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the as-deposited Al depositions from TMPAC-AlCl₃ without (a) and with 50% benzene (b)

在含苯 50 % 的 TMPAC–AlCl₃ 镀液中, 当电流密度超过 5~15 mA/cm² 时, 镀层表面形貌发生明显改变。图 4 是在电镀温度为 40 °C 和电镀时间为 30 min 时电流密度分别为 10 mA/cm² 和 27 mA/cm² 所获得的镀铝层 SEM 图。随着电流密度的增大, 镀层由块状晶 (较小的柱状晶, 图 4(a) 组织转变为枝晶镀层 (图 4(b))。枝晶镀层是一种表面不致密的电镀膜层, 当电流接近极限浓差极化电流密度时, 易产生枝晶镀层^[19]。因此, 电流密度过高, 易获得致密性差的枝晶镀层, 难于满足防护要求。

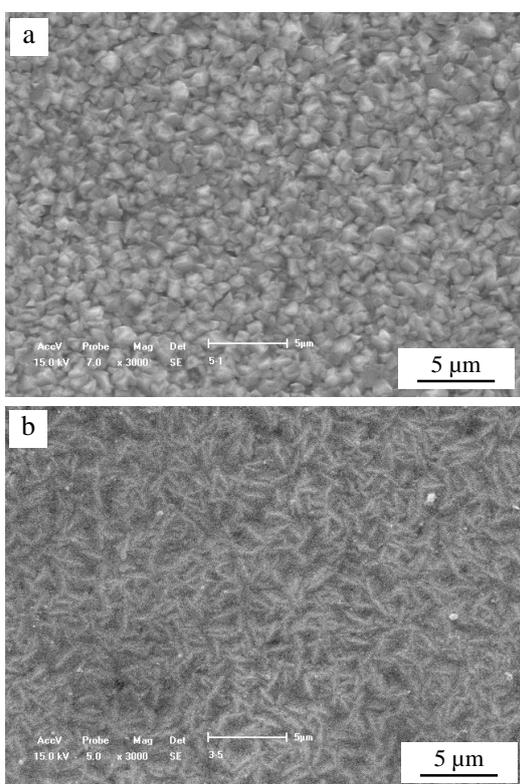


图 4 电流密度分别为 10 mA/cm² (a) 和 27 mA/cm² (b) 下获得的电镀铝层 SEM 图

Fig.4 SEM images of the as-deposited Al depositions obtained at current density 10mA/cm² (a) and 27mA/cm² (b)

在含苯 50 % 的镀液中, 在温度为 42 °C 下, 在 20~24 mA/cm² 内, 可获得具有镜面光泽的光亮银白色电镀铝层。图 5 是在电流密度 22 mA/cm² 和电镀时间 30 min 下电镀温度分别为 42 °C 和 48 °C 所获得的镀铝层 SEM 图。由图 5(a) 所示, 镀层由细小的球状等轴晶组成, 表面致密。在 48 °C 下获得的镀铝层由粗大等轴晶组成, 外观呈黑色 (图 5(b))。沉积过程受形核率和长大速率的竞争机制控制^[13]。这种竞争机制由于温度的升高而失衡, 进而造成了晶

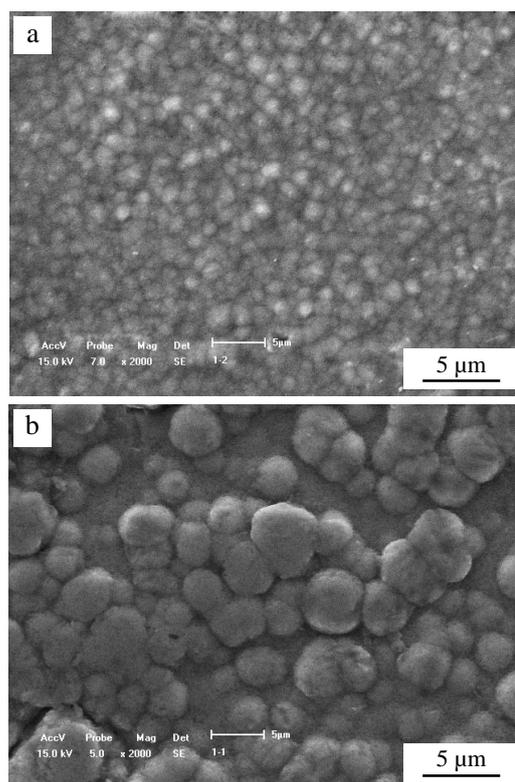


图 5 在温度 42 °C (a) 和 48 °C (b) 下电流密度为 22 mA/cm² 获得镀铝层的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the 22mA/cm² as-deposited Al depositions obtained at 42 °C (a) and 48 °C (b)

粒生长速度不一致, 尺寸不均。因此, 在更高温度下获得的镀层表面易出现孔隙, 致密性差。

图 6 是镀铝层断面的 SEM 形貌分析和 EDX 线成分分析。由图 6 所示, 镀层厚度约 6.5 µm, 阴极电流效率高于 90 %^[17]。镀层均匀且完整地覆盖于基体, 镀层同基体之间未见缝隙, 结合紧密。图 7 是在原始和含苯的 TMPAC–AlCl₃ 中分别获得的镀铝层 XRD 图谱。结果表明, 对于在原始镀液中获得镀铝层 (34 °C, 5 mA/cm², 120 min), 当晶面择优取向为 {111}、{220} 和 {222} 时, 其衍射峰最强。对于苯添加后的镀铝层 (42 °C, 15 mA/cm², 120 min), 仅 {111} 最强。结果表明, 与未加苯镀层相比, 加苯镀铝层呈 {111} 晶面择优取向的生长趋势。结合图 2(b) 的阴极极化曲线进行分析, 因为苯的添加引起阴极发生极化。这可能是苯在已沉积铝晶粒的某些晶面族取向上的优先吸附, 阻碍了电活性离子的放电, 进而导致沉积铝在这些晶体学方向上的生长受到阻碍。整个镀铝层会沿着未出现吸附抑制作用的晶体学方向优先生长, 即 {111} 晶面族。镜面镀铝层 (等轴晶) 也存在类似的 {111} 晶

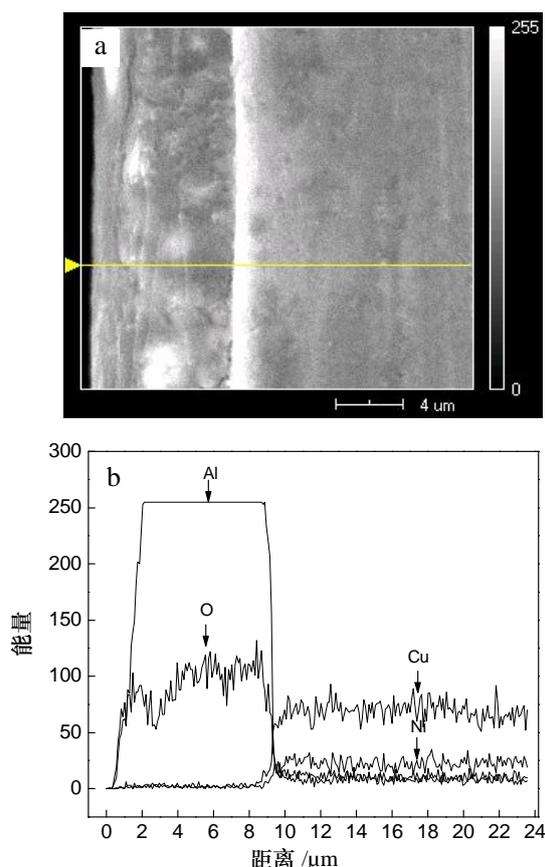


图6 镀铝层断面 SEM 图 (a) 和 EDX 线分析 (b) ($42\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 mA/cm^2 , 30 min)

Fig.6 SEM cross-section images (a) and linear scanning analysis EDX spectrum (b) of the 15 mA/cm^2 Al-deposited samples for 30 min at $42\text{ }^{\circ}\text{C}$

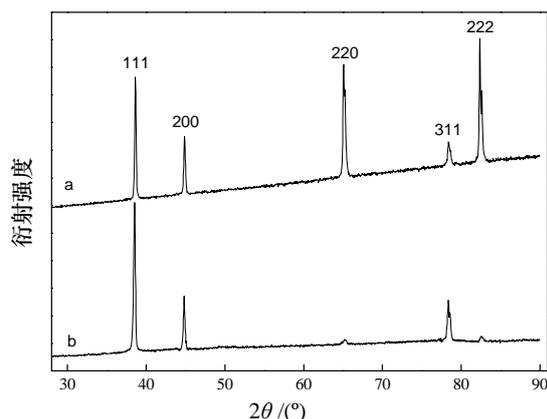


图7 未加苯(a)和加苯 50% (b) 的 TMPAC- AlCl_3 中所获得的电镀铝层 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of the as-deposited Al depositions from TMPAC- AlCl_3 without (a) and with 50% benzene (b)

面族优先生长的现象。与原始镀液相比,在含苯体系获得的镀铝层更加平整、致密和光亮,这归于苯在某些晶体学方向上的吸附抑制作用。苯起到了

整平剂的作用,其在 $[\text{EMIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ^[12,13]电镀铝过程中也有类似作用。

3 结 论

(1) 在原始和加苯的 TMPAC- AlCl_3 中 Al 阳极均发生钝化。与原始离子液体相比,苯的溶入可增大阴极和阳极电流密度,促使阴极极化。

(2) 与原始镀液相比,在含苯体系中镀铝工艺范围宽,稳定性好,可获得具有致密表面的银白色缎面柱状晶(较低电流密度)和镜面等轴晶(较高电流密度)镀铝层。

(3) 在电沉积铝过程中,苯在某些沉积铝的晶体学择优取向的吸附抑制作用有利于获得致密镀铝层,起到整平剂的作用。

参考文献:

- [1] Hurley F H, Wier T P Jr. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts [J]. J electrochem Soc, 1951, 98(5): 203-206.
- [2] Ali M R, Nishikata A, Tsuru T. Electrodeposition of Co-Al alloys of different composition from the $\text{AlCl}_3\text{-BPC-CoCl}_2$ room temperature molten salt [J]. Electrochim Acta, 1997, 42(12): 1819-1828.
- [3] Ali M R, Nishikata A, Tsuru T. Electrodeposition of Al-Ni intermetallic compounds from aluminum chloride-N-(n-butyl)pyridinium chloride room temperature molten salt [J]. J Electroanal Chem, 2001, 513(2): 111-118.
- [4] Jiang T, Chollier Brym M J, Dube G, et al. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{EMIm}]\text{Cl}$) ionic liquid [J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(1-2): 1-9.
- [5] Liu Q X, Zein El Abedin S, Endres F. Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents [J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(3-4): 1352-1356.
- [6] Caporali S, Fossati A, Lavacchi A, et al. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion [J]. Corros Sci, 2008, 50(2): 534-539.
- [7] Zhao Y G, Vandernoot T J. Electrodeposition of

- aluminium from room temperature AlCl₃-TMPAC molten salts [J]. *Electrochim Acta*, 1997, 42(11): 1639-1643.
- [8] Jiang T, Chollier Brym M J, Dube G, et al. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part II—studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl₃)—trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 201(1-2): 10-18.
- [9] Zhao Y G, Vandernoot T J. Review: Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts [J]. *Electrochim Acta*, 1997, 42(1): 3-13.
- [10] Simka W, Puszczak D, Nawrat G. Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(23): 5307-5319.
- [11] Robinson J, Osteryoung R A. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene [J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(1): 122-128.
- [12] Liao Q, Pitner W R, Stewart G, 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): 936-943.
- [13] Zhu Q, Hussey C L. Galvanostatic pulse plating of bulk Cu-Al alloys on nickel electrodes from room-temperature chloroaluminate molten salts containing benzene [J]. *J electrochem Soc*, 2002, 149(5): C268-C273.
- [14] Moy R, Emmenegger F P. Co-solvents for chloroaluminate electrolytes [J]. *Electrochim Acta*, 1992, 37(6): 1061-1068.
- [15] 柳泉, 刘奎仁, 韩庆, 等. 低温电镀铝的研究进展 [J]. *材料与冶金学报*, 2009, 8(1): 40-46.
- [16] Liu Q, Liu K R, Han Q, et al. Study on Electric Conductivity of AlCl₃/Benzyltrimethylammonium Chloride Room Temperature Ionic Liquids [C]. *TMS 2009 Annual Meeting Supplemental Proceedings Volume 3, A Publication of TMS, Warrendale*, 2009: 757-763.
- [17] 柳泉, 刘奎仁, 韩庆, 等. TMPAC-AlCl₃ 离子液体电镀铝研究 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(8): 1149-1152.
- [18] Holleck G L, Giner J. The Aluminum electrode in AlCl₃-alkali-halide melts [J]. *J electrochem Soc*, 1972, 119(9): 1161-1166.
- [19] Paunovic M, Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition* [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2006: 274.
-
- 作者地址: 沈阳市和平区文化路3号巷11号 110004
 东北大学材料与冶金学院 118 信箱
 Tel: (024) 8368 6997 E-mail: liukr@smm.neu.edu.cn
 * * * * *
 (上接第 33 页)
- [17] Posadowski W M. Plasma parameters of very high target power density magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 392: 201.
- [18] Faber J, Hotzsch G, Metzner C. Sputter etching of steel substrates using DC and MF pulsed magnetron discharges [J]. *Vacuum*, 2002, 64: 55.
- [19] Shiao M-H, Shieu F-S. A formation mechanism for the macroparticles in arc ion-plated TiN films [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386: 27.
-
- 作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
 装甲兵工程学院
 Tel: (010) 6671 9215 E-mail: tanjuncn@sina.com
 * * * * *
 •行业动态•
- ### 2010 年表面工程分会研讨会在洛阳召开
- 2010 年表面工程学术研讨会 11 月 5~6 日在河南洛阳召开。会议主题: 表面工程学科前沿及“十二五”发展展望。
- 作为 2010 年中国机械工程学会年会的分会场, 2010 年表面工程学术研讨会邀请了 8 位报告人, 分别报告了近年来表面工程领域发展迅速的技术和应用。会议由陈建敏研究员和谭俊教授主持。
- 2010 年中国机械工程学会表面工程分会换届后, 编写表面工程学科进展报告。经谭俊教授汇总部分委员单位的意见形成初稿后, 在会上进行了讨论。与会 30 余名专家和代表对报告初稿提出了修改和增补建议。2010 年 11 月 9 日, 表面工程学科进展报告初稿提交总会讨论。
- 中国机械工程学会丁培藩顾问出席会议并讲话。
 (来源: 中国机械工程学会表面工程分会网)