

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.006

ChCl-EG 低共熔型离子液体中 Co^{2+} 的电沉积机理研究

牟世辉*

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 通过循环伏安法(CV)与计时电流法(CA)研究了 Co^{2+} 在氯化胆碱-乙二醇(ChCl-EG)中的电沉积行为及其成核机理。实验结果表明, Co^{2+} 在 ChCl-EG 中的氧化还原反应为一步双电子反应。不同扫描速度下的循环伏安数据表明, Co^{2+} 在 ChCl-EG 体系中的氧化还原反应为扩散控制下的不可逆反应, 此过程传递系数 α 为 0.369。 Co^{2+} 在 ChCl-EG 体系中的电结晶过程符合三维连续成核模型。

关键词: 钴; 氯化胆碱-乙二醇; 循环伏安; 电结晶机理

中图分类号: TG147 **文献标识码:** A

Electrodeposition behavior of Co^{2+} in deep eutectic ionic liquid of choline chloride-ethylene glycol

Mu Shihui*

(School of Material Science and Engineering, Shengyang Ligong University, Shengyang 110159, China)

Abstract: The electrodeposition behavior and nucleation mechanism of Co^{2+} in choline chloride-ethylene glycol (ChCl-EG) were studied by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The results show that the redox reaction of Co^{2+} in ChCl-EG is a one-step two-electron reaction. CV data at different scanning rates indicate that the redox reaction of Co^{2+} in ChCl-EG is irreversible. The transfer coefficient α is 0.369. The electrocrystallization process of Co^{2+} in the ChCl-EG conforms to the three-dimensional continuous nucleation model.

Keywords: Co; choline chloride-ethylene glycol; cyclic voltammetry; electrocrystallization mechanism

离子液体作为一种近年来研究较多的溶剂,因其兼有电化学窗口范围大,导电率数值大,毒气排放几近于无的特质,在多孔材料制备、 CO_2 吸附以及金属还原等方面多有应用^[1],且其克服了常规电镀存在的问题,在金属还原方面的应用尤为突出。自 1981 年 Wilkes 等^[2]对氯铝酸盐作为过渡金属络合物的非水溶剂的研究开始,离子液体变得广为人知,但是氯铝酸盐离子液体容易与空气以及水发生反应,

限制了其使用条件。直到 1998 年 Fuller 等^[3]对 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF₄)离子液体进行研究,发现其兼具熔点低、水解难、稳定性高的优势,离子液体才得以发展。2003 年,Abbott 等^[4]针对低共熔溶剂提出新见解,将其定义为按一定计量比的氢键供体和氢键受体混合而成的溶剂,即氯化胆碱-尿素(ChCl-Urea)、氯化胆碱-乙二醇(ChCl-EG),低共熔溶剂作为离子液体的分支相较于传统离子液

收稿日期: 2020-09-25

修回日期: 2020-11-09

作者简介: 牟世辉(1974—),女,学士,高级实验师,主要研究方向表面工程以及功能材料, email: shihuimu@163.com

体,其具有制备简单、熔点低、溶解度高、低成本等优点,而且对水不敏感,更加有利于金属镀层的研究。

传统高纯钴的制备技术包括萃取、离子交换、膜分离、电沉积、真空烧结^[5]等方法。其中电沉积法是一种快速制备钴镀层的有效方法,但是如何克服电沉积法制备钴镀层过程中极易出现的因析氢导致的镀层氢脆现象,以及镀后溶液处理问题是长期以来的研究重点。氯化胆碱-乙二醇(ChCl-EG)是低共熔溶剂中研究较多的体系之一,但相较于其他金属离子,目前针对ChCl-EG体系下的 Co^{2+} 的电化学行为的研究甚少。

因此,本文利用ChCl-EG体系,研究了 Co^{2+} 在该体系中的电化学行为以及钴镀层的电结晶机理,揭示该体系下 Co^{2+} 的氧化还原反应以及形核过程^[6-11],以期对 Co^{2+} 在低共熔溶剂中的研究进行补充。

1 实验

1.1 电沉积液的制备

溶液配制采用氯化胆碱(ChCl 99%),乙二醇(EG 98%),无水乙醇、氯化钴和氯化镍(皆为分析纯),其余为一定量的去离子水。

基础液配制:按照1:2的摩尔比称重氯化胆碱与乙二醇置于烧杯中,于恒温70℃下搅拌至液体呈透亮澄清状。

电沉积液配制:取制备好的基础液50 mL,加入0.24 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,于恒温70℃下搅拌至药品完全溶解,即为实验所需电沉积液。

1.2 性能测试及组织观察

循环伏安和计时电流的测试采用CHI660E型电化学工作站(华辰公司)进行。测试选取三电极体系,以玻碳电极为工作电极, $\Phi=3$ mm;216型银电极为参比电极;213型铂电极为辅助电极。电极表面预处理:将所需使用的电极用2000#砂纸去除表面污渍,抛磨至光亮;之后采用蒸馏水对各个电极表面进行冲洗去污,待完全干燥后留用。循环伏安测试:扫描速率40~150 mV/s。计时电流测试:测试电位为-1.1~-1.2 V,测试时间30 s,测试温度70℃。

2 结果及分析

2.1 ChCl-EG体系及添加 CoCl_2 的循环伏安分析

图1为ChCl-EG与ChCl-EG+0.02 mol/L CoCl_2 体系中的循环伏安曲线,测试温度70℃,测试区间

为-1.4~1.4 V,测试扫描速度50 mV/s。由图1(a)可以看出,-1.3~-1.4 V范围内电极表面因溶剂中残存的水发生还原析氢而出现气泡,致使电流急剧下降;大于1.4 V时,ChCl中的Cl⁻发生氧化反应($2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$),使得电流出现明显上升;其余电位范围内电流稳定,由此得到ChCl-EG体系的电化学稳定性窗口范围为-1.3~1.4 V,电化学窗口为2.7 V。

图1(b)中出现了一个还原峰A,两个氧化峰B和C。还原峰A处于-1.0~-1.23 V之间,为单质Co的还原过程($\text{CoCl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{Cl}^-$);氧化峰B处于0~0.2 V之间,为单质Co的氧化溶解过程($\text{Co} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CoCl}_2$);氧化峰C处于0.6~1.4 V之间,为溶液中游离Cl⁻的氧化过程($2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$)。在回扫过程中经过0.5 V后取出电极,电极表面无明显结晶物质,说明经过氧化峰B后金属钴镀层已经完全溶解,因此 Co^{2+} 在ChCl-EG体系下氧化还原反应过程中只存在一个还原峰一个氧化峰,为一步双电子还原反应。

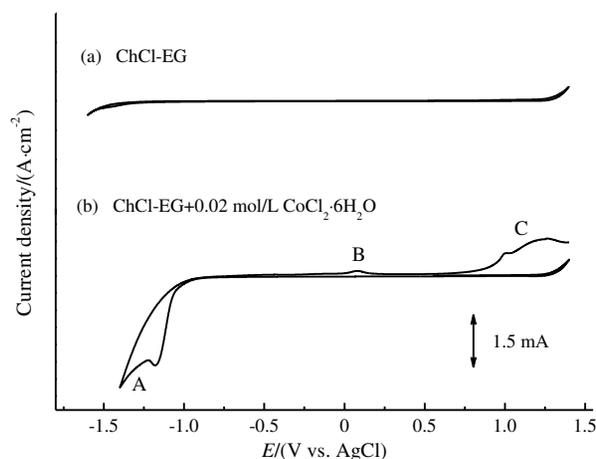


图1 ChCl-EG体系的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammety curves of ChCl-EG system

为了进一步研究 Co^{2+} 在ChCl-EG体系中的电化学行为,在ChCl-EG+0.02 mol/L CoCl_2 体系中进行不同扫描速度下的循环伏安曲线的测试,结果如图2所示。表1为不同扫描速度下循环伏安曲线的氧化还原数据。图3为还原电位 E 与 $\lg v$ 的关系曲线。峰电位 E_p 与扫描速度 v 无相关性且还原峰电流 i_{pc} 与氧化峰电流 i_{pa} 比值为1的为可逆电极反应,反之为不可逆电极反应。结合图2与表1中的氧化还原峰数据可推得,尽管氧化峰电位 E_{pa}^b 在低扫描速度下呈

现了一定的可逆性,但是随扫描速度增加氧化峰电位明显正移,且氧化峰电流与还原峰电流比值明显不为1。

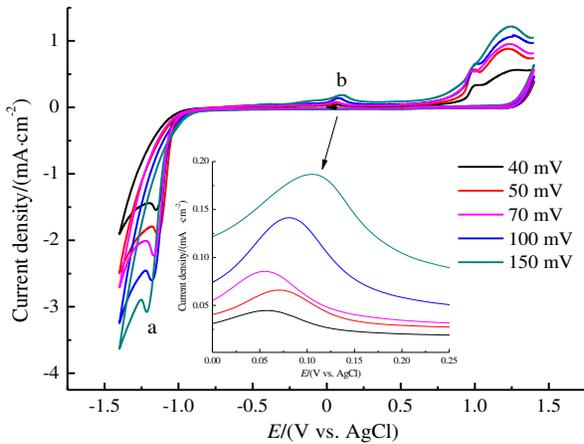


图2 不同扫描速度下ChCl-EG-CoCl₂体系循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammograms of the ChCl-EG-CoCl₂ system at different scanning rates

表1 不同扫描速度下循环伏安曲线的氧化还原峰数据

Tab.1 Oxidation-reduction peak data of cyclic voltammograms at different scanning rates

$v/$ ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pc}^a/V	$i_a/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{pd}^b/V	$i_b/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{p}^2}^a/\text{V}$	α
40	-1.151	-1.544	0.057	0.045	-1.085	0.416
50	-1.158	-1.906	0.071	0.066	-1.076	0.335
70	-1.170	-2.230	0.056	0.086	-1.104	0.416
100	-1.188	-2.602	0.082	0.141	-1.105	0.331
150	-1.212	-3.079	0.105	0.187	-1.133	0.347
平均	—	—	—	—	—	0.369

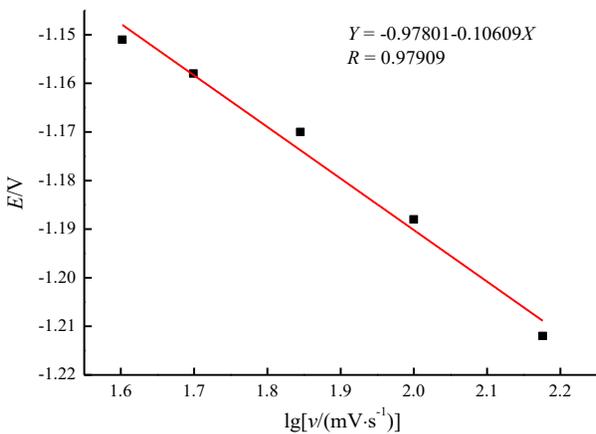


图3 还原电位E与lgv的关系曲线

Fig.3 Relationship curve of reduction peak potential E and lgv

此外,研究发现还原峰电位 E_{pc}^a 与 $\lg v$ 之间呈线性关系(如图3),符合不可逆反应的特征,证明 Co^{2+} 在ChCl-EG中的氧化还原反应为不可逆过程。

为进一步确定 Co^{2+} 在ChCl-EG体系中氧化还原过程的控制步骤,对还原峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系进行了研究(如图4)。可以看出,还原峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 的线性拟合相关系数为0.96045,说明 Co^{2+} 的氧化还原过程受扩散控制,则 Co^{2+} 在ChCl-EG体系中的氧化还原过程为扩散控制下的不可逆反应。

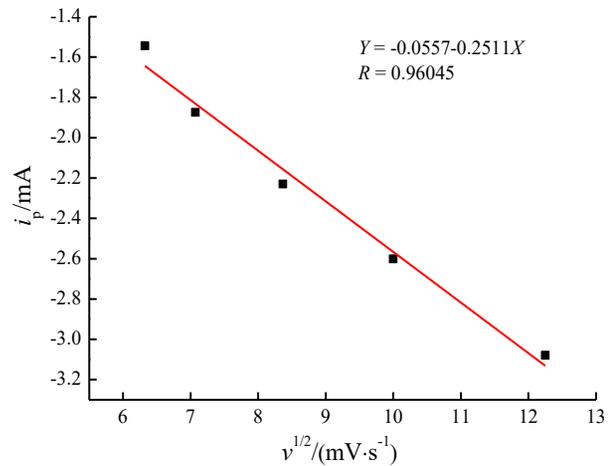


图4 还原峰电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系曲线

Fig.4 Relationship curve of reduction peak current i_p and $v^{1/2}$

2.2 Co^{2+} 在ChCl-EG体系中的计时电流分析

图5为ChCl-EG-CoCl₂体系中不同电位下的计时电流曲线。由图5可以看出,计时电流曲线整体呈现先增大至最大值(i_m)后缓慢下降的趋势。成核伊始,电流迅速增至 i_m 是由于生长活性点出现在非理想电极表面,以此活性点作为金属钴晶核生长中心,并在晶核表面的扩散层径向作用下,金属钴晶核逐步增大,且成核初期金属钴晶核的扩散层之间不存在交叠影响。但是,随着电流不断增大,扩散层的交叠影响开始出现于晶粒生长过程中,且彼时扩散层作用由径向作用转变为平面作用,晶体生长的活性中心发生消失与再生,导致生长后期活性面积降低,电流达到最大值后缓慢下降。Fleischmann以及Sharifker等认为晶核生长过程中暂态电流存在极值,在二维生长中,随着沉积时间增加,暂态电流将逐渐接近于零,而三维生长中,暂态电流极值不为零。从图5中看出,暂态电流极值不为零,即 Co^{2+} 在ChCl-EG体系中电结晶过程属于三维成核生长。

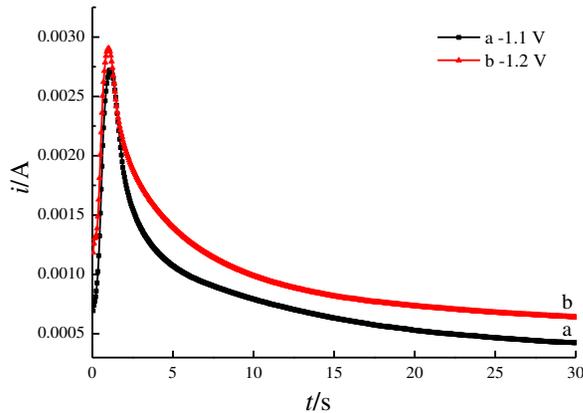


图5 ChCl-EG-CoCl₂体系中不同电位下的计时电流曲线
Fig.5 Chronoamperometry curves at different potentials in the ChCl-EG-CoCl₂ system

根据 Fleischmann 以及 Sharifker 提出的晶核三维成核模型公式,对 Co²⁺在 ChCl-EG 体系中电结晶过程与三维瞬时成核和三维连续成核模型作对比分析,将 $i-t$ 曲线进行无量纲化处理(如图6)。

三维连续成核:

$$i^2/i_m^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (1)$$

三维瞬时成核:

$$i^2/i_m^2 = 1.9542(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

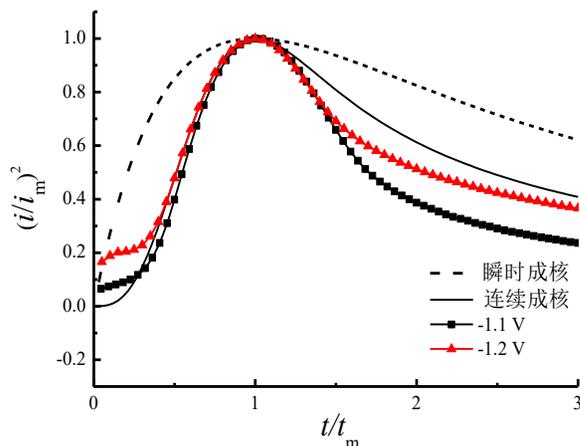


图6 无量纲时间-电流曲线与三维成核模型拟合

Fig.6 Fitting of dimensionless time-current curves to three-dimensional nucleation model

图6为无量纲处理后的 $i/i_m-t/t_m$ 曲线(t_m 为图6电流最大值 i_m 对应的时间 t),实验数据与模型数据比较,曲线上升阶段与三维连续成核模型重合,随电位负移曲线下降阶段逐渐接近三维连续成核模型,所以 Co²⁺在 ChCl-EG 中的电结晶过程遵循三维连续成

核生长。

3 结论

(1)ChCl-EG体系的电化学窗口为2.7 V,Co²⁺在ChCl-EG体系中的还原电位为-1.0~-1.23 V。

(2)Co²⁺在ChCl-EG体系中的氧化还原过程为扩散控制下不可逆的一步双电子反应,阴极传递系数 α 为0.369,该沉积过程的形核方式遵循三维连续成核生长,沉积得到的钴镀层晶粒小、均匀平整且纯度较高。

参考文献

- [1] 谭勇,张久凌,孙杰. ChCl-EG低共熔溶剂体系中镍沉积的电化学行为研究[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 245-250.
- [2] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis[J]. Inorganic Chemistry, 1982, 21(3): 1263-1264.
- [3] Fuller J, Breda A C, Carlin R T. Ionic liquid - polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 459(1): 29-34.
- [4] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003, 1: 70-71.
- [5] 罗冀,黎德育,袁国辉,等. 金钴合金电沉积的研究现状及发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(11): 599-603.
- [6] 杨培霞,安茂忠,苏彩娜,等. 离子液体中钴的电沉积行为[J]. 物理化学学报, 2008, 24(11): 2032-2036.
- [7] Fleischmann M, Thirsk H R. Anodic electrocrystallization[J]. Electrochimica Acta, 1960, 2(1-3): 22-49.
- [8] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [9] 丁佳琪,郝建军,王薪惠,等. CU低共熔离子液体中锌沉积的电化学行为研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(11): 24-28.
- [10] 赵晶晶,刘宝友,魏福祥. 低共熔离子液体的性质及应用研究进展[J]. 河北工业科技, 2012, 29(3): 184-189.
- [11] 李文若,郝建军,牟世辉. 镍钴合金在低共熔溶剂中的共沉积行为[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 57-64.