

# 离子液体电沉积铝添加剂的研究进展

彭冬<sup>1</sup>, 张晶<sup>2</sup>, 张敏<sup>1</sup>, 丛大龙<sup>1</sup>, 陈海涛<sup>1</sup>, 宋凯强<sup>1</sup>, 李忠盛<sup>1</sup>

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039;

2.陆军装备部驻重庆地区军事代表局驻重庆地区第六军事代表室, 重庆 400039)

**摘要:** 离子液体作为一种新型绿色室温电解质, 具有蒸气压低、挥发性小、电化学窗口宽等优点, 是电沉积 Al 的理想选择。但是采用离子液体电沉积 Al, 当沉积时间较长、电流密度较大时, 沉积层的晶粒粗大, 表面较为粗糙, 甚至会出现树枝状沉积, 容易剥落, 严重影响到 Al 沉积层的质量与性能。离子液体添加剂可显著改善 Al 沉积层光亮度、平整度、致密度以及耐腐蚀性能。综述了添加剂对离子液体电沉积 Al 的影响, 重点介绍了添加剂对 Al 沉积层微观结构、离子液体物理性质、Al 沉积层耐腐蚀性能的影响, 以及添加剂在离子液体电沉积 Al 中的作用机理。添加剂通过优化离子液体电导率、黏度等电化学性能与离子放电条件, 来控制 Al 晶粒的形核与生长, 从而调整晶粒的形核位置、细化晶粒尺寸、择优晶粒取向, 甚至一些无机氯化物添加剂可与 Al 形成合金, 最终获得光亮、平整、致密且耐蚀性能优异的 Al 沉积层。添加剂在离子液体电沉积 Al 中主要起整平剂与光亮剂的作用。最后, 分析展望了添加剂在离子液体电沉积 Al 中的应用前景及未来的研究重点。

**关键词:** Al 沉积层; 电沉积; 离子液体; 添加剂; 耐腐蚀性; 机理

**中图分类号:** TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0149-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.013

## Research Progress of Additives for Electrodeposition of Aluminum from Ionic Liquid

PENG Dong<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, ZHANG Min<sup>1</sup>, CONG Da-long<sup>1</sup>,  
CHEN Hai-tao<sup>1</sup>, SONG Kai-qiang<sup>1</sup>, LI Zhong-sheng<sup>1</sup>

(1.Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2.The Sixth Military Representative Office of the Military Representative Bureau of the Army Equipment Department in Chongqing, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** As a new environment-friendly room temperature electrolyte, ionic liquid has the advantages of low vapor pressure, low volatility and wide electrochemical window, so it is an ideal choice for electrodeposition of Al. However, if the ionic liquid is used to electrodeposit Al, the longer the deposition time is and the higher the current density is, the larger the grain size is and the rougher the surface of the deposition layer is, and even dendritic deposition occurs, which is easy to peel off, thus seriously affecting the quality and performance of the Al deposition layer. Ionic liquid additives can significantly improve the

收稿日期: 2020-09-17; 修订日期: 2021-01-21

Received: 2020-09-17; Revised: 2021-01-21

作者简介: 彭冬 (1993—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为表面功能防腐涂层技术。

**Biography:** PENG Dong (1993—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: surface functional anticorrosive coating technology.

通讯作者: 张敏 (1986—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面功能涂层技术。邮箱: zhmcq59@163.com

**Corresponding author:** ZHANG min (1986—), Female, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface functional coating technology. E-mail: zhmcq59@163.com

引文格式: 彭冬, 张晶, 张敏, 等. 离子液体电沉积铝添加剂的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 149-157.

PENG Dong, ZHANG Jing, ZHANG Min, et al. Research progress of additives for electrodeposition of aluminum from ionic liquid[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 149-157.

brightness, flatness, density and corrosion resistance of Al deposition layer. The effects of additives on the electrodeposition of Al from ionic liquids are reviewed, with emphasis on the effects of additives on the microstructure of Al deposition layer, the physical properties of ionic liquids, the corrosion resistance of Al deposition layer and the action mechanism of additives for the electrodeposition of Al from ionic liquids. Additives control the nucleation and growth of Al grains by optimizing the electrochemical properties such as conductivity and viscosity of ionic liquids and ion discharge conditions, so as to adjust the nucleation position, refine grain size, and preferred grain orientation, and even some inorganic chloride additives can form alloys with Al, finally bring the compact Al deposition layer with brightness, flatness and excellent corrosion resistance. Additives mainly play the role of leveling agent and brightener in the electrodeposition of Al from the ionic liquids. Last, the application prospect and future research focus of additives for electrodeposition of Al from ionic liquid are analyzed and prospected.

**KEY WORDS:** Al deposition layers; electrodeposition; ionic liquid; additives; corrosion resistance; mechanism

铝 (Al) 除了具有良好的导电性、导热性、低密度性、高延展性等特性外, 在多种介质中, 表层的 Al 都能被氧化而形成一层薄薄的天然耐腐蚀氧化物稳定层 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 对基体起到保护作用<sup>[1]</sup>。同时, Al 沉积层绿色环保无毒, 且具有金属光泽, 是替代有毒 Cr 沉积层等传统耐蚀镀层的理想选择之一<sup>[2]</sup>。因此, Al 沉积层被普遍应用于汽车、航空、家用电器和电子设备等方面<sup>[3-4]</sup>。目前, 电沉积、气相沉积、热浸渍和热喷涂等几种方法已经被开发用于制备 Al 沉积层<sup>[5-8]</sup>。与其他方法相比, 电沉积具有操作条件温和、沉积层厚度可控、晶粒尺寸可控、对基体损伤小、适合各种基材形状及内表面沉积等优点, 是一种备受青睐的制备 Al 沉积层的方法<sup>[8]</sup>。

与普通氢电极相比, Al 具有较负的标准电极电位 ( $-1.67(\text{vs. NHE}) \text{ V}$ ), 在水溶液中电沉积会发生析氢反应, 且极易在表面形成钝化氧化层, 这使得电沉积 Al 在水溶液中无法实现, 只能在非水介质中进行<sup>[9-10]</sup>。目前研究开发的非水介质, 包括有机溶剂、无机熔盐和离子液体, 在用于电沉积 Al 方面均取得了一定进展<sup>[11]</sup>。但是, 有机溶剂存在化学窗口窄、电导率低、挥发性强、易燃烧、环境污染大等缺点, 无机熔盐存在操作温度高、蒸气压较高、能耗大、设备腐蚀快、环境污染大等不足。相比之下, 离子液体作为一种新型的室温电解质, 具有蒸气压低、挥发性小、电化学窗口宽等优点, 是一种绿色介质<sup>[12-13]</sup>。因此, 离子液体在电沉积 Al 等标准电极电位较负的金属方面引起了广泛的关注。

与水系电解液相比, 离子液体黏度相对较高, 电导率较低, 并且当增加沉积时间或电流密度时, 沉积 Al 层表面甚至会出现树枝状沉积, 严重影响 Al 沉积层的质量与性能<sup>[14-15]</sup>。虽然可以通过调整电沉积参数, 来提高 Al 均匀性和致密性, 但沉积层表面粗糙度改善有限, 导致了其美观性、装饰性、耐蚀性不理想, 限制了离子液体电沉积 Al 的应用。

在水系电解液电沉积体系中, 多种添加剂早已经被用于改善沉积层的质量。这些添加剂的种类繁多, 性能也各有不同, 它们有的可以与金属离子形成络合

物, 使金属的还原更加困难; 有的也可以通过吸附在电极表面, 抑制金属成核与生长<sup>[16]</sup>。鉴于添加剂在水系电解液电沉积体系中的强大功能, 为了进一步改善离子液体电解液的性能和沉积层质量, 国内外大量学者研究了不同添加剂对离子液体电沉积 Al 的影响, 主要是通过优化离子液体的电化学性能与离子放电条件, 来控制晶粒的形核与生长, 从而调整晶粒的成核位置、尺寸和晶向, 最终获得致密, 光滑、光亮等物理与机械性能优异的沉积层。综上, 本文针对离子液体电沉积 Al, 综述了添加剂在离子液体电沉积 Al 中的研究现状。

## 1 离子液体添加剂的种类

### 1.1 添加剂种类的概述

为了优化沉积层的质量, 国内外研究学者一直致力于添加剂的研究与开发, 目前已取得了一些进展。这些添加剂的组成千差万别, 作用也各有不同。根据作用特点的不同, 添加剂可分为以下几类: 表面活性剂、整平剂、光亮剂、络合剂、稀释剂等。根据化学成分的不同, 添加剂又可分为无机氯化物类、有机分子类两大类<sup>[11, 17-20]</sup>。目前, 在离子液体电沉积 Al 中研究最多的无机氯化物类添加剂主要包括碱金属氯化物 (如  $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$  等)、稀土氯化物 (如  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$ ) ; 研究最多的有机分子类添加剂主要包括有机小分子 (如苯、烟酰胺、烟酸、烟酸甲酯、轻芳石脑油、2-氯烟酰氯、菲衍生物等)。这些添加剂在离子液体电沉积 Al 中主要起整平剂、光亮剂的作用。

### 1.2 添加剂的筛选

在电沉积中, 添加剂用于提高沉积层金属的光亮度、平整度、致密度等一项或多项性能。在水溶液中, 常用的有络合剂与光亮剂, 前者可以与溶液中的金属活性离子形成络合物, 使其难于还原而细化晶粒, 而后者可以吸附在电极表面, 阻止成核位点, 并阻碍其生长, 从而使沉积层平滑致密<sup>[16]</sup>。以上机制也适用于离子液体, 但在筛选离子液体添加剂时, 不能完全从

水溶液电沉积金属所用的添加剂中按部就班，不能只考虑优化沉积层的亮度、粗糙度、厚度、硬度等性能以及待沉积金属的性质、电解质的温度和 pH 等因素，还应该考虑到加入离子液体的添加剂不能含水，且其能否有效改善离子液体黏度大（通常较传统有机溶剂高出 1~3 个数量级）、电导率较低（离子液体电导率通常为 0.1~1.21 S/m，常规水溶液镀液电导率通常为 10~50 S/m）等问题。此外，待添加剂选择完后，添加剂的比例和浓度也会影响沉积层的质量，需多次实验确定最优量。

2 添加剂的影响

2.1 添加剂对 Al 沉积层微观结构的影响

不同添加剂对离子液体电沉积 Al 的作用效果各异。为获得致密光滑的 Al 沉积层，不同种类的添加剂被引入到离子液体电沉积 Al 的研究中，来调整 Al 沉积层中 Al 的晶粒尺寸、晶向等微观结构，最终通过获得具有单一晶面取向的细小晶粒，以实现 Al 沉积层致密与光滑。表 1 为部分离子液体添加剂对 Al 沉积层晶粒尺寸、晶向、表面形貌的影响。

表 1 部分离子液体添加剂对 Al 沉积层晶粒尺寸、晶向、表面形貌的影响  
Tab.1 Effects of some ionic liquid additives on grain size, crystal orientation and surface morphology of Al deposition layers

Additives	Ionic liquid	Grain size	Preferred crystal orientation	Surface morphology	Ref.
—	3AlCl <sub>3</sub> -2BMIMCl	2 μm	(200)weakness	Uneven prism-like particles	[10]
Nicotinamide	3AlCl <sub>3</sub> -2BMIMCl	14 nm	(200)strength	Highly smooth	
—	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	Micron scale	(200)weakness	Dull	
Nicotinic acid	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	Nanometer scale	(200)strength	Smooth and bright	[50]
Methyl nicotinate	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	Nanometer scale	(200)strength	Smooth and bright	
—	1.5AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	64.99 nm	(111)weakness	Uneven	[22]
Light aromatic naphtha	1.5AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	77.32 nm	(111)strength	Smooth, uniform, dense	
—	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	micron scale	(200)	Uneven	[1]
2-chloronicotinyln chloride	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	15 nm	(111)	Smooth	
—	2AlCl <sub>3</sub> -EMIC	10~15 μm	(220)	Dull	[27]
Phenanthrene derivative	2AlCl <sub>3</sub> -EMIC	Nanometer scale	(200)	Bright	
—	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	52 nm	(111)	Uneven	[21]
NaCl	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	37.1 nm	(200)	Uniform, dense	
LiCl	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	32.4 nm	(200)	Uniform, dense	
—	2AlCl <sub>3</sub> -EMIC	10 μm	—	Porous	[49]
LaCl <sub>3</sub>	2AlCl <sub>3</sub> -EMIC	<10 μm	—	Uniform, dense	

2.1.1 对 Al 沉积层晶粒尺寸的影响

细化 Al 沉积层的晶粒尺寸，对沉积既光亮又致密的 Al 沉积层至关重要。研究表明，除了通过提升体系电流密度来提高电极基体表面 Al 原子的饱和度（甚至可达到高度过饱和状态），以实现 Al 晶粒细化以外，还可以通过加入添加剂来实现 Al 晶粒的细化。目前，整平剂与光亮剂在离子液体电沉积 Al 中研究最多。它们可吸附在电极表面来抑制 Al 原子的成核与生长，或者形成阴极还原竞争阻挡 Al 离子在阴极的还原，从而来实现 Al 沉积层的平整与 Al 晶粒的细化。

ZHANG 等人<sup>[10]</sup>在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐-三氯化铝（摩尔比（%）AlCl<sub>3</sub>：BMIMCl=3/2（下同））中研究了烟酰胺对 Al 电沉积晶粒尺寸的影响。通过 Scherrer 方程计算，发现在 30 ℃下添加 6.0 mmol/dm<sup>3</sup> 烟酰胺获得的 Al 沉积层的平均晶体为 20 nm，继续增加烟酰胺至 8 mmol/dm<sup>3</sup>，Al 的平均晶

粒尺寸进一步减小到 14 nm，并获得了高度均匀且光滑的 Al 沉积层。在 AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl（2/1，%）离子液体中，LIU 等人<sup>[21]</sup>探索了五种无机氯化物对 Al 沉积层晶粒尺寸的影响。发现不含添加剂时，Al 晶粒的尺寸约为 52 nm，分别加入 LiCl、NaCl、KCl、LaCl<sub>3</sub> 添加剂后，其抑制了 Al 晶粒的生长，Al 晶粒的尺寸分别减小到 32.4、37.1、42.1、43.2 nm，对 Al 沉积的致密化和纯质化均有不同程度影响，而加入 CeCl<sub>3</sub> 后对 Al 晶粒尺寸几乎没影响。

GUINEA 等人<sup>[22]</sup>探索了不同浓度的轻质芳烃石脑油添加剂对 AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl（1.5/1，%）电解质中电沉积 Al 沉积物的织构和晶体尺寸的影响。发现未加入添加剂时，平均晶体尺寸为 64.99 nm，而加入添加剂后，平均晶体尺寸略有增加，最大为 77.32 nm。但加入的轻质芳烃石脑油使得 Al 沉积层的晶粒具有（111）晶面择优取向，且晶粒尺寸仍然较小，因而 Al 沉积层依然十分光亮。

### 2.1.2 对 Al 沉积层晶体取向的影响

在电沉积中,沉积金属晶体的取向会随着诸如电沉积条件和电解液组成等因素的改变而变化。除此之外,添加剂也可以改变晶体的取向。在添加剂存在的条件下,吸附晶体表面的添加剂分子会使不同晶面的生长速率的差值变大,使得生长较快的晶面趋于消失,而生长的较慢晶面则保留下来,使得晶粒具有择优取向,从而改变沉积层整体取向<sup>[23]</sup>。电沉积出具有单一晶面的择优取向 Al 晶粒,将有利于获得光亮平整的 Al 沉积层。

KOURA 等人<sup>[24]</sup>分别合成了甲苯-AlCl<sub>3</sub>-EMIC(甲苯-氯化铝-1-乙基-3-甲基咪唑,甲苯:AlCl<sub>3</sub>:EMIC=57.1%:28.6%:14.3%)离子液体与 AlCl<sub>3</sub>-EMIC(2:1,%)离子液体,来研究甲苯在不同电流密度下对 Al 沉积层晶粒取向的影响。发现电流密度大于 10 mA/cm<sup>2</sup>后,AlCl<sub>3</sub>-EMIC 离子液体电沉积的 Al 的晶向优先在(110)晶面择优生长,而在甲苯-AlCl<sub>3</sub>-EMIC 离子液体中获得的 Al 沉积层在所有电流密度下都优先在(100)晶面择优生长。但甲苯对离子液体电沉积 Al 的氢脆性有负面影响<sup>[25]</sup>。UI 等人<sup>[26]</sup>欲获得特定晶面的致密平滑 Al 沉积层,研究了邻、间、对-二甲苯添加剂在路易斯酸性 AlCl<sub>3</sub>-EMIC 离子液体中对 Al 沉积层晶向的影响(邻、间、对-二甲苯:AlCl<sub>3</sub>:EMIC=0~4:2:1,%)。发现在酸性电解液中分别添加邻、对-二甲苯时,随着添加量的增加,Al 沉积层(110)晶面择优取向变强。当对-二甲苯加入量为 50.0%时,从离子液体中沉积出从未获得过的(100)择优取向 Al 沉积层,并且该沉积层具有金属光泽。冷明浩等人<sup>[19]</sup>探索了不同掺量的氨基甲酸甲酯(MC)在路易斯酸性 AlCl<sub>3</sub>-EMIC(2:1,%)离子液体中对 Al 沉积层的影响,发现 MC 加入后,会减小 Al(220)的晶面强度,而对 Al(311)晶面强度无影响。随着 MC 的增多,Al(111)晶面强度先增大后减小,而 Al(200)晶面却一直增大,当 MC 浓度增大到 45 mmol/L 时,Al 晶体接近于单一(200)晶面择优取向。此外,随着 MC 浓度的增加,Al 晶粒逐渐趋于规整。因此,该方法沉积的 Al 沉积层既平整又致密。薛东朋等人<sup>[27]</sup>以菲的衍生物为光亮剂,在 AlCl<sub>3</sub>-EMIC(2:1,%)离子液体中电沉积出具有镜面光亮的 Al 沉积层,光亮 Al 沉积层也沿 Al(200)晶面择优生长。

### 2.1.3 Al 沉积层纯度的影响

在金属电沉积过程中,部分添加剂会不断地掺入沉积层而被消耗,导致沉积层的纯度下降<sup>[28]</sup>。LIU 等人<sup>[21,29]</sup>研究了各种添加剂(包括碱金属氯化物、稀土氯化物、有机小分子)在 AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl(2/1,%)离子液体中对 Al 电沉积的影响,发现无机氯化物添加剂(如 LaCl<sub>3</sub>)易与 Al 形成共沉积而影响沉积层的纯度。而有机添加剂对沉积层的纯度无影响,并具有很好的细晶作用。此外,LIU 等人<sup>[29]</sup>开发的复合添加

剂 LaCl<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>可以有效减少 La 的共沉积,改善沉积层质量,获得纳米级 Al 沉积层,可将铝纯度从 99.795%提高至 99.95%,达到精铝级别。TSUDA 等人<sup>[30]</sup>研究了添加 ZrCl<sub>4</sub> 的三氯化铝-1-乙基-3-甲基咪唑氯化物(AlCl<sub>3</sub>:EtMeImCl=2/1,%)离子液体对 Al 沉积层的影响。发现 ZrCl<sub>4</sub> 添加剂除了可以细化晶粒外,还会在电沉积过程中被还原,与 Al 发生共沉积,使沉积层变为 Al-Zr 合金。类似地,以 MnCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、TiCl<sub>2</sub>、CeCl<sub>3</sub> 为添加剂电沉积 Al 时,同样会发生共沉积<sup>[31-34]</sup>。

## 2.2 添加剂对离子液体电化学性能的影响

沉积效率和沉积层的质量与离子液体物理性质息息相关,而在众多物理性质中,电导率与黏度对沉积效率与沉积层的质量影响最为显著。因此,想要快速沉积出致密平滑的 Al 沉积层,就必须不断地去优化离子液体的电导率与黏度。在离子液体电沉积 Al 中,适量添加剂的加入会改善离子液体的电导率与黏度,提高沉积效率,并间接影响沉积层质量。

### 2.2.1 电导率

电导率是电解液最重要的性质之一。可沉积 Al 的离子液体大多电导率较低,这使得低槽电压与高电流效率不易实现,而使能耗增加,并且电导率过低还会严重抑制晶粒定向生长,对沉积层性能(如光亮度、致密度等)影响较大。因此,高的电导率是离子液体中电沉积 Al 不可缺少的要求之一。李艳等人<sup>[35]</sup>探索了氯化胆碱(ChCl)对离子溶液 AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl(2/1,%)电导率的影响,发现添加 ChCl 的质量浓度小于 8 mmol/L 时,其可减少离子液体中离子对或离子的团聚,从而增大电解质电导率,并且减小电沉积能耗。WANG 等人<sup>[36]</sup>报道了甲苯对三氯化铝-苄基三乙基氯化铵(AlCl<sub>3</sub>:TEBAC=2:1,%)离子液体电导率的影响。甲苯摩尔分数小于 7.5%时,由于加入的甲苯增大了离子液体的滴度,使得电导率会随着甲苯浓度增大而增大,最大可达 6.4 S/cm;然而摩尔分数大于 7.5%后,由于溶剂化作用减小,电导率逐渐趋于平稳。

然而一些添加剂的加入也会降低电解质的电导率。李艳等人<sup>[37]</sup>系统地研究了 KCl 对离子液体 AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl(2/1,%)电导率的影响。发现在不同温度下,离子液体的电导率都随着 KCl 浓度的增加而减小,且电导率与 KCl 浓度呈线性关系。电导率减小的主要原因是 KCl 与 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>反应生成 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>,使得电解质中 Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>的浓度减小,导致离子液体电导率降低。UEDA 等人<sup>[38]</sup>研究了在脉冲电流下,乙二醇(EG)添加剂在 AlCl<sub>3</sub>-EMIC(2/1,%)电解质中电沉积 Al 沉积物的影响,发现电导率与 EG 浓度之间几乎呈线性关系,电导率随 EG 浓度的增加而降低,电沉积速率也随之降低。而电沉积速率的降低则会导致 Al 沉积层的定

向生长被抑制。因此，加入离子液体中的添加剂不能与  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  反应，并且应有助于分散离子对或离子团聚，以便提高离子液体电导率。

2.2.2 黏度

在电沉积 Al 过程中，参与反应的离子向电极表面的传质直接受到液体黏度的影响。离子液体黏度高，高出传统有机溶剂 1~3 个数量级，使得自由离子 ( $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$  等) 向电极表面的运动缓慢，从而影响离子液体的电导率、沉积速率、沉积层厚度和沉积层质量等，因此，降低离子液体黏度尤为重要。大量实验表明部分添加剂常可作为稀释剂来降低电解液黏度和金属（金属还是离子）浓度，如乙腈，苯和二氯甲烷等。LIAO 等人<sup>[39]</sup>发现少量的苯加入到  $\text{AlCl}_3$ -1-甲基-3-乙基咪唑氯 ( $\text{AlCl}_3$  : MeEtimCl=3/2, %) 离子液体中，可降低其运动黏度，并增大电导率。然而，当苯的添加量超过电解质总质量的 35% 时，运动黏度虽然会继续降低，但由于带电离子浓度降低，会导致电导率下降。UI 等人<sup>[26]</sup>在探索邻、间、对-二甲苯添加剂在路易斯酸性  $\text{AlCl}_3$ -EMIC (2/1, %) 离子液体中对 Al 沉积层影响时，还发现了邻、间、对-二甲基苯添加量的增大，使  $\text{AlCl}_3$ -EMIC 离子液体的黏度逐

渐减小，者有利于离子的迁移，可提高沉积效率。黏度减小的程度是邻-二甲苯>间-二甲苯>对-二甲苯。但是邻、间、对-二甲苯添加剂的加入使得熔盐的电导率有所减小。因此，加入的添加剂不能一味只考虑降低黏度，而忽略电导率的下降。

2.3 添加剂对 Al 沉积层性能的影响

2.3.1 对 Al 沉积层耐蚀性的影响

Al 沉积层具有以下优点：1) 表层 Al 被氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其具有很高的耐蚀性；2) 作为一种轻金属，铝沉积层不会显著增加材料的整体密度；3) 作为主要的合金化元素之一，铝沉积层与基体的化学相容性很好<sup>[1]</sup>。因此，Al 被广泛用做防护涂层。然而无添加剂时，离子液体电沉积获得的 Al 沉积层普遍存在表面粗糙、光泽度差、硬度差、致密性有限等缺点，有时甚至会长出枝晶，使得 Al 沉积层的保护性变差。添加剂的引入可以大大改善以上缺点，提升 Al 沉积层的耐腐蚀性与装饰性，已被广泛用于提高金属材料耐腐蚀性，尤其是 NdFeB、碳钢、Mg 合金等易氧化金属中，如表 2 所示。

表 2 部分离子液体添加剂对 Al 沉积层腐蚀电压与腐蚀电流密度的影响  
Tab.2 Effect of some ionic liquid additives on corrosion voltage and corrosion current density of Al deposition layer

Additives	Ionic liquid	Substrate/Deposition layer	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Ref.
—	—	Low carbon steel substrate	0.714	3.07	
—	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	Al deposition layer	-0.851	1.58	[1]
2-chloronicotinyll chloride	2AlCl <sub>3</sub> -BMIMCl	Al deposition layer	-0.862	0.066	
—	—	NdFeB substrate	-0.867	16.87	
—	2AlCl <sub>3</sub> -BMIC	Al	-1.025	2.60	[42]
Toluene	2AlCl <sub>3</sub> -BMIC	Al deposition layer	-1.074	0.69	
—	—	NdFeB substrate	-0.790	10.50	
MnCl <sub>2</sub>	2AlCl <sub>3</sub> -EMIC	Al-Mn deposition layer	-0.950	0.0157	[43]

SHENG 等人<sup>[1]</sup>发现加入 0.5 g/L 2-氯烟酰氯到离子液体 ( $\text{AlCl}_3$ -BMIMCl=2/1, %) 后，可在低碳钢表面沉积出高度均匀、光滑、致密的纳米晶 Al 膜。在 3.5%NaCl 液体中的腐蚀试验发现：纳米晶 Al 膜的腐蚀电流密度远低于微晶 Al 膜的腐蚀密度，表明纳米晶 Al 膜的耐腐蚀性更优异。类似的特性也可以在 Ni、Au、Cu、Ag 和 Fe 纳米沉积层中发现。BARCHI 等人<sup>[8]</sup>将 1,10-菲咯啉添加剂加入到  $\text{AlCl}_3$ -BMIMCl (2/1, %) 离子液体后，在碳钢表面沉积出适于装饰目的、均匀且光亮的 Al 沉积层，并且该涂层具有与 Ni-Cr 几乎相同的耐蚀性，且优于无添加剂时，沉积出无光泽度 Al 沉积层。UEDA 等人<sup>[38]</sup>为了提高 Mg 合金的耐腐蚀性，在  $\text{AlCl}_3$ -EMIC (2/1, %) 离子液体加入 0.1 mol/L 乙二醇，成功在 Mg 合金表面沉积出了致密且平坦的 Al 沉积层。

此外，在 Al 电沉积过程中，加入无机氯化物添加剂后，同样可以获得光滑、光亮、致密的 Al 沉积层来改善其性能。虽然在沉积的过程中，部分无机氯化物会被还原而不断地掺入 Al 沉积层中，影响 Al 沉积层的纯度，但一些金属掺入到 Al 沉积层后，其硬度和耐磨性大幅提升，自腐蚀电位较 Al 更低，可提升沉积层的保护性能。TETSUYA 等人<sup>[40]</sup>研究了添加四氯化铪 ( $\text{HfCl}_4$ ) 的路易斯酸性  $\text{AlCl}_3$ -EMIC (2/1, %) 离子液体对 Al 沉积层耐腐蚀性能的影响。发现  $\text{HfCl}_4$  会被还原而与 Al 发生共沉积，使铜基体表面沉积出 Al-Hf 合金。相较于无  $\text{HfCl}_4$  时沉积出的 Al，Al-Hf 合金沉积层更加致密，腐蚀阻抗明显增强。DING 等人<sup>[41]</sup>通过向  $\text{AlCl}_3$ -EMIC (2/1, %) 离子液体中加入  $\text{MnCl}_2$ ，在 NdFeB 磁铁表面沉积出非晶态 Al-Mn 合金沉积层，非晶态的 Al-Mn 沉积层对 NdFeB

起阳极牺牲保护作用,且不会影响NdFeB的磁性。LISENKOV等人<sup>[34]</sup>将CeCl<sub>3</sub>加入AlCl<sub>3</sub>-EMIC(3/2,%)离子液体中,除了会获得均匀的Al沉积层外,Ce还会与Al共沉积。Ce作为一种潜在的腐蚀抑制剂,可有效提升Al沉积层的耐腐蚀性能。

### 2.3.2 对Al沉积层硬度的影响

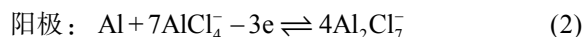
纯Al沉积层质软,硬度及耐磨、耐蚀性能不足,使其在工业应用中受到一定限制。当前关于添加剂对离子液体电沉积Al沉积层性能的研究主要集中在改善沉积层的耐蚀性,而对提升Al沉积层硬度及耐磨性的研究十分有限。目前,合金化是提升Al沉积层硬度的较好方法。DING等人<sup>[41]</sup>通过向AlCl<sub>3</sub>-EMIC(2/1,%)离子液体中加入MnCl<sub>2</sub>,在NdFeB磁铁表面沉积出非晶态Al-Mn合金沉积层,其硬度明显高于纯Al镀层。此外,合金化还是改善Al沉积层耐蚀性能的重要方式,因此通过向电沉积Al离子液体中添加无机氯盐添加剂与Al形成合金,值得进一步深入研究,同时可在此基础上添加复合添加剂,共同提升合金性能。

## 3 离子液体电沉积机理

Al在异质衬底上的电沉积是通过成核和晶体生长这两个基本过程来实现的。成核是通过表面的氧化还原反应实现的,生长是通过单体的持续掺入而使超临界核膨胀。在Al电沉积过程中,添加剂主要充当整平剂和光亮剂,加入后,控制了Al的成核与生长过程,从而使Al沉积层光亮致密。目前,针对不同添加剂在离子液体电沉积Al中的离子存在形式、传递方式、详细作用机理等研究有限,离子液体中Al沉积的研究仍然要不断强调合适的抛光剂、整平剂等在形核、长大过程中的内在机理,更好地为添加剂的选择和新型离子液体开发提供依据。

### 3.1 无添加剂时电沉积Al的机理

目前,离子液体电沉积Al研究最多的是AlCl<sub>3</sub>型离子液体。AlCl<sub>3</sub>型离子液体电沉积Al常在酸性介质(AlCl<sub>3</sub>与有机盐的摩尔比大于1)中进行,利于形成Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>活性物质<sup>[44]</sup>。电沉积Al的离子液体无添加剂时,离子会在协调性较差的环境中受到静电力的作用。当电流施加到电解质上时,阳离子倾向于向阴极(-)移动,而阴离子(Al(III)络合物)倾向于向阳极(+)移动。由于活性物质(Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>)带负电,其常会在强制对流的帮助下到达阴极表面,到达后,Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>被还原为Al(0)和AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>,而阳极中的Al(0)被氧化而不断溶解,并与AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>反应生成Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>络合物。因此,理论上不添加添加剂时,AlCl<sub>3</sub>型离子液体中Al的电沉积机理如式(1)、(2)所示<sup>[23,45-46]</sup>。



### 3.2 添加剂电沉积Al的机理

#### 3.2.1 整平剂机理

在电沉积Al中,整平剂的作用主要是填平电极和沉积层表面的凹凸不平,来获得平整的Al沉积层。其机理为KARDOS<sup>[47]</sup>解释的“扩散”整平理论。整平剂加入到离子液体中,其会吸附在电极表面的凸出部位,使得Al的沉积不能发生在整平剂占据的位置上。于是,Al倾向于沉积在电极表面的凹槽中,随着沉积时间的延长,凹槽逐渐被填平,从而达到整平的目的。WANG等人<sup>[48]</sup>报道了苯甲酸添加剂在AlCl<sub>3</sub>-尿素(1.5/1,%)离子液体中电沉积平整Al沉积层的机理,发现苯甲酸加入至离子液体后,由于其表面含有羧基,它们只会吸附到阴极表面的凸出部位来抑制Al在突出部位成核生长,于是Al晶粒会优先在凹槽处生长,使Al沉积层逐渐趋于平整。汪少杰等人<sup>[42]</sup>将甲苯加入到AlCl<sub>3</sub>-BMIC(2/1,%)离子液体后,可沉积出平整的Al沉积层,发现甲苯起整平剂的作用。

#### 3.2.2 光亮剂机理

细晶理论表明,沉积层表面晶粒尺寸小于400 nm时,绝大多数光可被反射,沉积层呈镜面光亮。晶面定向理论表明沉积层晶粒晶面与基底平行生长,可提高沉积层光亮度<sup>[27]</sup>。因此,沉积层表面的光亮度与晶粒尺寸和晶粒晶面定向生长息息相关。光亮剂在离子液体中沉积光亮Al沉积层的机理与传统水溶液中电沉积所用的典型光亮剂的原理一致。通过在阴极表面吸附光亮剂,使放电离子受到较强的抑制,来增大阴极极化作用,提高过电位。过电位越高,Al的成核率越大,同时光亮剂在沉积Al表面的吸附,抑制了沉积核的生长,从而将Al晶粒细化至纳米级,并调控晶向,最终获得镜面光亮的Al沉积层<sup>[49]</sup>。ZHANG等人<sup>[10]</sup>研究了烟酰胺在AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl(3/2,%)离子液体中电沉积光亮Al沉积层的机理,发现离子液体的颜色未随着烟酰胺的添加而改变,并且在有与没有烟酰胺的情况下,Al的核磁共振谱图之间没有明显差异,表明烟酰胺对Al(III)的配位环境没有影响,而是吸附在电极表面阻止Al成核与生长,并获得了择优的晶体取向。WANG等人<sup>[50]</sup>在探索不同添加剂(烟酸、烟酸甲酯、3-甲基吡啶)在AlCl<sub>3</sub>-BMIMCl(2/1,%)离子液体中电沉积光亮Al沉积层的机理时,通过测试含有与不含添加剂的离子液体的拉曼光谱时也发现,纯的离子液体的拉曼光谱仅在310 cm<sup>-1</sup>附近显示一个Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>的最强峰,而添加三种添加剂后,并没有观察到新的峰,表明Al<sup>3+</sup>的配位环境不会随着这些添加剂而改变,这三种添加剂仍是吸附在电极表面,来增大阴极极化作用,阻止Al成核与生长。此外,研究还发现电极极化作用由强到弱是:烟酸>烟酸甲酯>3-甲基吡啶。

## 4 展望

为了提升离子液体电沉积 Al 层的质量和性能, 不仅需要开发不同体系的离子液体、优化电沉积工艺参数, 各种添加剂的研究开发也至关重要。添加剂能够通过优化 Al 沉积层形貌、形态、晶粒尺寸、晶向来提升 Al 沉积层的致密性、平整度以及耐腐蚀性能, 具有极大的应用前景。

离子液体用于 Al 沉积的一个重要限制因素就是黏度过高、电导率偏低。添加剂是降低黏度、提高电导率的重要方法。然而迄今为止, 在离子液体电沉积 Al 领域, 大多数研究仅集中在具有光亮作用的单一添加剂上, 对复合添加剂、不同功能添加剂的研究较少, 对添加剂的作用机理分析也十分有限, 且绝大多数的分析也较为笼统和简单, 对于如何筛选合适的添加剂仍需进一步深入研究。

此外, 离子液体电沉积 Al 还存在操作较为复杂、成本高、沉积面积小等缺点, 严重制约了其工程化应用。因此, 拓宽各类添加剂的研究与开发, 加强复合添加剂的研究与开发、深入机理的研究与分析, 进一步优化工艺降低成本, 是今后离子液体电沉积 Al 领域研究的重点。虽然对离子液体电沉积方面的研究起步较晚, 但可参考水溶液中电沉积各类金属与合金方面的研究, 这将有助于离子液体电沉积技术的发展。

### 参考文献:

- [1] SHENG P F, CHEN B, SHAO H B, et al. Electrodeposition and corrosion behavior of nanocrystalline aluminum from a chloroaluminate ionic liquid[J]. *Materials and corrosion*, 2015, 66(11): 1338-1343.
- [2] FRANKEL G S. Errata: "Pitting corrosion of metals. A review of the critical factors"[J]. *Journal of the electrochemical society*, 1998, 145(8): 2970.
- [3] HUANG W, WANG M, WANG H, et al. The electrodeposition of aluminum on TiB<sub>2</sub>/A356 composite from ionic liquid as protective coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2012, 213: 264-270.
- [4] CAPORALI S, FOSSATI A, LAVACCHI A, et al. Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(2): 534-539.
- [5] CHARRIER C, JACQUOT P, DENISSE E, et al. Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance[J]. *Surface & coatings technology*, 1997, 90(1-2): 29-34.
- [6] WANG D, SHI Z. Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni9 stainless steel[J]. *Applied surface science*, 2004, 227(1/4): 255-260.
- [7] 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 & coatings technology*, 2006, 200(9): 3049-3055.
- [8] BARCHI L, BARDI U, CAPORALI S, et al. Electroplated bright aluminium coatings for anticorrosion and decorative purposes[J]. *Progress in organic coatings*, 2010, 67(1-2): 146-151.
- [9] ABBOTT A P, FRISCH G, RYDER K S. Electroplating using ionic liquids[J]. *Annual review of materials research*, 2013, 43: 335-358.
- [10] ZHANG Q, WANG Q, ZHANG S, et al. Effect of nicotinamide on electrodeposition of Al from aluminium chloride (AlCl<sub>3</sub>)-1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim]Cl) ionic liquids[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2014, 18(1): 257-267.
- [11] YAN L I, YI X H, QI F P, et al. Effect of KCl on electrical conductivity of AlCl<sub>3</sub>-BMIC ionic liquid[J]. *Light metals*, 2011, 32(1): 36-39.
- [12] MICHEL A, FRANK E, DOUGLAS R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. *Nat mater*, 2009, 8: 621-629.
- [13] ABEDIN S Z E, GIRIDHAR P, SCHWAB P, et al. Electrodeposition of nanocrystalline aluminium from a chloroaluminate ionic liquid[J]. *Electrochemistry communications*, 2010, 12(8): 1084-1086.
- [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<sub>3</sub> ionic liquid electrolyte[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54(26): 6661-6667.
- [15] PRADHAN D, REDDY R G. Dendrite-free aluminum electrodeposition from AlCl<sub>3</sub>-1-Ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid electrolytes[J]. *Metallurgical & materials transactions B*, 2012, 43(3): 519-531.
- [16] ABBOTT A P, MCKENZIE K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2006, 37: 4265-4279.
- [17] 周君, 周淑梅. 离子液体中低温制备铝技术研究进展[J]. *上海化工*, 2017, 42(2): 34-38.
- [17] ZHOU jun, ZHOU Shu-mei. Technical progress of aluminum preparation at low temperature in ionic liquids[J]. *Shanghai chemical industry*, 2017, 42(2): 34-38.
- [18] FASHU S, CHANGDONG G U, ZHANG J, et al. Effect of EDTA and NH<sub>4</sub>Cl additives on electrodeposition of Zn-Ni films from choline chloride-based ionic liquid[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(6): 2054-2064.
- [19] 冷明浩, 陈仕谋, 张军玲, 等. 含羰基有机添加剂对 AlCl<sub>3</sub>-[Emim]Cl 电沉积铝的影响[J]. *化学学报*, 2015, 73(5): 403-408.
- [19] LENG Ming-hao, CHEN Shi-mou, ZHANG Jun-ling. Effects of organic additives containing carbonyl group on electrodeposition of Al from AlCl<sub>3</sub>-[Emim]Cl ionic liquid[J]. *Acta chimica sinica*, 2015, 73(5): 403-408.



- [20] FUKUI R, KATAYAMA Y, MIURA T. The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type ionic liquid[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(3): 1190-1196.
- [21] LIU L, LU X, CAI Y, et al. Influence of additives on the speciation, morphology, and nanocrystallinity of aluminum electrodeposition[J]. *Australian journal of chemistry*, 2012, 65(11): 1523-1528.
- [22] GUINEA E, ASIER S P, IRIARTE A, et al. Robust aluminum electrodeposition from ionic liquid electrolytes containing light aromatic naphta as additive[J]. *Chemistry open*, 2019, 8: 1094-1099.
- [23] 张桂凯, 李炬, 陈长安, 等. HR-2 钢表面在  $\text{AlCl}_3$ -EMIC 熔盐中电沉积铝镀层的织构和形貌[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(z1): 81-85.  
ZHANG Gui-kai, LI Ju, CHEN Chang-an, et al. Preferred orientation and their surface morphology of aluminium coatings electrodeposited on HR-2 steel in ionic liquid[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2010, 39(z1): 81-85.
- [24] KOURA N, MATSUMOTO F, TASHIRO Y, et al. Electroplating of highly ordered aluminum from  $\text{AlCl}_3$ -EMIC room temperature molten salt[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2001, 52: 791-792.
- [25] 张骥, 潘峤, 詹中伟, 等. 甲苯稀释对  $\text{AlCl}_3$ -EMIC 型离子液体电镀铝工艺氢脆性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(8): 469-473.  
ZHANG Qi, PAN Qiao, ZHAN Zhong-wei, et al. Effect of dilution of  $\text{AlCl}_3$ -EMIC ionic liquid with methylbenzene on hydrogen embrittlement of aluminum coating electroplated therefrom[J]. *Electroplating & finishing*, 2020, 39(8): 469-473.
- [26] UI K, YATSUSHIRO T, FUTAMURA M, et al. Oriented electrodeposition of aluminum from the aluminum chloride-1-Ethyl-3- methylimidazolium chloride ambient temperature molten salt effects of xylene mixing to the orientation of al doctoreposit[J]. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 2004, 55: 409-416.
- [27] 薛东朋, 徐霸津, 陈益明, 等.  $\text{AlCl}_3$ -EMIC 离子液体电沉积光亮 Al 和 Al-Mn 镀层[J]. *化工学报*, 2015(S1): 290-294.  
XUE Dong-peng, XU Ba-jin, CHEN Yi-ming, et al. Electrodeposition of bright al and al-mn coatings from  $\text{alcl}_3$ -emic ionic liquid[J]. *CIESC jorunal*, 2015(S1): 290-294.
- [28] ONICIU L M L, MURESAN L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1991, 21(7): 565-574.
- [29] 刘恋. 铝沉积和锂离子电池电解液中添加剂的作用及机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.  
LIU Lian. Study on the function and mechanism of additives in aluminum deposition and lithium ion battery electrolyte[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [30] TSUDA T, HUSSEY C L, STAFFORD G R, et al. Electrodeposition of Al-Zr alloys from lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(7): C447-C454.
- [31] CHEN J, XU B, LING G. Amorphous Al-Mn coating on NdFeB magnets: Electrodeposition from  $\text{AlCl}_3$ -EMIC- $\text{MnCl}_2$  ionic liquid and its corrosion behavior[J]. *Materials chemistry & physics*, 2012, 134(2-3): 1067-1071.
- [32] PAN S J, TSAI W T, CHANG J K, et al. Co-deposition of Al-Zn on AZ91D magnesium alloy in  $\text{AlCl}_3$ -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. *Electrochimica acta*, 2010, 55(6): 2158-2162.
- [33] TSUDA T, HUSSEY C, STAFFORD G R, et al. 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(4): C234-C243.
- [34] LISENKOV A, ZHELUDKEVICH M L, FERREIRA M G S. Active protective Al-Ce alloy coating electrodeposited from ionic liquid[J]. *Electrochemistry communications*, 2010, 12(6): 729-732.
- [35] 李艳, 华一新, 张启波, 等. 氯化胆碱添加剂对[Bmim]Cl- $\text{AlCl}_3$  离子液体体系电解精炼铝的影响[J]. *过程工程学报*, 2010(5): 981-986.  
LI Yan, HUA Yi-xin, ZHANG Qi-bo, et al. Effects of additive choline chloride on electrolysis of aluminum from [Bmim]Cl- $\text{AlCl}_3$  ionic liquid system[J]. *The Chinese journal of process engineering*, 2010(5): 981-986.
- [36] 王蒙蒙, 徐存英, 华一新, 等. 甲苯对  $\text{AlCl}_3$ -TEBAC 离子液体中电沉积铝的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(8): 64-69.  
WANG Meng-meng, XU Cun-ying, HUA Yi-xin, et al. Effect of toluene addition on electrodeposition behavior of aluminum in  $\text{AlCl}_3$ -TEBAC ionic liquid[J]. *Nonferrous metals (extractive metallurgy)*, 2016(8): 64-69.
- [37] 李艳, 华一新, 裴启飞, 等. KCl 对  $\text{AlCl}_3$ -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-fe, et al. Effect of KCl on electrical conductivity of  $\text{AlCl}_3$ -BMIC ionic liquid[J]. *Light metals*, 2011(1): 36-39.
- [38] UEDA M, HARIYAMA S, OHTSUKA T. Al electroplating on the AZ121 Mg alloy in an EMIC- $\text{AlCl}_3$  ionic liquid containing ethylene glycol[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2012, 16(11): 3423-3427.
- [39] LIAO Q, HUSSEY C L. Densities, viscosities, and conductivities of mixtures of benzene with the lewis acidic aluminum chloride+1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt[J]. *Journal of chemical & engineering data*, 1996, 41(5): 1126-1130.
- [40] TSUDA T, KUWABATA S, STAFFORD G R, et al. Electrodeposition of aluminum-hafnium alloy from the lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2013, 17: 409-417.



- [41] DING J J, XU B, LING G. Al-Mn coating electrodeposited from ionic liquid on NdFeB magnet with high hardness and corrosion resistance[J]. *Applied surface science*, 2014, 305: 309-313.
- [42] 汪少杰, 谢婷婷, 余超, 等. NdFeB 磁体表面离子液体电沉积 Al 层的组织结构及耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2012(8): 1-3.  
WANG Shao-jie, XIE Ting-ting, YU Chao, et al. Microstructure and corrosion resistance of Al layer electrodeposited by ionic liquid on the surface of NdFeB magnet [J]. *Journal of materials protection*, 2012(8): 1-3.
- [43] CHEN J, XU B, LING G. Amorphous Al-Mn coating on NdFeB magnets: Electrodeposition from  $\text{AlCl}_3$ -EMIC- $\text{MnCl}_2$  ionic liquid and its corrosion behavior[J]. *Materials chemistry & physics*, 2012, 134(2-3): 1067-1071.
- [44] 姚天宇, 杨海燕, 周素洪, 等. 镁合金表面电沉积铝工艺的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(2): 470-478.  
YAO Tian-yu, YANG Hai-yan, ZHOU Su-hong, et al. Research progress on the aluminum electro-deposition on magnesium alloy[J]. *Materials reports*, 2019, 33(2): 470-478.
- [45] YANG Y, LIU S, CHI C, et al. Electrodeposition of a continuous, dendrite-free aluminum film from an ionic liquid and its electrochemical properties[J]. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2020, 31: 9937-9945.
- [46] LAI P K, SKYLLAS K M. Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride 1-methyl-3-ethylimidazolium [J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 1988, 248: 431-440.
- [47] KARDOS O. Current distribution on microprofiles part III[J]. *Plating*, 1974, 61: 229-237.
- [48] 王振贤. 尿素/氯化铝离子液体的性能及电沉积应用研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2013.  
WANG Zhen-xian. Properties and electrodeposition applications of urea/aluminium chloride ionic liquid[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2013.
- [49] LI B, FAN C, CHEN Y, et al. Pulse current electrodeposition of Al from an  $\text{AlCl}_3$ -EMIC ionic liquid[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(16): 5478-5482.
- [50] WANG Q, ZHANG Q Q, CHEN B, et al. Electrodeposition of bright Al coatings from 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids with specific additives [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2015, 62(8): 320-324.
- (上接第 148 页)
- [42] FADIL Y, AGARWAL V, JASINSKI F, et al. Electrically conductive polymer/rGO nanocomposite films at ambient temperature via miniemulsion polymerization using GO as surfactant[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(14): 6566-6570.
- [43] ZHAO Y, MA J, CHEN K, et al. One-pot preparation of graphene-based polyaniline conductive nanocomposites for anticorrosion coatings[J]. *Nano*, 2017, 12(5): 1750056.
- [44] 余凤斌, 陈莹. 掺杂型导电涂料研究进展及其发展趋势[J]. *上海涂料*, 2013, 51(2): 26-29.  
YU Feng-bin, CHEN Ying. The research progress and development trend of doped conductive coatings[J]. *Shanghai coatings*, 2013, 51(2): 26-29.
- [45] 李昕, 郭建喜. 导电涂料的作用机理及应用[J]. *天津化工*, 2011, 25(3): 12-16.  
LI Xin, GUO Jian-xi. The principle and application of electrically conductive paint[J]. *Tianjin chemical industry*, 2011, 25(3): 12-16.
- [46] RANJBAR Z, YARI H. Modeling of electrical conductive graphene filled epoxy coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2018, 125: 411-419.
- [47] LUX F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials[J]. *Journal of materials science*, 1993, 28(2): 285-301.
- [48] MCLACHLAN D S, BLASZKIEWICZ M, NEWNHAM R E. Electrical resistivity of composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(8): 2187-2203.
- [49] MAMUNYA Y P, DAVYDENKO V V, PISSIS P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders[J]. *European polymer journal*, 2002, 38(9): 1887-1897.
- [50] CLINGERMAN M L, WEBER E H, KING J A, et al. Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2003, 88(9): 2280-2299.
- [51] LIU Z, PENG W, ZARE Y, et al. Predicting the electrical conductivity in polymer carbon nanotube nanocomposites based on the volume fractions and resistances of the nanoparticle, interphase, and tunneling regions in conductive networks[J]. *RSC advances*, 2018, 8(34): 19001-19010.
- [52] MOGHADDAM A R, RANJBAR Z, SUNDARARAJ U, et al. A novel electrically conductive water borne epoxy nanocomposite coating based on graphene: Facile method and high efficient graphene dispersion[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 136: 105223.