

添加剂对离子液体中电沉积金属钴的影响

杨培霞^{*,1,2} 安茂忠¹ 苏彩娜¹ 王福平²

(¹ 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨工业大学材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001)

摘要: 在含有氯化钴的室温离子液体氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(EMIC)和乙二醇(EG)体系中,采用扫描电子显微镜(FE-SEM)、阴极极化曲线、循环伏安及 X 射线衍射等方法研究了添加剂对电沉积金属钴的影响。结果表明,在 EMIC-EG-CoCl₂ 熔盐中加入丁炔二醇能够有效地改善钴镀层的外观质量,丁炔二醇的加入量在 0.3~0.7 g·L⁻¹ 范围内,能够得到银灰色、具有金属光泽的良好镀层。从 FE-SEM 照片可以看出,在 EMIC-EG-CoCl₂ 熔盐中加入丁炔二醇后,使金属钴的结晶变得更加细致;阴极极化曲线表明,丁炔二醇的加入不仅增大了阴极极化,而且还消除了钴的欠电势沉积;循环伏安测试证明,添加剂的加入对阴极沉积过程有阻化作用;XRD 分析证实,丁炔二醇的加入使金属钴的衍射峰变宽,晶粒尺寸为纳米级。

关键词: 钴; 氯化 1-甲基-3-乙基咪唑; 离子液体; 添加剂; 电沉积

中图分类号: O614.81+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)01-0112-05

Influence of Additive on Electrodeposition of Pure Cobalt from an Ionic Liquid

YANG Pei-Xia^{*,1,2} AN Mao-Zhong¹ SU Cai-Na¹ WANG Fu-Ping²

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Research Station on Material Science and Engineering for Postdoctoral Fellows,
Harbin Institute of Technology, Harbin, Harbin 150001)

Abstract: In a 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride(EMIC) ionic liquid and ethylene glycol(EG) containing CoCl₂, some analytic methods studied the influence of additive on electrodeposition of cobalt, such as field emission scanning electron microscope (FE-SEM), cathodic polarization curves, cyclic voltammograms, and X-ray diffraction. The results indicated that the electrodeposits appearance was improved remarkably with the addition of 2-Butyne-1,4-diol into EMIC-CoCl₂-EG electrolyte, and smooth and silver gray electrodeposits with metallic luster can be obtained under the quantity range of 2-Butyne-1,4-diol was 0.3~0.7 g·L⁻¹. FE-SEM images of electrodeposits showed that the crystals of metallic cobalt became finer after the addition of 2-Butyne-1,4-diol into EMIC-CoCl₂-EG electrolyte. Cathodic polarization curves indicated that the addition of 2-Butyne-1,4-diol not only eliminated the underpotential deposition of cobalt but also increased the cathodic polarization. Cyclic voltammograms tests proved that the additive had inhibitive effects on the process of cathode deposition. X-ray diffraction(XRD) approved that the width of diffraction peaks for Co was increased and the size of crystallite grains was several nanometers, when 2-Butyne-1,4-diol was added into EMIC-CoCl₂-EG electrolyte.

Key words: cobalt; 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride; ionic liquid; additive; electrodeposition

离子液体(Ionic Liquid)是指在室温及相近温度下完全由离子组成的有机液体物质,也称为室温熔

融盐。与常规的有机溶剂相比,离子液体具有不挥发、不易燃烧、较小的毒性、对有机物和无机物均有

收稿日期:2008-09-02。收修改稿日期:2008-10-04。

国家自然科学基金(No.50774025)和高等学校博士学科点专项科研基金(No.20060213020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangpeixia@hit.edu.cn

第一作者: 杨培霞, 女, 38 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 应用电化学。

很好的溶解性、可以在很宽的温度范围内使用等优点。此外,离子液体还表现出很高的电子传导性和宽的电化学窗口^[1]。因此,离子液体作为新一代的绿色溶剂正日益受到人们的重视。目前,已被广泛地应用在萃取分离、有机反应、电化学、催化剂^[2-5]等各个领域。

对电沉积金属而言,在水溶液中沉积金属要受到水的电化学窗口的限制,而离子液体具有很宽的电化学窗口,一些在水溶液中难以沉积的金属在离子液体中能够很容易地进行沉积。目前,电沉积中常用的离子液体主要包括 *N*-(*n*-butyl)pyridinium chloride(简记为 BPC)体系和 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride(简记为 EMIC)体系两种。对于 BPC 体系,Tsuru 等人探讨了 [bPy]Cl-AlCl₃ 室温熔盐体系电沉积 Al、Al-Ti 合金、Al-Ni 合金等,尤其对 Al-Ni 合金的研究比较深入。以组成为: $n_{\text{AlCl}_3}:n_{[\text{bPy}]\text{Cl}}:n_{\text{NiCl}_2}=6.14:3.07:0.09$ 的镀液,用脉冲电流方式沉积出了单相的 Ni₃Al 金属间化合物^[6]。EMIC 熔盐体系又可分为氯化物体系和溴化物体系,后者实际为 EMIB 熔盐体系。关于氯化物体系,Zhu 等通过在含有 Cu⁺盐的 60% (mol)AlCl₃-40% (mol)EMIC 中添加 45.4% (V/V) 的苯,采用阶跃脉冲和正反向脉冲电流电沉积 Cu-Al 合金^[7]。Chen 等人采用 40% ZnCl₂-60% EMIC 体系,80 °C 下电沉积出纯度较高的锌。若在上述体系中添加无水 CoCl₂,则可电沉积 Zn-Co 合金。若在 40% ZnCl₂-60% EMIC-CoCl₂ 中再加入碳酸丙烯酯(PC),可使操作温度降低到 40 °C 左右^[8]。Koura 等从 ZnCl₂-NiCl₂-EMIC 和 ZnCl₂-NiCl₂-EMIC-EtOH(乙醇)常温熔盐中电沉积出了 Zn-Ni 合金^[9]。Chen 等还从 Lewis 酸性的 ZnCl₂-EMIC 熔盐中电沉积 Cu 及 Cu-Zn 合金,通过控制沉积电势,可得到纯铜^[10]。关于溴化物体系,I-wagishi 等人研究了在 70% [emim]Br-30% ZnBr₂ 室温熔盐中电沉积锌^[11], [emim]Br-ZnBr₂ 中再添加 MgBr₂ 和乙二醇,可电沉积 Zn-Mg 合金^[12]。

近年来,人们合成了一些性能更好、更稳定的离子液体,同时开展了电沉积金属的研究。Bhatt 等研究了 La³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺ 在离子液体 [Me₃N⁺Bu]NTf₂ 中的电沉积,稀土阳离子在溶液中以 [Ln(NTf₂)₃(H₂O)₃] (Ln=La³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺) 形式存在,该配合物在电极上还原可得到金属状态的稀土金属^[13]。Abedin 等人利用在空气和水中稳定的 *N,N,N*-三甲基-*n*-丁基铵二(三氟甲基)吡咯烷胺([BMP]Tf₂N)离子液体,用现场 STM 研究了 Se、In 及 Cu 在 Au(111)晶面和 HOPG 表面的电

沉积行为^[14]。

尽管人们对从离子液体中电沉积各种金属及合金进行了广泛的研究,但目前还没有以离子液体为电解液电沉积金属时加入添加剂以改善镀层质量的文献报道,本文以 EMIC-EG-CoCl₂ (EG: Ethylene Glycol) 为电解液,研究添加剂对电沉积金属钴的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

纯度为 98% 的氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(河北蓝深科技有限公司生产),分析纯无水 CoCl₂ (固安恒业精细化工有限公司生产),分析纯乙二醇(天津市瑞金特化学品有限公司生产),分析纯无水 ZnCl₂ (天津市福晨化学试剂厂生产),化学纯丁炔二醇(沈阳市新西试剂厂生产),其余试剂均为分析纯。

1.2 电镀工艺

电镀液的配制在充满氩气的真空手套箱内进行,称取一定量的 EMIC,加入乙二醇,使之全部溶解,再加入无水氯化钴,配成海蓝色透明溶液。EMIC、CoCl₂、EG 的物质质量的比为 2:1:18。电镀时采用恒电流方式,基体采用 99.99% 的铜片,阳极采用 99.99% 的钴板,铜片与钴板的距离约为 1 cm,温度为 80 °C,电流密度为 50 A·m⁻²。基体的前处理采用常规的碱性除油、20% HCl 水溶液酸洗及水洗,干燥后备用。电镀后,从电解液中取出试样,用乙醇和水小心地将附着的熔盐洗掉,干燥。

1.3 电化学测定

在充满氩气的真空手套箱内,将配制好的 EMIC-EG-CoCl₂ 电解液倒入自制的玻璃电解池中。采用上海辰华公司生产的 CHI630B 电化学综合测试系统测量阴极极化曲线,面积为 0.5 cm² 的铂片做工作电极,面积为 1.0 cm² 的铂电极为对电极,以插到 ZnCl₂/EMIC 离子液体中的高纯锌丝作为参比电极,盛装参比电极熔盐的玻璃管尖端装有素烧瓷片,以避免参比溶液与待测熔盐相互混合,同时还能保持电路通畅。电解池的温度用 MH250 电子调温电热套控制,控温精度为 ±0.1 °C。每次测量前,工作电极在 1:1 盐酸中浸泡,然后依次用 4# 到 6# 金相砂纸和 0.15 μm Al₂O₃ 粉打磨,然后用二次蒸馏水冲净,干燥后备用。

1.4 镀层形貌及成分分析

采用日本 Hitachi S4700 型场发射扫描电子显

显微镜(FE-SEM)对镀层进行形貌观察,采用日本 Rigaku D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪分析镀层晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 添加剂的筛选

在 EMIC-EG- CoCl_2 体系中电沉积得到的钴镀层颜色为褐色,而不是金属钴的银灰色,并且金属光泽性也较差。为了改善镀层质量,需要在 EMIC-EG- CoCl_2 体系中加入添加剂。由于目前还没有以离子液体为电解液电沉积金属钴时加入添加剂的文献报道,因此,参考了水溶液中电沉积钴时选用添加剂的

原则,筛选了糖精、香豆素、胡椒醛、丁炔二醇、硫脲等 5 种添加剂。

在 EMIC-EG- CoCl_2 电解液中分别加入 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的上述 5 种添加剂,电镀时间 10 min。表 1 是不同添加剂对钴镀层外观质量的影响。

实验结果表明,在 EMIC-EG- CoCl_2 体系中加入糖精和硫脲虽然能够得到灰色镀层,但没有金属光泽,加入胡椒醛能够提高金属的光泽性,但镀层颜色为黄色,加入香豆素对镀层颜色没有改变,只有加入丁炔二醇能够得到银灰色、具有金属光泽的镀层。因此,选择丁炔二醇作为电沉积金属钴的添加剂。丁炔二醇的加入量对镀层外观质量的影响见表 2。

表 1 添加剂对镀层外观质量的影响

Table 1 Effect of different additive on the appearances of electrodeposits

Additive	Free	Saccharin	Coumarin	Piperonal	2-butyne-1,4-diol	Thiourea
Coating color	brown	grayish-black	brown	yellow	silver gray	gray
Brightness	common	bad	good	better	better	bad

表 2 丁炔二醇加入量对镀层外观的影响

Table 2 Effect of adding 2-Butyne-1,4-diol on appearance of planting

Quantity / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
Coating color	brown	gray	silver gray	silver gray	silver gray	buff
Brightness	common	better	best	best	best	good

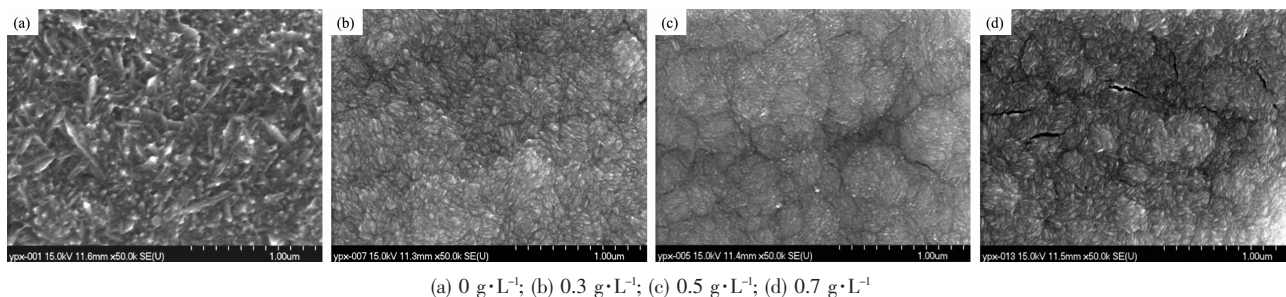
从镀层的外观质量判断,丁炔二醇的加入量应在 $0.3 \sim 0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 丁炔二醇对钴镀层微观形貌的影响

对 EMIC-EG- CoCl_2 体系中加入丁炔二醇前后得到的金属镀层进行了扫描电镜观察,其 FE-SEM 像见图 1。

从图 1 可以看出,当 EMIC-EG- CoCl_2 体系中未

加入丁炔二醇时,金属钴的结晶比较粗大、疏松,当电解液中加入丁炔二醇后,金属钴的结晶变得细小、致密。但当丁炔二醇加入量为 $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀层出现了微裂纹,这是由于丁炔二醇的加入使镀层产生了较大的应力,由于应力的增加而使镀层出现裂纹。因此,丁炔二醇的加入量不宜过大。



(a) $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

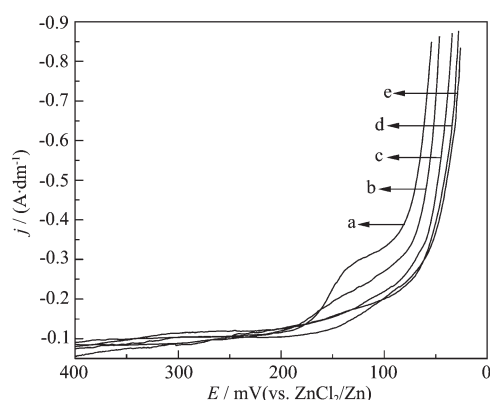
图 1 丁炔二醇加入前后镀层的 FE-SEM 照片

Fig.1 FE-SEM images of cobalt electrodeposits from EMIC-EG- $\text{CoCl}_2(2:1:18)$ bath containing different concentrations of 2-Butyne-1,4-diol at $80 \text{ }^\circ\text{C}$

2.3 丁炔二醇对阴极过程的影响

为了探讨丁炔二醇改善镀层质量的原因,研究了丁炔二醇对离子液体中电沉积金属钴的阴极行为

的影响,测量了 EMIC-EG- CoCl_2 体系中加入丁炔二醇前后的阴极极化曲线,电势扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,结果见图 2。



(a) 0 g·L⁻¹; (b) 0.1 g·L⁻¹; (c) 0.3 g·L⁻¹; (d) 0.5 g·L⁻¹; (e) 0.7 g·L⁻¹

图 2 丁炔二醇对电沉积钴阴极极化曲线的影响

Fig.2 Cathodic polarization curves for the electrodeposition of cobalt from EMIC-EG-CoCl₂(2:1:18) bath containing different concentrations of 2-Butyne-1,4-diol at 80 °C

从图 2 可以看出,在 EMIC-EG-CoCl₂ 体系中,随着丁炔二醇加入量的增加,阴极极化逐渐增大。当 EMIC-EG-CoCl₂ 体系中未加入丁炔二醇时,在电极电势 180 mV 附近出现了 1 个小的阴极电流,我们推测这时发生了金属钴的欠电势沉积(Under Potential Deposition),生成了一层较疏松的、单原子层厚度的钴层。当电极电势降到 100 mV 附近时,阴极电流快速增加,开始了金属钴的电沉积。理论研究表明,当沉积金属的电子脱出功小于电极金属的电子脱出功时,容易发生金属的欠电势沉积^[15]。金属铂的电子脱出功(W_0)为 5.29 eV,金属钴的电子脱出功(W_0)为 4.18 eV^[16],两者之间电子脱出功的数值差距较大,表明金属钴在铂电极上容易发生欠电势沉积。在离子液体 EMIC 电解液中类似的欠电势沉积还有 Zn(II)/Zn^[17]、Sb(III)/Sb^[18]及 Al(III)/Al^[19]等。当 EMIC-EG-CoCl₂ 体系中加入丁炔二醇后,这个小的阴极电流消失,说明丁炔二醇能够消除钴的欠电势沉积现象。

在进行电镀实验时,阴极使用的是铜片,金属铜的电子脱出功(W_0)为 4.47 eV,同样大于钴的电子脱出功。因此,钴在铜电极上也会发生欠电势沉积。在电解液体系中未加入丁炔二醇的情况下,金属钴的沉积发生在欠电势沉积所产生的较疏松的单原子钴层上,这样就会造成金属钴的结晶比较粗大、疏松。

综上所述,当电解液体系中加入丁炔二醇后,丁炔二醇对阴极过程产生了两个方面的影响:一方面,丁炔二醇的加入增加了 EMIC-EG-CoCl₂ 体系的阴极极化,阴极超电势增加,表明添加剂对钴的电沉积有

阻化作用。超电势的增大使得钴的结晶更加细小、致密,宏观上提高了镀层的质量^[20];另一方面,丁炔二醇的加入消除了 EMIC-EG-CoCl₂ 体系在电沉积金属钴时的欠电势沉积现象,这样金属钴直接在铜基体上沉积,使得钴的结晶比较致密。综合这两方面的原因,在 EMIC-EG-CoCl₂ 体系中加入丁炔二醇能够得到结晶细小、致密的镀层,显著地提高镀层的外观质量。这与图 1 的电镜照片结果相一致。

2.4 丁炔二醇对循环伏安曲线的影响

在 EMIC-EG-CoCl₂ 电解液中加入 0.3 g·L⁻¹ 丁炔二醇前后的循环伏安曲线见图 3。电势扫描速度为 50 mV·s⁻¹。

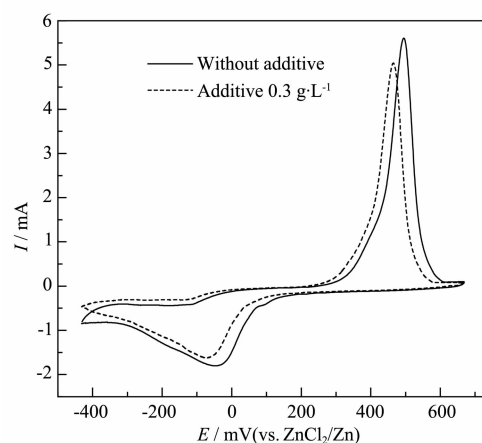


图 3 EMIC-EG-CoCl₂ 体系中加入丁炔二醇前后的循环伏安曲线

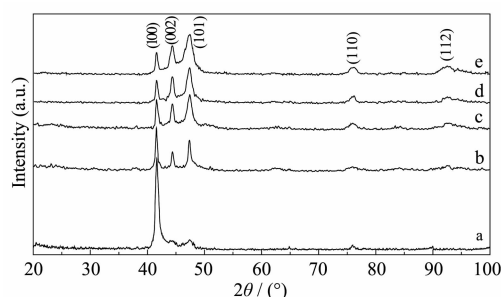
Fig.3 Cyclic voltammograms curves for the electrodeposition of cobalt from EMIC-EG-CoCl₂ (2:1:18) bath in the presence of 2-Butyne-1,4-diol additive and without 2-Butyne-1,4-diol additive

由图 3 可以看出,当电解液中未加入添加剂丁炔二醇时,在电极电势 180 mV 附近出现了一个小的阴极电流,当加入添加剂丁炔二醇后,这个小的阴极电流消失,这与阴极极化曲线的结果相同。同时,从图中明显看到,添加剂的加入使阴极电势发生负移,其原因可能是丁炔二醇吸附在电极表面,对钴的电沉积产生了阻化作用,阴极峰电流的减小,进一步说明了丁炔二醇的加入对阴极沉积过程具有阻化作用^[21,22]。CV 曲线上氧化电流峰所对应的是钴的溶解。

2.5 丁炔二醇对镀层晶体结构的影响

图 4 是在 2:1:18 的 EMIC-EG-CoCl₂ 熔盐中加入丁炔二醇后对镀层晶体结构的影响。

图 4 表明,当 EMIC-EG-CoCl₂ 熔盐中未加入丁



(a) $0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; (e) $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4 丁炔二醇对电沉积钴镀层结晶状态的影响

Fig.4 XRD pattern of Co layer from EMIC-EG- CoCl_2 (2:1:18) bath containing different concentrations of 2-Butyne-1,4-diol at 80°C

炔二醇时, 钴的结晶按(100)晶面择优生长; 当 EMIC-EG- CoCl_2 熔盐中加入丁炔二醇后, 钴的结晶发生了变化, 变为按多个晶面生长。从 XRD 图还可以看出, 丁炔二醇含量对晶面的择优取向基本上没有影响, 但是对衍射峰的宽度影响较大。电解液中随着丁炔二醇含量的增加, 3 个主要的衍射峰(100)、(002)、(101) 越来越宽, 并且逐渐地连在一起, 体现出微晶态的特征, 说明加入丁炔二醇后沉积的钴是晶态和微晶态的混合物。XRD 分析表明, 在电镀液中加入丁炔二醇后提高了镀层的外观质量, 其原因不是发生了晶面的择优取向生长, 而是由于丁炔二醇能够使钴的晶粒进一步细化。较宽的衍射峰显示金属钴结晶的尺寸较小, 从钴的(101)衍射峰的半峰宽估计晶粒的大小在几十纳米, 这个结论与钴镀层的电镜照片基本相符。

3 结 论

在 EMIC-EG- CoCl_2 电解液体系中加入添加剂丁炔二醇, 可以显著地改善镀层的质量。当丁炔二醇的加入量为 $0.3 \sim 0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 能够得到银灰色、具有良好金属光泽的钴镀层。丁炔二醇能够提高钴镀层质量的原因在于:

(1) 在 EMIC-EG- CoCl_2 电解液中加入丁炔二醇后, 使钴的沉积电势发生负移, 阴极极化增大, 丁炔二醇对钴的阴极沉积过程具有阻化作用。阴极极化的增大使镀层结晶变得更加细致;

(2) 丁炔二醇的加入消除了 EMIC- CoCl_2 -EG 电解液中电沉积金属钴时的欠电势沉积现象, 这样使得钴的结晶更加致密;

(3) 在 EMIC-EG- CoCl_2 电解液中加入丁炔二醇后, 钴的衍射峰变宽, 并体现出微晶态的特征, 说明加

入丁炔二醇后沉积的钴是晶态和微晶态的混合物。

在 EMIC-EG- CoCl_2 电解液中丁炔二醇的上述作用均能够改善钴镀层的质量。

参考文献:

- [1] Abedin S Z, Endres F. *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, *7*:58~61
- [2] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. *Chem. Commun.*, **2001**, (1):135~136
- [3] Earle M J, McCormac D B, Seddon K R, et al. *Chem. Commun.*, **1998**, *20*:2245~2246
- [4] Fung Y S, Zhu D R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(3):A319~A324
- [5] Sheldon R. *Chem. Commun.*, **2001**, (23):2399~2407
- [6] Ali M R, Nishikata A, Tsuru T. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *513*:111~118
- [7] Zhu Q, Hussey C L. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*(5):C268~C273
- [8] Chen P Y, Sun I W. *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*:1169~1177
- [9] Koura N, Suzuki Y, Idemoto Y, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, *169/170*:120~123
- [10] Chen P Y, Lin M C, Sun I W. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*(9):3350~3355
- [11] Iwagishi T, Yamamoto H, Koyama K, et al. *Electrochemistry*, **2002**, *70*(9):671~674
- [12] Iwagishi T, Sawada K, Yamamoto H, et al. *Electrochemistry*, **2003**, *71*(5):318~321
- [13] Bhatt A I, May I, Volkovich V A, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(14):4934~4940
- [14] Zein E A S, Saad A Y, Farag H K, et al. *Electrochimica Acta*, **2007**, *52*(8):2746~2754
- [15] ZHA Quan-Xing(查全性). *Kinetics of Electrode Process*, (电极过程动力学导论). Beijing: Science Press, **2002**:315~317
- [16] Michaelson H B. *J. Appl. Phys.*, **1950**, *21*:536~540
- [17] Hsiu S I, Huang J F, Sun I W, et al. *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*(27):4367~4372
- [18] Aravinda C L, Freyland W. *Chem. Commun.*, **2006**, 1703~1705
- [19] Jiang T, Chollier Brym M J, Dubá G, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**, *201*:1~9
- [20] AN Mao-Zhong(安茂忠). *The Electroplating Theory And Technique*, (电镀理论与技术). Harbin: the Press of Harbin Institute of Technology, **2004**:20~27
- [21] Mockute D, Bernotiene G. *Surf. Coat. Technol.*, **2000**, *135*(1):42~47
- [22] Varvara S, Muresan L, Popescu I C, et al. *Hydrometallurgy*, **2004**, *75*(1~4):147~156