

# ChCl-OxA 低共熔溶剂中铜的电沉积行为研究

孙海静, 杨帅, 丁明玉, 孙杰

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

**摘 要:** **目的** 研究铜在氯化胆碱-草酸 (ChCl-OxA) 低共熔溶剂中的电化学行为、电结晶机理及电沉积历程。**方法** 采用循环伏安法 (CV) 和计时电流法 (CA) 研究了铜在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中的电化学行为和不同电位阶跃下的电结晶机理。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X-射线衍射技术 (XRD) 对铜镀层的微观形貌和物相组成进行了表征。**结果** ChCl-OxA 低共熔溶剂的电化学稳定窗口为 2.10 V。铜离子经过两个连续的电化学步骤还原为金属铜, 两个还原峰电位 (vs. Ag) 分别为 0.686 V ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ) 和 0.365 V ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ ), 还原电位均位于正电位区, 说明铜离子具有强还原性。不同扫描速度下的 CV 曲线表明, 两个还原峰电位  $E_p$  均随扫描速度  $v$  的增加而呈现负移的趋势, 符合不可逆电极反应的特征。对  $I_p$  和  $v^{1/2}$  之间的关系进行了线性拟合, 发现  $I_p$  与  $v^{1/2}$  之间均为线性关系, 故可认为该体系中 Cu(II) 的两步还原反应均是受扩散控制的, 进一步计算出扩散系数  $D_{\text{Cu(II)}}$ 、 $D_{\text{Cu(I)}}$  分别为  $7.27 \times 10^{-9}$ 、 $5.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。在 -0.60—0.68 V 下测定 CA 曲线, 通过拟合 CA 曲线和理论曲线对比发现, Cu(II) 在 ChCl-OxA 体系中的电结晶过程符合 Scharifker-Hill 三维瞬时形核模型。SEM 结果表明, 不同沉积时间下的铜晶粒具有不同形态, 如球形、短棒状等, 可获得均匀、致密的铜镀层。XRD 结果表明, 镀层由面心立方结构 (FCC) 的单质铜组成, 最优结晶面为 (111)。**结论** Cu(II) 在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中的电沉积过程为受扩散控制的不可逆电极过程, 且形核机制为三维瞬时形核。在该体系中可得到均匀、细致的铜镀层, 且铜镀层平均晶粒尺寸为 45.34 nm。

**关键词:** 低共熔溶剂; 草酸; 铜; 电沉积; 电化学行为; 形核机制

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)11-0313-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.11.033

## Electrochemical Behavior of Copper Electroplating Progress in ChCl-OxA Eutectic Solvent

SUN Hai-jing, YANG Shuai, DING Ming-yu, SUN Jie

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

**ABSTRACT:** The work aims to study the electrochemical behavior, electro-crystallization mechanism and electrodeposition process of copper in the Choline Chloride-Oxalic Acid (ChCl-OxA) eutectic solvent system. The electrochemical behavior of

收稿日期: 2020-05-29; 修订日期: 2020-08-21

Received: 2020-05-29; Revised: 2020-08-21

基金项目: 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目 (LG201928)

Fund: Supported by the “Seedling Cultivation” Project for Young Scientific and Technological Talents of Liaoning Education Department (LG201928)

作者简介: 孙海静 (1985—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理。

Biography: SUN Hai-jing (1985—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface engineering.

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及先进防护方法。

Corresponding author: SUN Jie (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion behaviors of metal and advanced surface engineering.

引文格式: 孙海静, 杨帅, 丁明玉, 等. ChCl-OxA 低共熔溶剂中铜的电沉积行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 313-320.

SUN Hai-jing, YANG Shuai, DING Ming-yu, et al. Electrochemical behavior of copper electroplating progress in ChCl-OxA eutectic solvent[J]. Surface technology, 2021, 50(11): 313-320.

copper in the ChCl-OxA eutectic solvent system was studied by cyclic voltammetry (CV). The electro-crystallization mechanism of copper at different potential steps was investigated by chronoamperometry (CA). The micro-morphology and phase composition of copper coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical stability window of the ChCl-OxA eutectic solvent was 2.10 V. The copper ion was reduced to copper after two successive electrochemical steps, and the two reduction peak potentials (vs. Ag) were respectively 0.686 V ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ) and 0.365 V ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ ). The reduction potentials were all located in the positive potential region, indicating that the copper ion had strong reducibility. The cyclic voltammetry curves of different scanning velocities showed that  $E_p$  trended to shift to negative value when the scanning velocities were increasing, which conforms to the characteristics of irreversible reactions. Therefore, it could be judged that  $\text{Cu(II)}$  in the ChCl-OxA eutectic solvent was the process of irreversible reactions. The relationship between  $I_p$  and  $v^{1/2}$  was linearly fitted, and it was found that the relationship between  $I_p$  and  $v^{1/2}$  was linear. Therefore, the two reduction reactions of copper ions were controlled by diffusion. After calculation, the diffusion coefficient of  $D_{\text{Cu(II)}}$ ,  $D_{\text{Cu(I)}}$  were  $7.27 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $5.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The third oxidation peak was found in the oxidation process, which was speculated to be the oxidation process of chloride ion (at a higher concentration). The chronoamperometry measured at  $-0.60 \sim -0.68 \text{ V}$  showed that the electro-crystallization process of  $\text{Cu(II)}$  in the ChCl-OxA system was found to conform to the Scharifker-Hill three-dimensional nucleation model through the comparison between the chronoamperometric curve and the theoretical curve. The results for micro-morphologies showed that different micro-morphologies could be formed, such as spherical shape, short bar shape, and square shape. Uniform and fine copper coatings could be obtained in the ChCl-OxA system. The results for phase composition showed that copper coating consisted of Face-Centered Cubic (FCC) phase and the optimal crystal surface was (111). The electrodeposition process of copper(II) in the ChCl-OxA eutectic solvent is an irreversible electrochemical process controlled by diffusion, and the nucleation mechanism is the three-dimensional instantaneous nucleation. The fine and uniform nanocrystalline copper coating with an average particle size of 45.34 nm can be obtained.

**KEY WORDS:** deep eutectic solvent; oxalic acid; copper; electrodeposition; electrochemical behavior; nucleation mechanism

铜及铜合金因具有优异的导电性、导热性和延展性等,性能被广泛应用于电子材料制造领域<sup>[1]</sup>。铜对于提高镀层间的结合力和耐蚀性起着重要的作用,是一种使用最为广泛的底层和中间层。此外,铜镀层还可用于局部防渗碳、印制板孔金属化等重要场合。传统的铜电沉积主要是在含无机盐的水溶液中进行的,目前主要有焦磷酸盐镀液和硫酸盐镀液等<sup>[2]</sup>。但这些水相体系均存在工艺控制复杂、废液处理困难和能量利用率低等问题<sup>[3]</sup>。因此,寻找新型的电沉积铜体系具有重要意义。近年来,离子液体由于其特殊性能和在电沉积领域的优异表现而受到研究者的青睐,目前常用于电沉积铜的离子液体主要包括吡啶类、季铵盐类和咪唑盐类<sup>[4]</sup>。但是,研究者逐渐意识到大部分离子液体具有制备困难、价格昂贵、毒性较高和应用条件苛刻等缺点,其工业化推广难以实现<sup>[5]</sup>,故研究者将目光转向了离子液体的类似物——低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)。DESs 定义为一定化学计量比的氢键受体和氢键给体组合而成的低共熔混合物<sup>[6]</sup>。随着低共熔溶剂研究的不断深入,其在电沉积领域的优异表现也得到了广泛的关注。

在低共熔溶剂中电沉积铜方面,已有较多研究。Abbott 等<sup>[7]</sup>在物质的量比为 1 : 2 的氯化胆碱-尿素和氯化胆碱-乙二醇(含  $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )中成功沉积了铜及铜的复合材料,首次证明了低共熔溶剂中

铜电沉积的可行性。随后,Ana-Maria 等<sup>[8]</sup>研究了铜离子在物质的量比为 1 : 2 的氯化胆碱-尿素(含不同添加量的  $\text{CuCl}_2$ )中的电沉积机理。结果表明,在氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中,铜离子经过两个连续的电化学步骤还原成金属铜。之后,他们又研究了亚铜离子( $0.05 \sim 0.38 \text{ mol/L CuCl}$ )在氯化胆碱-尿素(物质的量比为 1 : 2)中的电沉积行为,并测得了该体系中亚铜离子的扩散系数,约为  $1.22 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[9]</sup>。同时,研究者研究了各种添加剂对低共熔溶剂中铜电沉积机理的影响。如国内 Gu 等<sup>[10]</sup>研究了乙二胺(EDA)对氯化胆碱-乙二醇(含  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )中铜电沉积机理的影响。结果表明,EDA 并未改变铜在氯化胆碱-乙二醇中的成核机理,但其能够细化铜晶粒和提高铜镀层的耐蚀性。草酸体系中铜电沉积的研究出现较晚,如 Ana-Maria 等<sup>[11]</sup>使用四种(尿素、苹果酸、草酸和乙二醇)胆碱类低共熔溶剂(含无水氯化铜)在铁基体上进行了电沉积试验。结果表明,氯化胆碱-草酸和氯化胆碱-乙二醇低共熔体系中得到更加细致、均一、牢固的铜薄层。作者仅对比研究了四种体系中铜镀层的性能,并未对铜离子在草酸体系中的电沉积机理进行系统的研究。此外,在电沉积铜合金方面也有少量研究工作报道,如  $\text{Cu-Ni}$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Cu-Zn}$ <sup>[13]</sup>等。

总体看来,国内外研究者主要集中在氯化胆碱-

尿素/乙二醇中的电沉积铜研究,并且这两种体系中铜电沉积的机理研究已相对成熟,但对于氯化胆碱-草酸体系(ChCl-OxA)中电沉积铜机理的系统研究却鲜有报道。ChCl-OxA 体系与上述两种低共熔溶剂相比,其在导电性、黏度和金属盐溶解度等方面的综合表现更优,具体表现在草酸型低共熔溶剂的导电性较高、黏度较低且对金属盐的溶解度较高<sup>[14-16]</sup>,这些条件均是有利于金属电沉积的。此外,根据文献报道,ChCl-OxA 体系中可获得更加细致、均一的铜镀层<sup>[11]</sup>,这便说明 ChCl-OxA 低共熔溶剂是一种具有潜力的可用于金属电沉积的电化学溶剂。因此,在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中系统研究铜离子的电沉积机理,具有重要意义。

本文采用恒电位沉积法在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中制备了铜镀层。采用循环伏安法和计时电流法研究了铜在该体系中的电化学行为和形核机理。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X-射线衍射技术(XRD)分析了铜镀层的微观形貌、元素含量和物相组成。

## 1 试验

### 1.1 DES 体系制备

主要试剂包括:氯化胆碱( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ , ChCl)、氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , OxA),均为分析纯。70 °C 下,首先将物质的量比为 1:1 的 ChCl 和 OxA 混合,磁力搅拌(500 r/min)至澄清黏稠液体,然后将浓度为 0.05 mol/L 的  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入到体系中,继续搅拌至透明黏稠,即得到 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 低共熔溶剂。

### 1.2 电沉积及电化学测试

试验采用恒电位沉积法,以普通碳钢为阴极,石墨为阳极,阴阳极间距为 20 mm。电沉积前对碳钢进行前处理。首先依次使用 400#、600#、1200#和 2000#砂纸将试样打磨至光亮;然后在 70 °C 的碳酸钠(50 g/L)、氢氧化钠(10 g/L)和磷酸钠(50 g/L)的混合溶液中浸泡 30 min,以除去表面油污;使用去离子水清洗后,再放入 10% (质量分数)的稀盐酸中活化 10 s;最后用去离子水清洗,得到待用的试样。电沉积完毕后,将得到的沉积片用丙酮清洗,再用去离子水清洗,室温干燥后备用。

循环伏安和计时电流测试均采用 CS350 型电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司)。测试采用三电极体系,以玻碳电极(GC,  $d=3$  mm)为工作电极,216 型银电极为参比电极,213 型铂电极为辅助电极。测试前用 2000#金相砂纸将玻碳电极打磨至光亮,并用去离子水对各个电极表面进行清洗,干燥后使用。循环伏安测试:扫描速率为 50~250 mV/s。

计时电流测试:电位-0.60~-0.68 V,时间 10 s。测试温度均为 50 °C。

### 1.3 镀层表征

采用 QNix4500 型磁性测厚仪(德国尼克斯公司)对镀层厚度进行测量,每个样品表面至少取五个点进行测试,厚度取去尾平均值。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)和其配套的能谱仪(EDS)对铜沉积层的微观形貌和元素组成进行分析。利用 X-射线衍射仪(XRD,荷兰 Panalytical 公司)对铜沉积层的物相组成进行分析,其中,XRD 测试电压为 40 kV,扫描速率为 2.0 (°)/min,扫描范围( $2\theta$ )为 10°~90°,靶材为 Cu 靶。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cu(II) 在 ChCl-OxA 体系中的还原行为

图 1 为-2.5~2.5 V 电位范围内 ChCl-OxA 低共熔溶剂的循环伏安曲线。由图 1 可以看出,当电位负扫至-0.8 V 时,电流开始明显升高,这主要归因于体系中草酸分子和微量水的还原<sup>[17]</sup>。在正向回扫至初始电位的过程中,在 0.9 V 处观察到一个小的氧化峰,电流小幅度上升,而这个氧化峰的形成正是由于 ChCl-OxA 体系中微量水的氧化<sup>[18]</sup>,同时该体系和其他离子液体一样具有从空气中吸收水分的趋势。电位正扫至 1.3 V 时观察到电流开始明显升高,这是体系中低共熔溶剂(ChCl-OxA)的氧化过程而使电流升高<sup>[19]</sup>。因此,ChCl-OxA 体系的阴极极限电位和阳极极限电位分别为-0.80 V 和 1.30 V,故该体系的电化学稳定窗口为 2.10 V<sup>[20]</sup>。

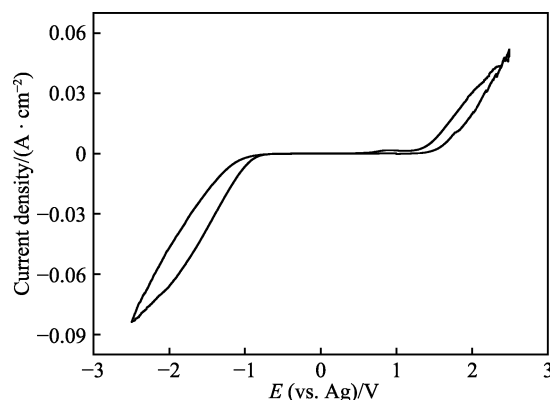


图 1 -2.5~2.5 V 电位范围内 ChCl-OxA 低共熔溶剂的循环伏安曲线

Fig.1 CV curve of ChCl-OxA eutectic solvent in the potential range of -2.5~2.5 V

图 2 为-1.5~1.5 V 电位范围内含 0.05 mol/L  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 ChCl-OxA 体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出,铜离子在该体系中

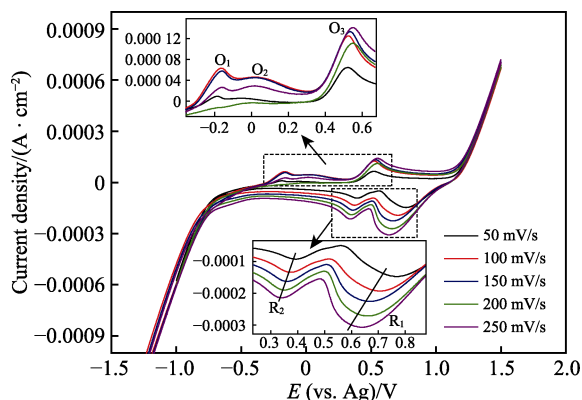


图2 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 低共熔溶剂在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.2 CV curves of the ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> eutectic solvent at different scan rates

具有典型的循环伏安特征,即在还原与氧化过程中,都至少含有两个主峰,这便证明了铜离子在该体系中仍为多级还原与氧化,且伴随 Cu(I) 的生成。与图 1 基础液的 CV 曲线对比发现,图 2 在 0.5~1.0 V (R<sub>1</sub>) 和 0~0.5 V (R<sub>2</sub>) 处各有一个还原峰,这意味着 Cu<sup>2+</sup> 的还原是分两步进行的。还原峰 R<sub>1</sub> 对应于 Cu(II)/Cu(I) 电对在 0.686 V (vs. Ag) 的还原过程 (Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>)。从能量消耗原则可知,二价铜直接还原为铜原子所需的电量(能量)应比二价铜还原为一价铜所需的电量大,而所需电量的大小可由循环伏安曲线中峰的积分面积大小直接反映出来。从图 2 中可以明显发现,在相同扫描速度下,还原峰 R<sub>2</sub> 的积分面积总是小于还原峰 R<sub>1</sub> 的,因此可以判断还原峰 R<sub>2</sub> 对应于 Cu(I)/Cu(0) 在 0.365 V (vs. Ag) 发生的还原 (Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup>)。两个还原峰电位相差 0.32 V,这与水溶液中两电对的还原电位差值相近 (0.37 V)<sup>[17]</sup>,表现出与水溶液相似的特性。

由图 2 可知,两个还原峰均处于正电位区且相距较近,这与铜离子在 ChCl-Urea 体系和 ChCl-EG 体系中的还原电位不同(由文献[7]可知,两个体系中铜离子的两个还原电位基本相同,即 Cu(II)/Cu(I) 电对在 0.43 V 处发生还原,在 -0.45 V 处 Cu(I) 还原为 Cu(0)),这表明 Cu(II) 在 ChCl-OxA 体系中具有更强的还原性。

在负向扫描的过程中,两个还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 的峰值电位均随扫描速率的增大而负向偏移,这主要是阴

极表面的浓差极化随扫描速度的增加而逐渐增大的结果。在循环伏安曲线的氧化部分,可以发现在 -0.2~-0.1 V (O<sub>1</sub>)、-0.1~0.2 V (O<sub>2</sub>) 和 0.4~0.6 V (O<sub>3</sub>) 处有 3 个氧化峰。值得注意的是,相较于两个主氧化峰 O<sub>1</sub> 和 O<sub>3</sub>,氧化峰 O<sub>2</sub> 较小且有随扫描速率的增大而逐渐变大的趋势,而在图 1 中并没有发现该氧化峰,故推测该峰对应氯离子的氧化过程,是体系中氯离子浓度较高所致<sup>[21]</sup>。即在低共熔溶剂中加入金属氯化物后,电沉积过程中,金属离子的还原导致体系中氯离子含量的增加,进而促使了氯离子的氧化。相较于氧化峰 O<sub>2</sub> (对应于氯离子的氧化过程),两个主氧化峰 O<sub>1</sub> 和 O<sub>3</sub> 的峰型更加尖锐,且电流更大,并且氧化峰 O<sub>1</sub> 的氧化电位低于 O<sub>3</sub> 的氧化电位,表明在电位正向扫描的过程中,反应 Cu<sup>0</sup>→Cu<sup>+</sup> 发生在氧化峰 O<sub>1</sub>,而反应 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> 发生在氧化峰 O<sub>3</sub>。此外,根据文献报道,氧化峰 O<sub>1</sub> 也可能含有氯离子的氧化,而 O<sub>3</sub> 则可能含有微量水的氧化<sup>[18]</sup>。

## 2.2 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系的可逆性及控制步骤分析

根据 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系的 CV 曲线(图 2),得到不同扫描速率下的还原峰数据,结果列于表 1 (其中,  $v$  为扫描速率;  $E_{pc}^1$  和  $E_{pc}^2$  为还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 的峰值电位;  $E_{p/2}^1$  和  $E_{p/2}^2$  为还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 的半峰电位;  $J_1$  和  $J_2$  为还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 的峰值电流密度)。由图 2 和表 1 可以看出,随着扫描速率的增加,两个还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 的峰值电位均不断负移,且峰值电流密度不断增加。对于可逆电极反应而言,峰值电位、峰值电流密度均与扫描速率无关<sup>[22]</sup>。因此,还原峰 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 发生的还原过程均为不可逆的电极反应过程,即 Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>0</sup> 的转变过程都是不可逆的,故铜离子在该体系中的还原过程 (Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>) 是不可逆的。为验证上述判断的正确性,作出并拟合了还原峰电位  $E_{pc}$  与  $\lg v$  的关系,结果如图 3 所示。由图可看出,  $E_{pc}$  与  $\lg v$  之间为线性关系,进一步证明了铜离子在该体系中的还原过程是不可逆的。对氧化峰数据进行同样的处理可以发现,氧化峰的可逆性与还原峰类似,即 Cu<sup>0</sup>→Cu<sup>+</sup> 的转化和 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> 的转化均为不可逆反应, Cu(II) 在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中的氧化还原反

表 1 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线还原峰数据  
Tab.1 Data of reduction peak of CV curves at different scan rates in ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> system

$v/(mV \cdot s^{-1})$	$E_{pc}^1/V$	$E_{p/2}^1/V$	$J_1/(\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2})$	$E_{pc}^2/V$	$E_{p/2}^2/V$	$J_2/(\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2})$
50	0.767	0.940	-1.470	0.394	0.078	-0.9226
100	0.706	0.893	-1.929	0.375	0.062	-1.337
150	0.666	0.878	-2.256	0.363	0.027	-1.626
200	0.657	0.882	-2.716	0.352	-0.005	-1.900
250	0.636	0.866	-3.077	0.339	-0.039	-2.144
Average	0.686	—	—	0.365	—	—

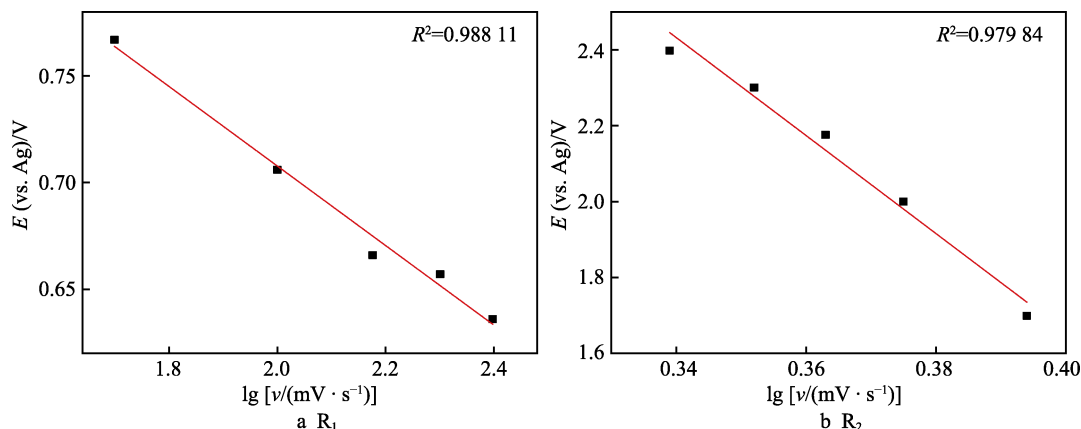


图 3 还原峰  $R_1$ 、 $R_2$  的  $E_{pc}$  与  $\lg v$  关系  
Fig.3 The relationship between  $E_{pc}$  and  $\lg v$  of the reduction peaks  $R_1$  (a) and  $R_2$  (b)

应为不可逆电极反应过程。

电化学反应的控制步骤分为扩散传质控制和动力学反应控制。为进一步研究还原峰  $R_1$  和  $R_2$  对应的不可逆电化学过程的控制步骤,对还原峰电流密度  $J_p$  和  $v^{1/2}$  的关系进行了线性拟合,如图 4 所示。两个还原峰电流  $J_p$  与  $v^{1/2}$  之间均为线性关系,即在该体系中 Cu(II) 的两步还原反应都是受扩散传质控制的。

在受扩散控制的不可逆电化学反应体系中,数据之间存在以下关系<sup>[23]</sup>:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F} \quad (1)$$

$$J = 0.4958nFc_0D^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中:  $J$  为电流密度 ( $A/cm^2$ );  $n$ 、 $n_a$  为电子转移数;  $F$  为法拉第常数 ( $F=96485 C/mol$ );  $c_0$  为体系中电解质浓度 ( $mol/mL$ );  $D$  为扩散系数 ( $cm^2/s$ );  $v$  为扫描速率 ( $V/s$ );  $\alpha$  为电子转移系数;  $R$  为气体常数,  $R=8.314 J/(mol \cdot K)$ ;  $T$  为温度 ( $K$ )。

将循环伏安曲线中的数据(表 1)带入式(1)可以得到电子转移系数  $\alpha_{Cu(II)}$ 、 $\alpha_{Cu(I)}$  分别为 0.255、0.153。假定 ChCl-OxA 体系中铜离子的两步还原反应均为严格的不可逆电极反应过程,则由式(2)可以得到扩散系数  $D_{Cu(II)}$ 、 $D_{Cu(I)}$  分别为  $7.27 \times 10^{-9} cm^2/s$  和  $5.69 \times 10^{-9} cm^2/s$ 。综上所述,铜在 ChCl-OxA 体系中发生的氧化还原反应是受扩散控制的不可逆电极反应过程。

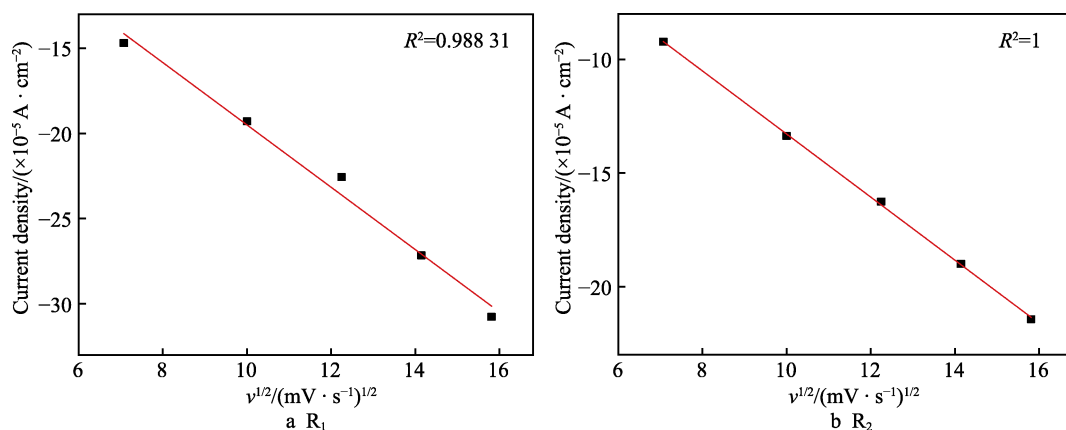


图 4 还原峰  $R_1$ 、 $R_2$  的  $J_p$  与  $v^{1/2}$  关系  
Fig.4 The relationship between  $J_p$  and  $v^{1/2}$  of the reduction peaks  $R_1$  (a) and  $R_2$  (b)

## 2.3 电结晶机理研究

通过计时电流实验可以研究金属或合金在不同阶跃电位下的电结晶机制<sup>[24]</sup>。早在 1878 年, Gibbs 便提出了晶体成核和生长的有关概念,随后晶体生长理论逐步发展并完善。到目前为止,晶体成核模型主要分为 4 种,即:二维瞬时成核、二维连续成核、三维瞬时成核和三维连续成核<sup>[25]</sup>。图 5 为不同电位下

ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系的计时电流曲线。由图 5 可以看出,不同电位下计时电流曲线的变化趋势均为先升高后降低。这可以解释为,随着时间的增加,玻碳电极表面经双电层充电后,  $Cu^{2+}$  达到还原活化条件,开始发生  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$  的电化学反应,在短时间内电流达到了最大值,即出现了一个电流峰值。随后,由于电极表面附近铜离子浓度的降低和铜离子扩散过程达到电极表面的需要,使得反应速率降低,曲线显示出



电流密度降低的趋势,直到铜离子的扩散速率和电极反应的速率相同时,电流开始趋于稳定,并以此速率进行金属铜的还原。

根据相关文献报道可知,金属离子在异质基体上的成核方式通常为三维形核模型<sup>[26]</sup>。同时,图 5 中计时电流曲线的最终电流密度稳定值不为零,进一步表明了 Cu(II) 在 ChCl-OxA 体系中的成核方式为三维形核模式。三维形核/生长具体分为三维瞬时形核和三维连续形核,为了进一步确定铜离子在该体系中的具体形核方式,根据 Scharifker-Hill 三维形核模型<sup>[27]</sup>(式(3)和式(4))对计时电流曲线进行相应的  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  无量纲处理。

三维瞬时成核:

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

三维连续成核:

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

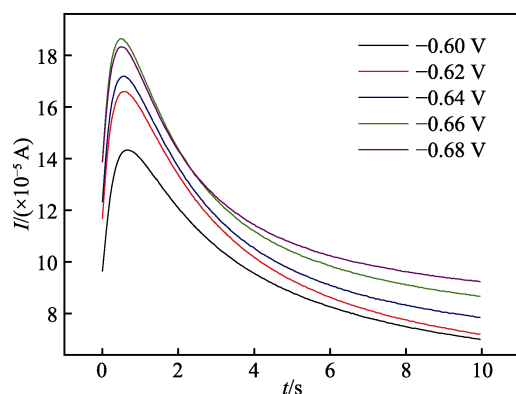


图 5 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系在不同电位下的计时电流曲线  
Fig.5 Chronoamperometric curves of ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> system at different potentials

对图 5 给出的计时电流曲线进行无量纲处理,并将所得结果与理论曲线进行对比,结果如图 6 所示。可以发现,试验曲线增长阶段先后经历了快速增长和缓慢增长过程。其中,快速增长是通电瞬间电极表面大量形核活性位点的形成所致,随后的缓慢增长则是由于晶核的逐渐长大<sup>[3]</sup>。通过实测曲线与理论曲线的对比发现,实验结果更趋近于三维瞬时成核,这说明铜离子在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中的形核生长符合三维瞬时形核/生长模式。

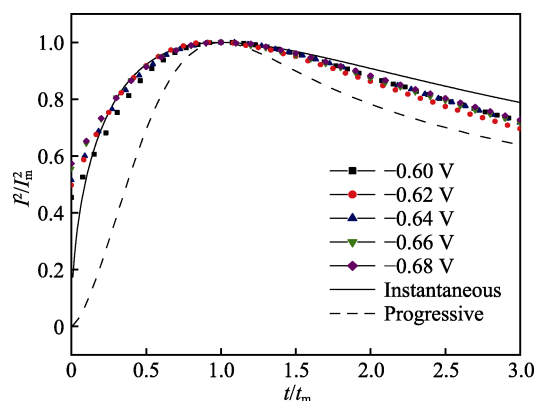


图 6 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  曲线  
Fig.6  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  curves of ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> system

## 2.4 铜镀层微观形貌和元素组成

为进一步研究 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系中铜的电沉积过程,在 50 °C 和 1.5 V 条件下分别电沉积 15、30、60 min, 所得铜镀层微观形貌如图 7 所示。表 2 为不同沉积时间下的铜镀层的厚度。从图中观察到, 15 min (图 7a) 时, 基材表面有白色颗粒状物质的生成, 颗粒细小密集且呈条带状分布。根据瞬时成核机理, 镀层在基体表面上逐层生长, 容易形成条带状痕迹<sup>[28]</sup>, 这进一步证明了铜在 ChCl-OxA 低共熔溶剂中的成核方式为瞬时成核。在宏观上, 铜镀层较薄, 镀

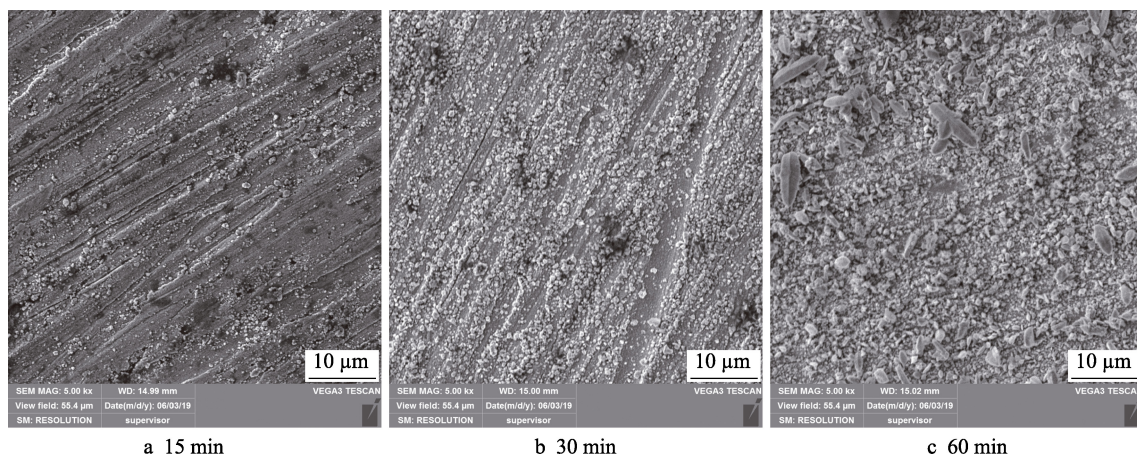


图 7 不同沉积时间铜镀层的微观形貌  
Fig.7 Micromorphologies of copper coatings from different deposition duration

层厚度仅有 12.5 μm (表 2)。当沉积时间增加至 30 min (图 7b) 时, 白色颗粒状物质在原形核位点上继续生长变大, 排布密集, 镀层厚度达到 25.1 μm。到 60 min (图 7d) 时, 镀层晶粒变得饱满, 形状不一, 呈现短棒状、球形和针叶形等, 且镀层厚度增加至 26.4 μm。不同沉积时间样品的 EDS 测试结果见表 3。结果显示, 镀层主要含有 Cu 元素和 Fe 元素 (Fe 来自基体), 且 Cu 的质量分数随着电沉积时间的增加而不断增加, 这表明 Cu 在铁基体表面不断生长。

表 2 不同沉积时间铜镀层的厚度  
Tab.2 Thickness of copper coatings at different deposition durations

Deposition time/min	Thickness/μm
15	12.5
30	25.1
60	26.4

表 3 不同沉积时间铜镀层 EDS 测试结果  
Tab.3 EDS results of copper coatings at different deposition duration

Deposition duration/min	Mass percentage of Cu/%	Mass percentage of Fe/%
15	57.63	42.37
30	58.16	41.84
60	65.23	34.77

2.5 铜镀层相组成

为了进一步确定 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系中铜镀层的物相组成, 对 50 °C、1.5 V 和 60 min 条件下的铜镀层进行了 XRD 测试, 结果如图 8 所示。与标准卡比对发现, 镀层主要由面心立方结构的单质铜组成。XRD 谱图中出现了金属铁, 这是在测试时打到基体所致。此外, 在 43.18°、50.32°、74.00°、89.82°可以

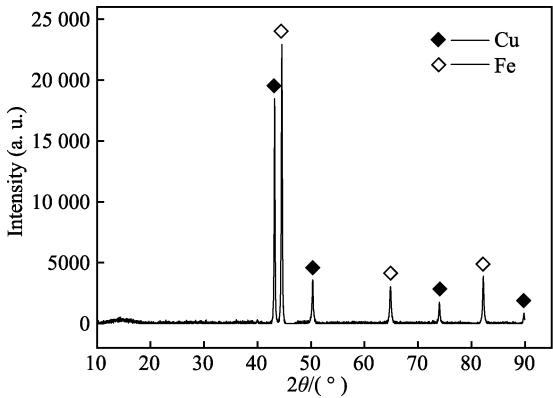


图 8 ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> 体系中铜镀层的 XRD 图 (沉积时间 60 min)  
Fig.8 XRD spectrum of copper coating in ChCl-OxA-CuCl<sub>2</sub> system (deposition time 60 min)

看到铜的衍射峰, 分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面。其中, 最优结晶面为(111)晶面。

利用 Debye-Scherrer 方程<sup>[29]</sup> (式(5)), 可以得到铜沉积层的平均晶粒尺寸。

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

(5)

式中:  $D$  为晶粒尺寸 (nm);  $K$  为 Scherrer 常数 ( $K=0.89$ );  $B$  为衍射特征峰半峰宽 (rad);  $\theta$  为 Bragg 衍射角 (°);  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。通过计算得到铜镀层平均晶粒尺寸为 45.34 nm。

3 结论

1) 循环伏安测试表明, ChCl-OxA 体系的电化学稳定窗口为 2.10 V。铜离子在 ChCl-OxA 体系中仍为两步还原, 且具有比在氯化胆碱-尿素/乙二醇中更强的还原性。其中, 两个还原峰电位 (vs. Ag) 分别为 0.686、0.365 V, 两步还原反应均是受扩散控制的不可逆电级反应过程, 且扩散系数  $D_{\text{Cu(II)}}$ 、 $D_{\text{Cu(I)}}$  分别为  $7.27 \times 10^{-9}$ 、 $5.69 \times 10^{-9}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 。在氧化过程中发现了第 3 个氧化峰, 推测其为氯离子的氧化过程, 其余两个氧化主峰也为不可逆电极反应过程。

2) 计时电流测试表明, 铜在 ChCl-OxA 体系中的电结晶过程符合 Scharifker-Hill 三维瞬时形核模型。

3) SEM 结果表明, 不同沉积时间的铜晶粒具有不同形态, 如球形、短棒状等, ChCl-OxA 体系中可获得均匀、细致的铜镀层。XRD 结果表明, 镀层主要由面心立方结构的单质铜组成, 最优结晶面为(111)晶面, 且铜镀层平均晶粒尺寸为 45.34 nm。

参考文献:

[1] BARRADO E, RODRIGUEZ J A, HERNÁNDEZ P, et al. Electrochemical behavior of copper species in the 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride (BMIMCl) ionic liquid on a Pt electrode[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2016, 768: 89-101.

[2] 李悦, 朱立群, 李卫平, 等. 钕铁硼器件表面电沉积铜层及性能[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 55-60.  
LI Yue, ZHU Li-qun, LI Wei-ping, et al. Electrodeposition and properties of copper layer on NdFeB device[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(6): 55-60.

[3] 孙杰, 明庭云, 钱慧璇, 等. BMIMPF<sub>6</sub> 离子液体中铜沉积的电化学行为[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(7): 1497-1502.  
SUN Jie, MING Ting-yun, QIAN Hui-xuan, et al. Electrochemical behavior of copper electrodeposition in BMIMPF<sub>6</sub> ionic liquid[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2018, 39(7): 1497-1502.

[4] 杨坤, 华一新. 离子液体电沉积铜及其合金的研究现状[J]. 冶金丛刊, 2007(4): 40-45.  
YANG Kun, HUA Yi-xin. Electrodeposition of copper

- and its alloys in ionic liquids[J]. Metallurgical collections, 2007(4): 40-45.
- [5] KUDŁAK B, OWCZAREK K, NAMIEŚNIK J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—A review[J]. Environmental science and pollution research international, 2015, 22(16): 11975-11992.
  - [6] 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.
  - [7] ABBOTT A P, TTAIB K E, FRISCH G, et al. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. Physical chemistry chemical physics: PCCP, 2009, 11(21): 4269-4277.
  - [8] POPESCU A M, CONSTANTIN V, COJOCARU A, et al. Electrochemical behaviour of copper (III) chloride in choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. Revista de Chimie-Bucharest-original edition-, 2011, 62(2): 206-2013.
  - [9] POPESCU A M, COJOCARU A, DONATH C, et al. Electrochemical study and electrodeposition of copper(I) in ionic liquid-reline[J]. Chemical research in Chinese universities, 2013, 29(5): 991-997.
  - [10] GU C D, YOU Y H, WANG X L, et al. Electrodeposition, structural, and corrosion properties of Cu films from a stable deep eutectics system with additive of ethylene diamine[J]. Surface and coatings technology, 2012, 209: 117-123.
  - [11] POPESCU A M JULIETA, CONSTANTIN V, OLTEANU M. Obtaining and structural characterization of the electrodeposited metallic copper from ionic liquids[J]. Revista de Chimie, 2011, 62(6): 626-632.
  - [12] GAO M Y, YANG C, ZHANG Q B, et al. Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution[J]. Electrochimica acta, 2016, 215: 609-616.
  - [13] XIE Xue-liang, ZOU Xing-li, LU Xiong-gang, et al. Electrodeposition of Zn and Cu-Zn alloy from ZnO/CuO precursors in deep eutectic solvent[J]. Applied surface science, 2016, 385: 481-489.
  - [14] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American chemical society, 2004, 126(29): 9142-9147.
  - [15] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. Journal of chemical & engineering data, 2006, 51(4): 1280-1282.
  - [16] POPESCU A M, DONATH C, CONSTANTIN V. Density, viscosity and electrical conductivity of three choline chloride based ionic liquids[J]. Izvestiya po khimii bulgarska akademiya na naukite, 2014, 46(3): 452-457.
  - [17] 柯平超, 张贤杰, 李坚, 等. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中电解制备超细铜粉[J]. 材料导报, 2015, 29(14): 95-102.
  - KE Ping-chao, ZHANG Xian-jie, LI Jian, et al. Preparation of ultrafine copper powder by electrolysis in choline chloride-urea deep eutectic solvent[J]. Materials review, 2015, 29(14): 95-102.
  - [18] SUN Jie, MING Ting-yun, QIAN Hui-xuan, et al. Electrochemical behaviors and electrodeposition of single-phase Cu-Sn alloy coating in [BMIM]Cl[J]. Electrochimica acta, 2019, 297: 87-93.
  - [19] AGAPESCU C, COJOCARU A, COTARTA A, et al. Electrodeposition of bismuth, tellurium, and bismuth telluride thin films from choline chloride-oxalic acid ionic liquid[J]. Journal of applied electrochemistry, 2013, 43(3): 309-321.
  - [20] COJOCARU A, MARES M L, PRIOTEASA P, et al. Study of electrode processes and deposition of cobalt thin films from ionic liquid analogues based on choline chloride[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2015, 19(4): 1001-1014.
  - [21] ARNABOLDI S, MAGNI M, MUSSINI P R, et al. “Egg of Columbus”: Single-step complete removal of chloride impurities from ionic liquids by AgCl deposition on silver electrode[J]. Electrochemistry communications, 2015, 51: 46-49.
  - [22] 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.
  - [23] CHU Qing-wei, LIANG Jun, HAO Jing-cheng. Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from choline chloride-urea ionic liquid[J]. Electrochimica acta, 2014, 115: 499-503.
  - [24] SU Chang-wei, HE Feng-jiao, JU Hui, et al. Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluoroborate bath[J]. Electrochimica acta, 2009, 54(26): 6257-6263.
  - [25] BEWICK A, FLEISCHMANN M, THIRSK H R. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel[J]. Transactions of the faraday society, 1962, 58: 2200.
  - [26] 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.
  - [27] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica acta, 1983, 28(7): 879-889.
  - [28] 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.
  - TAN Yong, ZHANG Jiu-ling, SUN Jie. Electrochemical behavior of nickel electroplating process in ChCl-EG eutectic solvents[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 245-250.
  - [29] MAKRIDIS S S, KONSTANTAKOU M, STERITIS T A, et al. Structural and magnetic properties of rare earth-transition metal compounds for hydrogen storage materials[J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 404-406: 216-219.