

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.03.005

## 丁二酰亚胺对低共熔溶剂中银成核机理的影响

徐铭孝<sup>1</sup>, 战充波<sup>1</sup>, 张司琪<sup>1</sup>, 毕铭雪<sup>1</sup>, 孙海静<sup>1</sup>, 韩力<sup>2</sup>, 孙杰<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 新东北电气集团高压开关有限公司, 辽宁 沈阳 110027)

**摘要:** 本文采用循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)考察了在有无丁二酰亚胺添加的条件下低共熔溶剂(DESs)中银的结晶成核机理; 利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)观察镀液浓度变化对镀层微观形貌以及组成的影响。计时电流的结果表明, 丁二酰亚胺的加入使Ag的结晶方式发生改变, Ag在DESs-0.6 mol/L丁二酰亚胺和0.1 mol/L AgNO<sub>3</sub>中电结晶过程是受扩散控制的三维连续成核。随着丁二酰亚胺的加入, 镀层表面Ag结晶更加细致, 结晶度增大, 并且银镀层耐腐蚀性能得到提高。

**关键词:** 低共熔溶剂; 银镀层; 电沉积行为; 丁二酰亚胺

中图分类号: TQ153.16

文献标识码: A

## Effect of succinimide on the nucleation mechanism of silver in deep eutectic solvents

Xu Mingxiao<sup>1</sup>, Zhan Chongbo<sup>1</sup>, Zhang Siqu<sup>1</sup>, Bi Mingxue<sup>1</sup>, Sun Haijing<sup>1</sup>,  
Han Li<sup>2</sup>, Sun Jie<sup>1\*</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Northeast Electric Group High-Voltage Switch Co., Ltd., Shenyang 110027, China)

**Abstract:** Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were used to investigate the nucleation mechanism of silver in deep eutectic solvents (DESs) with or without the addition of succinimide. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were applied to observe the effect of plating solution concentration on the microstructure and phase composition of the coating. The results of chronoamperometry showed that the addition of succinimide changed the crystallization mode of Ag, and the process of Ag crystallization in DES-0.6 mol/L succinimide and 0.1 mol/L AgNO<sub>3</sub> was three-dimensional continuous nucleation controlled by diffusion. With the addition of succinimide, the surface Ag crystallization of the coating becomes finer, the crystallinity increases, and the corrosion resistance of the silver coating are improved.

**Keywords:** deep eutectic solvents; silver coating; electrodeposition behavior; succinimide

收稿日期: 2023-06-09

修回日期: 2023-07-02

作者简介: 徐铭孝(1998—), 男, 硕士研究生, email: 1508935675@qq.com

通信作者: 孙杰, email: jiersun2000@126.com

基金项目: 沈阳理工大学高水平成果建设项目(SYLUXM202105); 沈阳理工大学科研创新团队支持项目

(SYLUTD202004); 水改性低共熔溶剂中Zn-Ni合金的可控制备及电沉积机理研究(LJKMZ20220598)

银电沉积工业过程使用含有氰化物<sup>[1]</sup>等添加剂的水基电镀溶液,这可能会产生对人体健康和环境有害的污水。在过去的几十年里,已经提出了许多络合剂用于代替氰化物镀银。在这一领域,全球已开展了大量工作,研究了多种络合剂,如尿嘧啶<sup>[2]</sup>、硫脲<sup>[3]</sup>、乙内酰脲化合物<sup>[4]</sup>、硫代硫酸盐化合物<sup>[5]</sup>、丁二酰亚胺<sup>[6]</sup>等。

近年来,人们对各种类型离子液体(ILs)的使用进行了探索。尽管从这些离子液体中获得了性能更好的Ag涂层,但由于某些限制,如高成本、运输和储存方面的麻烦等,它们的商业利用仍不确定<sup>[7]</sup>。在离子液体的电沉积中,低共熔溶剂的金属沉积是一个越来越受到关注的领域,从低共熔溶剂中实现了多种金属电沉积<sup>[8-12]</sup>。

在低共熔溶剂用于金属电沉积的研究中,添加剂的作用的研究相对较少。本文在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中添加丁二酰亚胺作为银的配位剂,研究其对银在低共熔溶剂中的电化学行为及成核机理、银镀层微观形貌和银镀层物相组成的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 电镀银工艺

在实验中,所使用的化学品包括氯化胆碱、乙二醇、丁二酰亚胺、硝酸银、无水乙醇和丙酮,以上试剂均为分析纯;去离子水为实验用水。实验中使用了尺寸为5.0 cm×2.0 cm×0.1 cm(用作电沉积的样品)的紫铜试样。使用240#、400#、1200#、2000#砂纸对其进行打磨、抛光处理,并在实验前用丙酮、乙醇和去离子水进行超声波清洗,最后干燥备用。氯化胆碱与乙二醇摩尔比为1:2在60℃下加热搅拌后制备为低共熔溶剂(DESs),将浓度为0.1 mol/L的硝酸银溶入到ChCl-EG低共熔溶剂体系中制备为电沉积基础镀液。使用铂电极作为对电极,工作电极为紫铜试样,银丝作为参比电极,在恒温60℃的油浴中进行40 min的恒电位电沉积银实验。

### 1.2 测试和表征

所有电化学试验(循环伏安测量、计时电流测试)都是在具有三电极系统的CS350电化学工作站上测量研究的。使用由玻碳工作电极、铂片对电极和银丝参比电极组成的三电极系统。所有循环伏安曲线都是在60℃下以40 mV/s的扫描速率测量的。动电极化曲线测试在室温条件下进行,扫描速率

为100 mV/s,电解液为3.5%的NaCl溶液,工作电极为待测样品,使用饱和甘汞电极作为参比电极。使用VEGA3型扫描电子显微镜(SEM)表征银镀层的微观形貌,用D/max-RB X射线衍射仪(XRD)表征银镀层的晶体结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丁二酰亚胺对含银DES体系循环伏安曲线的影响

采用循环伏安法(CV)研究了银在不同丁二酰亚胺添加浓度的情况下在DESs电镀液中的电化学行为。循环伏安曲线的实验范围选择在-1 V到1 V之间,温度为60℃,扫描速率为40 mV/s。图1给出了在不同丁二酰亚胺浓度的情况下进行研究的循环伏安图。

从图1中可以看出,在三种体系中得到的循环伏安曲线中都形成“电流滞环”,这是银在玻碳表面三维(3D)成核和生长的特征<sup>[13-14]</sup>。如图1所示,在空白的镀液中得到Ag的还原峰电位为-0.274 V,在添加了0.6 mol/L丁二酰亚胺的镀液中得到Ag的还原峰电位为-0.789 V,还原峰负移明显,丁二酰亚胺的加入使得极化增大,Ag<sup>+</sup>还原电势增大。

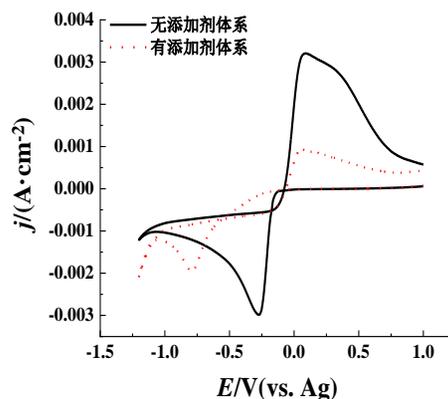


图1 40 mV/s扫描速率下有无丁二酰亚胺添加的电镀液的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammety curve of electroplating solution with or without succinimide at a scanning rate of 40 mV/s

### 2.2 丁二酰亚胺对含银DES体系计时电流曲线的影响

图2显示了在-0.250 V~-0.325 V电势下在无丁二酰亚胺添加的镀液中以及在-0.700 V~-0.775 V电势下在0.6 mol/L丁二酰亚胺添加的镀液中测得

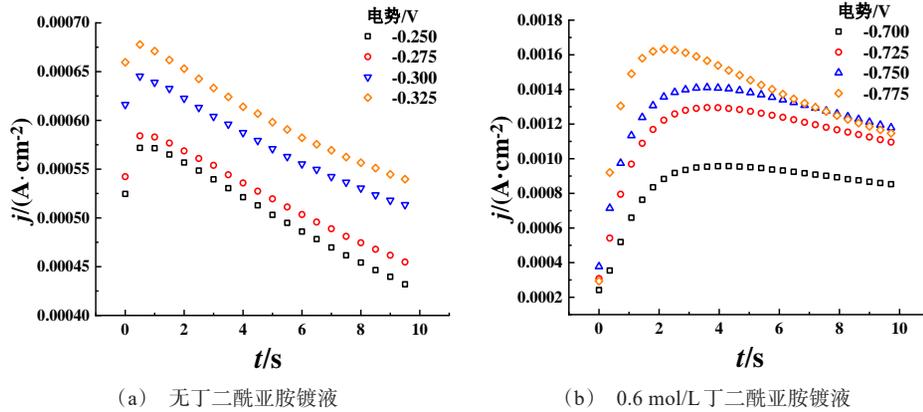


图2 分别在有无丁二酰亚胺添加的镀液中得到的计时电流曲线图

Fig. 2 Chronocurrent curves obtained in the bath with or without succinimide addition

的计时电流曲线图。如图2所示,两种体系中得到  
的计时电流曲线在电位阶跃的开始电流首先上升到  
最大值,随后由于新相的成核和生长而减少<sup>[15]</sup>,然后  
缓慢下降并稳定,是典型的三维生长成核过程<sup>[16]</sup>,银  
离子在两种体系中的成核过程都属于三维成核,这  
也与循环伏安法得到的结论一致。

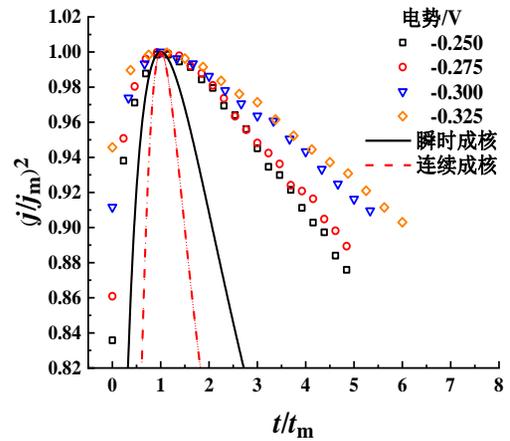
为了进一步探究银离子在两种体系中的成核机  
理,本文采用Scharifer and Hills (SH)<sup>[17]</sup>模型对实测  
电流暂态进行分析。根据SH模型,对于三维瞬时  
成核和连续成核,电流密度( $j$ )与时间( $t$ )的关系可  
分别表示为式(1)和式(2)。

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = 1.9542\left(\frac{t}{t_m}\right)\left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (1)$$

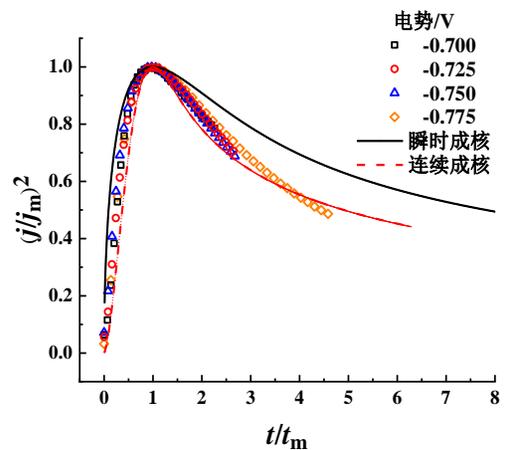
$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = 1.2254\left(\frac{t}{t_m}\right)\left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (2)$$

式中: $j$ 是电流密度( $A/cm^2$ ); $j_m$ 是最大电流密度; $t$ 是  
沉积时间(s); $t_m$ 是达到 $j_m$ 的时间。将图2中的所有  
实验计时电流曲线转换为 $(j/j_m)^2$ 与 $(t/t_m)$ 的无因次曲  
线如图3所示。如图3(a)所示,在未添加丁二酰亚  
胺的条件下,无因次曲线远离两种理论曲线,并且偏  
差随着电位的增加而增加。这表明,银在浴中的电  
沉积是瞬时的和不连续的,这是由相邻位置的成核  
效应引起的。如图3(b)所示,在0.6 mol/L丁二酰亚  
胺添加的条件下,无因次拟合曲线接近三维连续成  
核的理论曲线,Ag电结晶遵循三维连续成核模型。

为了进一步探讨Ag在添加0.6 mol/L丁二酰亚  
胺的镀液中成核及生长机制,使用计时电流曲线  
上升部分与 $t^{3/2}$ 做图(如图4),对于三维成核过程,可以  
使用电流瞬变上升部分中 $j$ 与 $t^{3/2}$ 的线性关系来揭示



(a) 无丁二酰亚胺镀液



(b) 0.6 mol/L丁二酰亚胺镀液

图3 分别在有无丁二酰亚胺添加的镀液中得到的计时  
电流曲线无因次拟合图

Fig. 3 Dimensionless fitting diagram of Chronocurrent  
curves obtained in the bath with or without suc-  
cinimide

电结晶机制<sup>[18]</sup>,  $j$  与  $t^{3/2}$  线性关系良好, 因此, Ag 在 0.6 mol/L 丁二酰亚胺添加的镀液中是以扩散控制的三维连续成核。

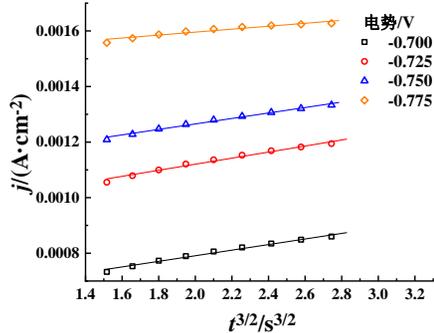
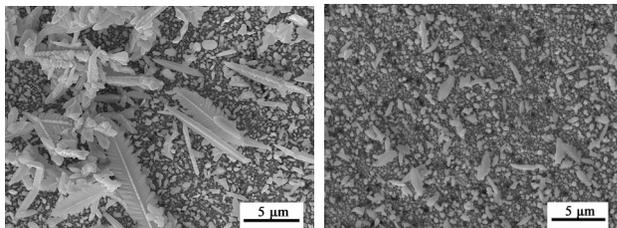


图4 电流  $j$  和  $t^{3/2}$  的曲线图

Fig. 4 Plots of current  $j$  and  $t^{3/2}$

### 2.3 丁二酰亚胺对镀层形貌的影响

图5为在两种体系中通过恒电位(-0.750 V)电沉积得到银镀层表面放大10 k倍的SEM图。由图5可知, 镀液未加入丁二酰亚胺时, 所得银镀层的表面存在众多大块的羽毛状枝晶, 镀层较为粗糙。当丁二酰亚胺的添加量达到0.6 mol/L时, 如图5(c)所示镀层表面变得更加平整, 银镀层表面的羽毛状的结构减少, Ag结晶形状转变为细小的球型颗粒, Ag结晶更加细致, 丁二酰亚胺的加入明显地改善了银镀层的微观形貌。



(a) 无丁二酰亚胺镀液 (b) 0.6 mol/L 丁二酰亚胺镀液

图5 在-0.750 V电位和60 °C条件下恒电位电沉积2400 s的Ag镀层SEM图

Fig. 5 SEM images of Ag coatings deposited at a constant potential of -0.750 V at 60 °C for 2400 s

### 2.4 丁二酰亚胺对镀层相组成的影响

图6为分别在两种体系中得到银镀层的XRD谱图。如XRD结果所示, 在有无丁二酰亚胺添加的镀液中所得到银镀层的XRD谱图相中衍射峰的位置相似, 均存在银(111)、(200)、(220)、(311)晶面的衍

射峰, 但随着丁二酰亚胺添加, Ag的各个晶面衍射峰强度增大, 镀层表面的Ag结晶度增大。其中Ag(111)的衍射峰强度最大, Ag(111)晶面为Ag的优势生长方向<sup>[19]</sup>。

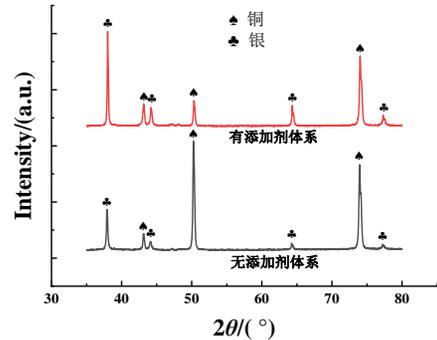


图6 两种体系中获得Ag镀层的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of Ag coatings obtained in two different systems

### 2.5 丁二酰亚胺对镀层耐腐蚀性能的影响

图7为分别无丁二酰亚胺添加的镀液中得到镀层和0.6 mol·L<sup>-1</sup>丁二酰亚胺添加的镀液中所得到的镀层的Tafel曲线图, 通过拟合得到的腐蚀电位以及腐蚀电流总结在表1中。从图7和表1可知, 在添加了0.6 mol/L丁二酰亚胺后, 银镀层的腐蚀电位正移, 腐蚀电流降低, 镀层的耐腐蚀性能得到提高。

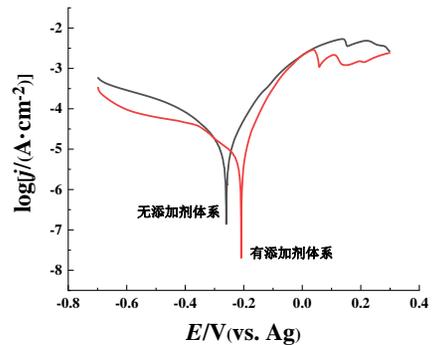


图7 两种体系中获得Ag镀层在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of Ag coatings obtained in 3.5% NaCl solution in two different systems

表1 两种体系中获得银镀层的极化曲线拟合结果

Tab. 1 Fitting results of polarization curve for silver plating obtained in two systems

体系	$E_{\text{corr}}/V$	$J_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
无添加剂	-0.260	$1.6942 \times 10^{-5}$
有添加剂	-0.209	$1.2013 \times 10^{-5}$

### 3 结论

(1) 丁二酰亚胺的加入使得Ag的还原峰电位负移,并改变了Ag的结晶过程,Ag在DES-0.6 mol/L 丁二酰亚胺-0.1 mol/L AgNO<sub>3</sub>中电结晶过程是受扩散控制的三维连续成核;

(2) 在铜基体表面电沉积得到的银镀层表面形貌随着丁二酰亚胺的添加,由羽毛状的枝晶向细小的球型颗粒转变,镀银层的银晶体晶面的衍射强度增加,Ag的结晶度增大,银镀层的耐蚀性也得到提高。

### 参考文献

- [1] Christophe J, Guilbert G, Q Rayée, et al. Cyanide-free silver electrochemical deposition on copper and nickel [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165 (14): 676-680.
- [2] Lin Z B, Xie B G, Tian J H, et al. Potential-dependent adsorption of uracil on a silver electrode in alkaline solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 636(1-2): 74-79.
- [3] Oliveira G M D, Silva M R, Carlos I A. Voltammetric and chronoamperometric studies of silver electrodeposition from a bath containing HEDTA[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(24): 10164-10172.
- [4] Tsai M C, Zhuang D X, Chen P Y. Electrodeposition of macroporous silver films from ionic liquids and assessment of these films in the electrocatalytic reduction of nitrate[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 1019-1027.
- [5] 于蓝天, 胡劲. 电流密度对硫代硫酸盐电镀银镀层影响的研究[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(4): 168-171.
- [6] Liu A, Ren X, An M, et al. A combined theoretical and experimental study for silver electroplating[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(5): 3837.
- [7] Basile A, Bhatt A I, Anthony P O, et al. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(7): 2895-2905.
- [8] Qian H X, Sun J, Li Q S, et al. Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction ChCl-EG deep eutectic solvents containing trivalent chromium. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020 (167): 102511
- [9] Qian H X, Li Q S, Sun J, et al. Characterization and analysis of chromium coating electrodeposited on brass in ChCl-EG deep eutectic solvent[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020(15): 8960-8970.
- [10] 张润佳, 战充波, 孙海静等. ChCl-EG 低共熔溶剂体系中 Cr(III) 的 electrochemical 还原反应过程研究[J]. *材料保护*, 2022, 55(11): 9-13, 158.
- [11] 付旭, 李奇松, 钱慧璇, 等. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中电沉积银[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40(13): 987-989.
- [12] Sun H J, Wang H, Yang S, et al. An analytical study on the electrochemical behavior and nucleation mechanism of a Zn-Ni alloy in a choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(38): e202201899.
- [13] Abedin S, Moustafa E M, Hempelmann R, et al. Additive free electrodeposition of nanocrystalline aluminium in a water and air stable ionic liquid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(11): 1111-1116.
- [14] Alvarez A E, Salinas D R. Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatine as additive[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 566(2): 393-400.
- [15] Lin Z B, Xie B G, Chen J S, et al. Nucleation mechanism of silver during electrodeposition on a glassy carbon electrode from a cyanide-free bath with 2-hydroxypyridine as a complexing agent[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 633(1): 207-211.
- [16] He P, Liu H, Li Z Y, et al. Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect effect[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2004, 20(23): 10260-10267.
- [17] Hills F, Pour A K, Scharifker B. The formation and properties of single nuclei[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28 (7): 891-898.
- [18] Hills G J, Schiffrin D J, Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates [J]. *Electrochimica Acta*, 1974, 19(11): 657-670.
- [19] Ju H Y, Won M K, Jong K P, et al. Control of the preferred orientations of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2014, 22(1): 69-76.