

# ChCl-EG 低共熔溶剂体系中镍沉积的 电化学行为研究

谭勇, 张久凌, 孙杰

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

**摘要:** **目的** 研究镍在低共熔溶剂体系中的电沉积、电化学行为及形核方式。**方法** 使用循环伏安法和计时电流法, 研究在氯化胆碱-乙二醇 (ChCl-EG) 低共熔溶剂体系中镍沉积的电化学行为及其形核理论。采用 SEM 测试手段对镍电沉积层的微观形貌进行观察和分析, 同时采用 EDS 分析镍镀层的元素组成。**结果** ChCl-EG 低共熔溶剂的电化学窗口为 2.63 V, 镍在 ChCl-EG 低共熔溶剂体系中的氧化、还原电位分别为 0.79 V 和 -0.34 V。不同扫描速度的循环伏安曲线表明, 在扫速为 10~50 mV/s 时,  $E_p$  与  $v$  无关, 呈现出可逆反应的特性; 而当扫速增加到 50~90 mV/s 时,  $E_p$  随  $v$  的增加而呈现负移的趋势, 符合不可逆反应的特性。可以判断镍 (II) 在 ChCl-EG 低共熔溶剂中属于准可逆反应。在“电流滞环” -1.00 ~ -1.08 V 下测定计时电流曲线, 通过拟合计时电流曲线与理论模型对比发现, 镍 (II) 在 ChCl-EG 体系中的电结晶过程符合 Scharifker-Hill 三维形核模型。镍电沉积层在铜基体上分布均匀, 镀层中只含有镍元素。**结论** 镍 (II) 在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中的电沉积过程是准可逆反应且形核机制为三维瞬时成核, 通过 ChCl-EG 低共熔溶剂体系可以得到纯度高并且分布均匀的镍镀层, 且镍镀层的颗粒尺寸为 22.1 nm。

**关键词:** 氯化胆碱-乙二醇; 镍; 电沉积; 循环伏安; 计时电流; 形核机制

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0245-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.035

## Electrochemical Behavior of Nickel Electroplating Process in ChCl-EG Eutectic Solvents

TAN Yong, ZHANG Jiu-ling, SUN Jie

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the electroc-deposition, electrochemical behaviors and nucleation theory of nickel in eutectic solvent system. Cyclic voltammetry and chronoamperometry were used to study the electrochemical behaviors and nucleation theory of nickel deposition in Choline Chloride-Ethylene Glycol (ChCl-EG) eutectic solvent system. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe and analyze the micro-morphology of the nickel electrodeposited layer and EDS was adopted to analyze the elemental composition. The electrochemical window of ChCl-EG eutectic solvent was 2.63 V and the redox potential of nickel in ChCl-EG eutectic solvent system was respectively 0.79 V and -0.34 V. The cyclic voltammetry

收稿日期: 2018-04-11; 修订日期: 2018-05-23

Received: 2018-04-11; Revised: 2018-05-23

作者简介: 谭勇 (1969—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属的腐蚀行为、先进防护技术及特种涂层制备及应用技术。

**Biography:** TAN Yong (1969—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: behaviors of metal corrosion and advanced surface engineering, preparation and application technology of special coating.

通讯作者: 孙杰 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属的腐蚀行为与先进防护方法。邮箱: jiersun2000@126.com

**Corresponding author:** SUN Jie (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: behaviors of metal corrosion and advanced surface engineering. E-mail: jiersun2000@126.com

curves of different scanning velocities showed that when the scanning velocity was from 10 mV/s to 50 mV/s,  $E_p$  was independent of  $v$  and exhibited the characteristics of reversible reaction. When the scanning speed was increased from 50 mV/s to 90 mV/s, the trend of negative shift of  $E_p$  with the increase of scanning velocity  $v$  was observed and conformed to the characteristics of irreversible reaction. Nickel (II) was a quasi-reversible reaction in ChCl-EG eutectic solvents. The chronoamperometric curves were measured from -1.00 V to -1.08 V at "current hysteresis". Through the comparison of fitting chronoamperometric curves and theoretical model, the electrocrystallization process of nickel (II) in ChCl-EG system accorded with the Scharifker-Hill three-dimensional nucleation model by fitting the chronoamperometric curve and comparing with the theoretical model. Nickel electrodeposit was distributed uniformly on copper substrate, and only nickel element was found in the coating. The electrodeposition process of nickel (II) in Choline Chloride-Ethylene Glycol (ChCl-EG) eutectic solvent system is quasi-reversible and the nucleation mechanism is the three dimensional transient nucleation. Through the Choline Chloride-Ethylene Glycol (ChCl-EG) eutectic solvent system, the nickel coating with high purity and uniform distribution can be obtained and the nickel coating has a particle size of 22.1 nm.

**KEY WORDS:** chloride-ethylene glycol; nickel; electrodeposition; cyclic voltammetry; chronoamperometry; nucleation mechanism

低共熔溶剂由英国科学家 Abbott 于 1999 年首先提出,其定义为按一定计量比的氢键给体和氢键受体混合而成的溶剂<sup>[1]</sup>。2003 年,Abbott 等<sup>[2]</sup>发现了一种新的尿素类低共熔溶剂,即氯化胆碱(Choline Chloride, ChCl)和尿素(Carbamide)。研究表明通过对尿素添加量的改变,可以改变该体系的冰点。随后,Abbott 等<sup>[3]</sup>研究了低共熔溶剂中氢键受体和氢键给体配比对密度和黏度的影响。结果表明,在低共熔溶剂体系中,随着 ChCl 百分含量的增加,密度和黏度增加。作为离子液体的一个分支,低共熔溶剂离子液体体系具有热稳定性好、溶解能力强、电化学窗口宽、熔点低等优点<sup>[4]</sup>。随着低共熔溶剂体系研究的不断深入,其性能与应用的研究也得到了广泛的关注。目前低共熔溶剂体主要应用于化工及生物等领域,如有机合成、均相催化、制药以及萃取分离等<sup>[5-8]</sup>。

传统的金属镍电沉积是以水作为溶剂,但水溶液电沉积镍在得到广泛应用的同时,也存在着污染、电化学窗口窄、易产生“氢脆”等缺点<sup>[9]</sup>。近年来,使用离子液体体系用于镍的电化学沉积的研究逐渐得到了关注。Ming-Jay Deng 等<sup>[10]</sup>使用(1-乙基-3-甲基咪唑-二氰胺)EMIC-DCA 体系进行电沉积镍的实验,对镍沉积的电结晶过程进行了研究。朱清云等<sup>[11]</sup>使用[BMIM]HSO<sub>4</sub>离子液体,在电位-1.45 V、温度 65 °C、时间 80 min 的条件下,成功制备出 13.0 μm 厚的镍镀层。高丽霞等<sup>[12]</sup>在 AlCl<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>NHCl 离子液体中制备了镍镀层,同时采用计时电流法研究了镍的电沉积行为。

ChCl-EG 属于低共熔溶剂,原料易得,制取过程不需要复杂的化学反应,其还具有热稳定性好、溶解能力强、电化学窗口宽、熔点低、作为电沉积体系没有“氢脆”等优点。在 ChCl-EG 低共熔溶剂离子液体体系中,通过研究镍离子的电化学行为,揭示镍离子在该体系中的氧化还原行为、反应可逆性及形核机理,对镍离子在低共熔溶剂中的电沉积过程及机理分

析具有重要意义。

本文以氯化胆碱(Choline Chloride, ChCl)-乙二醇(ethylene glycol, EG)低共熔溶剂体系作为电沉积的基础液,对镍离子在该体系中的电化学行为及电沉积进行了研究。使用电化学工作站对加入镍(II)后 ChCl-EG 低共熔溶剂体系的循环伏安曲线和计时电流曲线进行了测试和分析,对镀层的相组成、形貌和成分也进行了观察和分析。

## 1 试验

### 1.1 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub>溶液体系的配制

实验所用氯化胆碱(ChCl)、乙二醇(EG)、氯化镍(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)均为分析纯试剂。将氯化胆碱与乙二醇按照摩尔比 1:2 混合,缓慢加热至 50 °C 的同时进行磁力搅拌,搅拌至溶液澄清透明为止,得到 ChCl-EG 低共熔溶剂。将浓度为 0.2 mol/L 的氯化镍加入到 ChCl-EG 低共熔溶剂中,持续搅拌至出现亮绿色透明液体,即得到 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub>低共熔溶剂。

### 1.2 性能测试及组织观察

电化学测试所使用的金属基体为 35 mm×10 mm 的黄铜。在实验前对纯铜试样进行前处理。首先使用 200~1000#的砂纸将试样打磨光亮;然后在 70 °C 的氢氧化钠(10 g/L)、碳酸钠(50 g/L)磷酸钠(50 g/L)和硅酸钠(8 g/L)的混合溶液中浸泡 20 min,以除去表面油污;最后使用去离子水清洗,再放入稀盐酸中 10 s,使表面活化,得到待用的试样。

实验测试的循环伏安和计时电流均由电化学工作站完成。采用三电极体系,以铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,分别以黄铜和玻碳电极(3 mm)为工作电极。实验前对玻碳电极和铂电极做前处理,以 2000#砂纸打磨至光亮,使用去离子水

清洗。电化学测试时实验温度均为 50 °C, 循环伏安测试区间为 1.25~ -1.25 V, 计时电流取值在 -1.2~-0.7 V 之间。

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对镍镀层的微观形貌进行表征, 同时使用 EDS 对沉积镀层进行元素分析, 通过 XRD 分析镍镀层中颗粒的平均晶粒尺寸。

## 2 结果及分析

### 2.1 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 溶液体系的循环伏安分析

图 1 为 ChCl-EG 低共熔溶剂的电化学窗口 (图 1 曲线 a) 以及含有 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.2 mol/L) 的 ChCl-EG 低共熔溶剂的循环伏安曲线 (图 1 曲线 b)。从图 1 曲线 a 可以看出, 初始电位为 1.0 V, 负扫至 -2.5 V, 在负扫到 -1.63 V 时, 电流开始明显下降。电流下降的原因是氯化胆碱或溶剂中少量水分的还原, 使得电极表面有气泡形成, 导致电流开始下降<sup>[13]</sup>。在正向回扫至初始电位的过程中, 1.00 V 时电流开始升高, 原因可能是氯化胆碱中的 Cl<sup>-</sup> 被氧化形成氯气, 使得电流升高, 产生氧化峰。因此, 阳极极限电位为 1.00 V, 阴极极限电位为 -1.63 V, 得到电化学窗口为 2.63 V<sup>[14]</sup>。

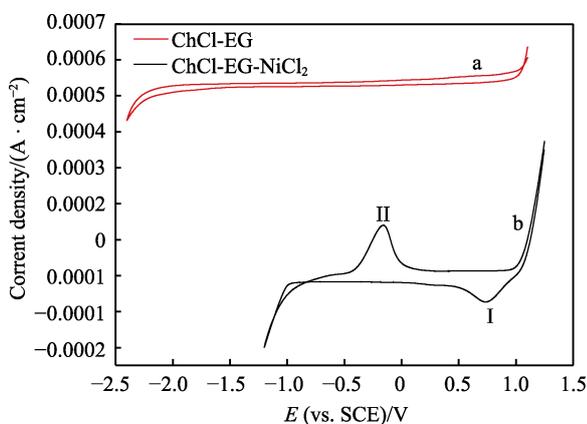


图 1 ChCl-EG 低共熔溶剂电化学窗口及 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 循环伏安曲线

Fig.1 Electrochemical window of ChCl-EG eutectic solvent and cyclic voltammetry curve of ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub>

将 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 低共熔溶剂进行循环伏安扫描, 可看出当负方向扫描至 0.79 V 时, 出现一个还原峰 I, 对应该还原峰的反应式为  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$ , 为  $\text{Ni}^{2+}$  的还原; 当正向扫描至 -0.34 V 时出现一个氧化峰 II, 对应该氧化峰的反应式为  $\text{Ni} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , 为 Ni 的氧化。图 1 曲线 b 中所示氧化及还原峰只有一个, 因此可以推断出  $\text{Ni}^{2+}$  是一步沉积的。从图 1 曲线 b 中还可观察到, 在电位为 -1.2~-0.7 V 时, 阳极线与阴极线相交, 出现“电流滞环”现象, 说明在此电位范围内有电结晶过程, 生成镍晶体<sup>[15-16]</sup>。

图 2 为 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 低共熔溶剂体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线。从图可看出, 峰电位  $E_p$  与峰电流  $I_p$  呈现无规律性, 即  $E_p$  和  $I_p$  与扫速  $\nu$  无关。张祖训等人<sup>[17]</sup>的有关成核理论指出, 判断电极反应过程是否可逆可通过氧化还原峰和电位扫描速率来进行判断: 1) 对于可逆电极,  $E_p$  与  $E_{p/2}$  均与  $\nu$  无关。2) 对于不可逆电极, 还原峰电流  $I_p$  与  $\nu^{1/2}$  呈现正比关系, 且  $E_p$  与  $E_{p/2}$  均与  $\nu$  有关。3) 对于准可逆电极, 可逆性与  $\nu$  有关, 在低扫描速率时, 电极反应表现为可逆特性; 而在高扫描速率时, 则转换为不可逆特性。

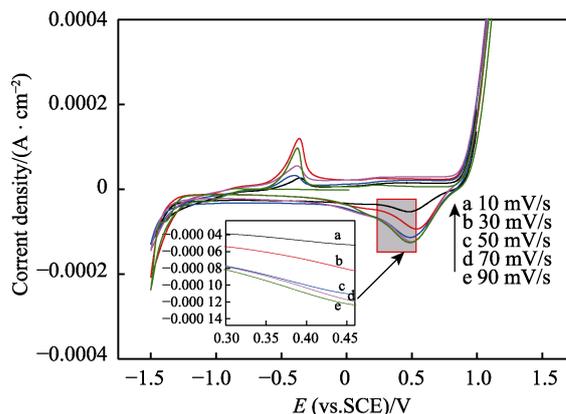


图 2 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 低共熔溶剂在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.2 CV curve of the ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> eutectic solvents at different scan rates

从图 2 还可以看出, 在扫速为 10、30 mV/s 时,  $E_p$  分别为 0.5、0.6, 表明  $E_p$  与  $\nu$  无关, 呈现出可逆反应的特性。而当扫速增加到 50、70、90 mV/s 时,  $E_p$  随扫速  $\nu$  的增加而呈现负移的趋势, 符合不可逆反应的特性。由此可以判断镍 (II) 在 ChCl-EG 低共熔溶剂中为准可逆反应。此结论与李瑞乾等研究电沉积纳米晶镍的过程中得到的研究结果一致<sup>[18]</sup>。

### 2.2 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 溶液体系的计时电流分析

计时电流就是向体系中施加单电位跃迁, 然后回到初始电位得到的曲线。在此过程中, 电流先迅速增加达到极值后, 逐渐降低, 最后随着时间的无限增加, 电流趋向于一个稳定值<sup>[19]</sup>。计时电流法是测试金属离子电结晶过程的方法, 可以推断出金属离子在溶液中的成核模型。电结晶理论最早在 19 世纪开始形成, 并逐步完善晶体生长理论, Gibbs 在 1878 年最早提出了关于成核和晶体生长动力学方面的概念。至今为止, 关于晶体成核的模型有四种: 二维瞬时成核 (2DI)、二维连续成核 (2DP)、三维瞬时成核 (3DI)、三维连续成核 (3DP)<sup>[20]</sup>。图 3 为分别在 -1.00、-1.02、-1.04、-1.06、-1.08 V 下测定的计时电流曲线。从中可以看出, 随着施加电位的变负, 极值电流逐渐变大。

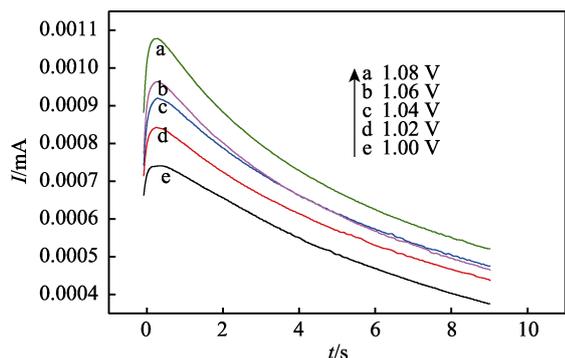


图3 不同电位下镍的计时电流曲线  
Fig.3 Chronoamperometric curves of nickel at different potentials

原因是随着电位变负, 过电位增加, 成核速率变快, 极值电流增加<sup>[21]</sup>。

在异质基体上电沉积时, 金属离子的成核方式通常是三维生长模式<sup>[22]</sup>。在20世纪80年代Scharifker B等<sup>[23]</sup>提出三维瞬时成核和三维连续成核的理论模型。三维瞬时成核数学表达式为:

$$I = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (1)$$

三维连续成核数学表达式为:

$$I = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(\frac{AN_{\infty}\pi k'Dt^2}{2}\right) \right] \quad (2)$$

其中,  $k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8c\pi M}{\rho} \right)^{1/2}$ ,  $k = \left( \frac{8c\pi M}{\rho} \right)^{1/2}$ 。

将三维成核模型数学表达式变换成无因次表达式, 见(3)式和(4)式。

三维瞬时成核:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[ 1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2 \quad (3)$$

三维连续成核:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (4)$$

通过两种模型的无因次表达式可以看出, 不同的形核过程对应不同的关系,  $(I/I_m)^2$  与  $(t/t_m)$  之间的关系各不相同, 通过对不同电位下的计时电流曲线做相应拟合, 得到图4。图4显示出在不同跃迁电位下的  $(I/I_m)^2$ - $(t/t_m)$  曲线。通过对比可以看出, 镍(II)的成核曲线与三维瞬时成核的理论曲线最为接近。因此, ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 溶液中镍(II)在玻碳电极上的成核可以初步判断为三维瞬时成核。Scharifker B等<sup>[23]</sup>提出的金属离子成核理论中提到电流  $I_d$  与时间  $t$  之间的关系。理论表明, 当电流  $I_d$  与时间  $t^{1/2}$  之间有线性关系时, 表明晶体是三维瞬时生长。在图4中, 取电位为-1.00 V时的计时电流曲线。以电流  $I_d$  为纵坐标, 以  $t^{1/2}$  为横坐标, 对  $I_d$ - $t^{1/2}$  作曲线, 得到图5。从图中

可以看出,  $I_d$  与  $t^{1/2}$  呈现良好的线性关系, 相关系数  $R^2=0.98261$ , 说明  $I_d$  和  $t^{1/2}$  之间存在线性关系, 且镍(II)的电沉积属于三维瞬时成核。

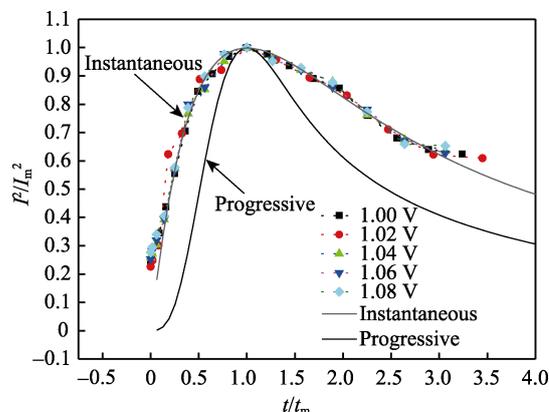


图4 ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> 溶液中 Ni(II) 在玻碳电极上的  $(I/I_m)^2$ - $(t/t_m)$  曲线  
Fig.4  $(I/I_m)^2$ - $(t/t_m)$  curves of Ni(II) in glass-carbon electrode in ChCl-EG-NiCl<sub>2</sub> solution

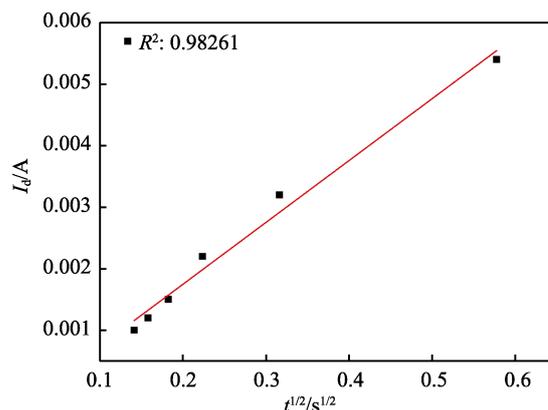


图5 电流  $I_d$  与时间  $t$  的平方根的关系曲线  
Fig.5 Relation curve of current  $I_d$  and the square root of time  $t$

### 2.3 镍镀层的微观形貌与成分分析

图6为50℃、含0.2 mol/L NiCl<sub>2</sub>的ChCl-EG低共熔溶剂中铜电极上电沉积金属镍(II)的SEM图及EDS图。由SEM图可知, 铜基体上有镀层生成, 镍完全附着在铜基体上, 沉积物均为灰色, 且分布较均匀。其中, 镀层上的条状划痕为基体打磨不均造成。鉴于镍(II)在ChCl-EG低共熔溶剂中符合瞬时成核的理论, 即以基体表面为单位逐层生长。因此形成镍镀层后也可看到划痕痕迹。从镀镍层的能谱图可以看出, 沉积层为镍, 其中出现铜及锌的能量峰。本实验采用的黄铜中含有20%左右的锌, 可解释EDS谱图中出现的铜及锌的能量峰属于基体本身。此EDS谱图中未发现其他金属能量峰, 则可说明得到的镍镀层不含其他杂质元素, 纯度高。

图7为ChCl-EG低共熔溶剂中镍(II)在铜电极上电沉积后的XRD图。图7中两曲线表示在-0.9 V

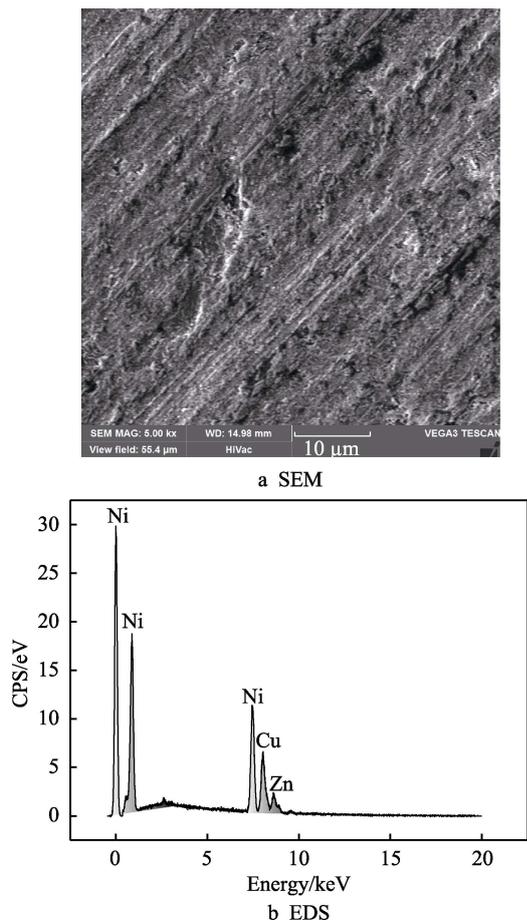


图 6 ChCl-EG 低共熔溶剂中镍 ( II ) 在铜电极上电沉积后的 SEM 图及 EDS 图  
Fig.6 SEM and EDS of Ni electrodeposition coating on copper substrate by nickel (II) in ChCl-EG eutectic solvent

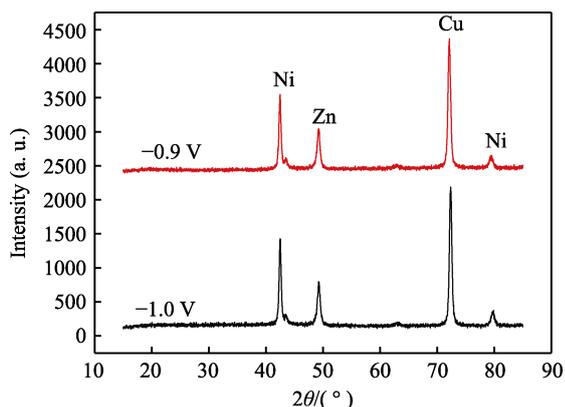


图 7 ChCl-EG 低共熔溶剂中镍 ( II ) 在铜电极上电沉积后的 XRD 图  
Fig.7 XRD patterns of Ni electrodeposition coating on copper substrate by nickel (II) in ChCl-EG eutectic solvent

及-1.0 V 条件下所得镍镀层的衍射峰强度分别为 744.23、255.61 及 584.25、263.76, 根据研究者们<sup>[24]</sup>对晶体生长行为的研究, 可使用最强峰是次强峰强度比来判断电位对镍沉积的择优生长 ( Preferred Orientation ) 行为的影响。从镍元素的两个晶面指数的强度值可以看到, 在-0.9 V 及-1.0 V 条件下电沉积

得到的镍的 ( 010 ) 晶面强度是 ( 110 ) 晶面强度的 2.91 倍和 2.22 倍。这个结果说明, 不同电位并没有改变镍晶体生长的择优取向。但是通过增加沉积电位可以使最强峰与次强峰的强度比值降低, 有助于形貌更优的金属沉积层的形成。

为了进一步确定镍沉积的颗粒尺寸, 使用谢乐方程 ( 式 5 )<sup>[25]</sup>对沉积层的平均晶粒尺寸进行进一步研究分析。

$$D_{(hkl)} = 0.89\lambda / (B_{(hkl)} \cos\theta) \quad (5)$$

式中,  $D_{(hkl)}$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $B_{(hkl)}$  为衍射特征峰半峰宽,  $\theta$  为布拉格角。通过计算得到镍镀层的平均晶粒尺寸为 22.1 nm。

### 3 结论

1) 在 50 °C、含 0.2 mol/L NiCl<sub>2</sub> 的 ChCl-EG 低共熔溶剂中, 镍 ( II ) 的氧化、还原电位分别为 0.79 V 和 -0.34 V, 且电位在 -1.2~ -0.7 V 之间, 出现“电流滞环”, 说明生成的是镍晶体。

2) 循环伏安测试表明, 镍 ( II ) 在 ChCl-EG 低共熔溶剂中的电沉积过程为准可逆过程, 镍 ( II ) 的电结晶过程符合 Scharifker-Hill 三维形核模型, 为三维瞬时成核。

3) 通过 XRD 计算得到镍镀层的平均颗粒尺寸为 22.1 nm。电沉积得到的镍镀层纯度高, 分布均匀。

### 参考文献:

- [1] ABBOTT A P, EARDLEY C A, FARLEY N R S, et al. Novel room temperature molten salts for aluminium electrodeposition[J]. Transactions of the imf, 1999, 77(1): 26-28.
- [2] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical communications, 2002, 9(1): 70-71.
- [3] ABBOTT A P, HARRIS R C, RYDER K S. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties[J]. Journal of physical chemistry B, 2007, 111(18): 4910-4913.
- [4] LUA Chen-en, PUB Nen-wen, HOUC Kung-hsu, et al. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium[J]. Applied surface science, 2013, 282(2): 544-551.
- [5] WOLFSON A, WUYTS S, DE VOS D E, et al. Aerobic oxidation of alcohols with ruthenium catalysts in ionic liquids[J]. Tetrahedron letters, 2002, 43(45): 8107-8110.
- [6] ROGERS R D, SEDDON K R. Ionic liquids solvents of the future[J]. Science, 2003, 302(5646): 792-793.
- [7] MATSUMOTO M, MOCHIDUKI K, KONDO K. Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-

- producing bacteria[J]. Journal of bioscience and bioengineering, 2004, 98(5): 344-347.
- [8] HOUGH W L, SMIGLAK M, RODRIGUEZ H, et al. The third evolution of ionic liquids: Active pharmaceutical ingredients[J]. New journal of chemistry, 2007, 31(8): 1429-1436.
- [9] 方园, 魏琦峰, 任秀莲, 等. 低共熔溶剂中电化学沉积的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(10): 12-31.  
FANG Yuan, WEI Qi-feng, REN Xiu-lian, et al. Research progress of deep eutectic solvent in electrodeposition[J]. Plating and finishing, 2015, 37(10): 12-31.
- [10] DENG Ming-jay, SUN I-wen, CHEN Po-yu, et al. Electrodeposition behavior of nickel in the water and air stable 1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide room-temperature ionic liquid[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(19): 5812-5818.
- [11] 朱清云. [BMIM]HSO<sub>4</sub> 离子液体中电沉积镍及镍合金工艺及机理的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.  
ZHU Qing-yun. Technology and mechanism of electrodeposition of Ni and Ni alloys from [BMIM]HSO<sub>4</sub> ionic liquid[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2015.
- [12] 高丽霞, 王丽娜, 齐涛, 等. 从 2AlCl<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>NHCl 离子液体中电沉积制备 Ni 和 Ni-Al 合金[J]. 物理化学学报, 2012, 28(1): 111-120.  
GAO Li-xia, WANG Li-na, QI Tao, et al. Preparation of Ni and Ni-Al alloys from 2AlCl<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>NHCl ionic liquid by electrodeposition[J]. Acta physico-chimica sinica, 2012, 28(1): 111-120.
- [13] WHITEHEAD A H, POLZLER M, GOLLAS B. Zinc electrodeposition from a deep eutectic system containing cholinechloride and ethylene glycol[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 157(6): 328-334.
- [14] YUE Du-yuan, JIA Yong-zhong, YAO Ying, et al. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea[J]. Electrochimica acta, 2012, 65(11): 30-36.
- [15] FLETCHER S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision[J]. Electrochimica acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [16] GONG Kai, HUA Yi-xin, XU Cun-ying, et al. Electrodeposition behavior of bright nickel in air and water-stable betaine·HCl-ethylene glycol ionic liquid[J]. Trans non-ferrous met soc China, 2015, 25(7): 2458-2465.
- [17] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000.  
ZHANG Zu-xun, WANG Er-kang. Electrochemical principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [18] 李瑞乾, 梁军, 初青伟. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中电沉积纳米晶镍[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1839-1845.  
LI Rui-qian, LIANG Jun, CHU Qing-wei. Electrodeposition of nanocrystalline Ni from choline chloride and ethylene glycol deep eutectic solvent[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(7): 1839-1845.
- [19] 介亚菲, 华一新, 徐存英, 等. ChCl-urea-NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub> 离子液体电沉积 Ni-Fe 合金[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(2): 216-279.  
JIE Ya-fei, HUA Yi-xin, XU Cun-ying, et al. Electrodeposition of Ni-Fe alloys in ChCl-urea-NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub> ionic liquid[J]. Journal of materials science & engineering, 2016, 34(2): 216-279.
- [20] BEWICK A, FLESHMANN M, THIRSK H R. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel[J]. Transactions of the faraday society, 1962, 58(479): 2200-2216.
- [21] ZHANG L J, FAN J J, ZHANG Z, et al. Study on the anodic film formation process of AZ91D magnesium alloy[J]. Electrochimica acta, 2007, 52(17): 5325-5333.
- [22] TSUDA T, NOHIRA T, ITO Y. Nucleation and surface morphology of aluminum-lanthanum alloy electrodeposited in a LaCl<sub>3</sub>-saturated AlCl<sub>3</sub>-EtMeImCl room temperature molten salt[J]. Electrochimica acta, 2002, 47(17): 2817-2822.
- [23] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochim acta, 1983, 28(7): 917-823.
- [24] ANDREW A P, BALLANTYNE A, HARRIS R C, et al. A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions[J]. Electrochimica acta, 2015, 176: 718-726.
- [25] MAKRIDIS S S, KONSTANTAKOU M, STERIOTIS T A, et al. Structure and magnetic properties of rare-transition metal compounds for hydrogen material[J]. Alloys compd, 2005, 404-406: 216-219.