

离子液体中铜的电沉积行为

高 炜 刘瑞泉* 米红宇

(新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘 要 在含有氯化铜的氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 (BMIC) 和乙二醇 (EG) 体系中研究金属铜的电沉积。在 BMIC 中加入 EG, 分别研究了 EG 对离子液体 BMIC 的粘度和电导率的影响, 并通过循环伏安法研究了 BMIC-CuCl₂-EG 溶液中 Cu(II) 的电化学行为, 考察了乙二醇浓度、温度和扫描速度对 Cu(II) 电化学行为的影响。结果表明, Cu(II) 的电还原过程分为两个过程, 其中 Cu(II)/Cu(I) 是扩散控制下的不可逆过程, Cu(I)/Cu 是不可逆过程。计算得出, 在 343 K 时, Cu(II)/Cu(I) 还原过程中的扩散系数 D 为 $7.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 传递系数为 0.24。在 Cu 膜表面进行了电沉积, 获得金属铜颗粒, 经扫描电子显微镜观察 Cu 的电沉积层的形貌发现, 在 343 K 时沉积 30 min 后, 金属铜晶粒致密, 将沉积时间延长至 2 h 后, 晶粒呈球状。

关键词 循环伏安, 氯化丁基甲基咪唑, 铜, 电沉积, 乙二醇

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)02-0212-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.30129

室温离子液体 (room temperature ionic liquids, RTILs) 作为绿色溶剂具有电化学窗口宽、溶解范围广泛、微毒性和热力学性质稳定等优点, 被广泛应用在各个领域中^[1-3], 在金属电沉积方面, 离子液体能够代替水溶液, 避免金属沉积时析氢而产生氢脆和 pH 值改变等现象, 提高镀层质量。

有研究者将结构简单的离子液体与氢键给予体混合得到价格低廉的离子液体, 如氯化胆碱 (ChCl) 和乙二醇 (EG) 混合组成低相共融溶液 (Deep Eutectic Solvents, DESs), 具有良好的热稳定性, 在空气中稳定、导电率高和容易制备等优点。Yue 等^[4] 在 DESs 中加入 MgCl₂, 研究了 EG 与 MgCl₂ 对 DESs 的物理化学性质的影响, 结果表明, DESs 的电导率高, 粘度低。Abbott 等^[5-6] 将 DESs 应用在金属电沉积中, 结果显示, Zn、Cu 及 Zn-Sn 合金等金属与合金还原电流效率高, 镀层致密。

研究 DESs 的论文较多, 但讨论咪唑类离子液体与 EG 的混合溶液在电沉积方面相关报道较少。Iwagishi 等^[7] 将 ZnBr₂ 溶入溴化 1-乙基-3-甲基咪唑与乙二醇 (EG) 的混合溶液中, 电沉积获得金属锌, 结果表明, EG 的加入增加了阴极电流效率, 使沉积层更为光滑。杨培霞等^[8] 在含有氯化钴的氯化 1-甲基-3-乙基咪唑 (EMIC) 和 EG 混合体系中电沉积获得金属钴, 沉积层晶粒尺寸是纳米级。

目前在咪唑类离子液体与 EG 混合溶液中 Cu 电沉积未见报道, 本文所做工作为分析加入 EG 后对氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 (BMIC) 粘度与电导率的影响。同时对 BMIC-CuCl₂-EG 溶液中铜的电化学行为展开研究, 并电沉积获得金属铜。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N-甲基咪唑 (纯度 99%, 上海笛博化工厂产品), 使用前减压蒸馏提纯; 氯代正丁烷 (纯度 99%, 上海广拓化工厂产品); 乙二醇 (EG, 纯度 99%, 天津盛森化工厂产品); CuCl₂ (天津第三化工厂产品), 使用前经真空干燥 12 h, 以上试剂均为分析纯。

DDSJ-308A 型雷磁电导率仪 (上海仪器有限公司); 品氏毛细管粘度计 (上海宝山启航玻璃厂); IRPrestige-21 型红外光谱仪 (日本岛津公司); Zennium 型电化学工作站, Thales 软件控制 (德国 Zahner 公

司);LEO-1430VP 型扫描电子显微镜(SEM,德国 LEO 公司);MI8XCE 型 X 射线衍射仪(日本 Mac Scienc公司)。

1.2 离子液体的合成

根据文献[9]方法合成得氯化 1-丁基-3 甲基咪唑(BMIC),所得产物经红外光谱分析证实为 BMIC。在 100 ℃下将 BMIC 与 EG 按不同摩尔比混合,搅拌得无色液体。当溶液冷却至 70 ℃时将无水 CuCl₂加入,搅拌 1 h 得到淡绿色透明液体。

1.3 电化学测试

电化学实验均在手套箱中进行。采用三电极体系,铂丝为工作电极和对电极,金属 Zn/Zn²⁺ 参比电极自制,将铂丝与 Zn 丝焊接,配置 2 mL 摩尔比 1:1:1 的 BMIC-ZnCl₂-KCl 离子液体,并将 Zn 丝插入盛有 BMIC-ZnCl₂-KCl 离子液体的细玻璃管中,玻璃管底部安装素烧陶瓷,避免与被测溶液混合。每次测量前,使用 1:1 的盐酸清洗工作电极,再用去离子水与丙酮洗净,干燥。

电沉积实验采用三电极体系,工作电极是 1 cm × 1 cm 铜片,对电极铂丝,参比电极是自制电极(与电化学测试相同)。获得镀层后,使用去离子水与丙酮除去表面残留离子液体,干燥。然后采用 SEM 和 XRD 对镀层进行分析。

2 结果与讨论

2.1 粘度与电导率

表 1 为在 BMIC 中加入不同浓度 EG 后粘度与电导率数据。由表 1 可知,纯 BMIC 的粘度较高,加入 EG 后,粘度明显下降。随着 EG 浓度升高,离子液体粘度下降趋势缓慢。这是因为 BMIC 间存在较大范德华力,EG 的加入能稀释 BMIC,降低了分子间范德华力的作用,使粘度降低。

表 1 在 303 K 下含有不同摩尔比的 BMIC-EG 的粘度与电导率

Table 1 Viscosities(η) and electrical conductivities(κ) of BMIC-EG of different molar ratio at 303 K

$n(\text{BMIC}):n(\text{EG})$	$\eta/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$
1:0	5 230.872 0	0.017 13
1:1	46.097 7	0.649 00
1:2	21.735 2	1.057 00
1:3	15.857 0	1.168 00
1:4	14.119 8	1.154 00
1:5	13.069 4	1.104 00

离子液体由离子构成,但是电导率却小于传统溶液,这是因为离子液体粘度较大,电活性物质移动缓慢。从表 1 可看出,加入 EG 后,BMIC 的粘度降低,电导率升高。但 BMIC 与 EG 的摩尔比为 1:3 时,电导率达到定值 1.168 S/m,不再随粘度降低而增加,这是因为 EG 稀释 BMIC 后,将其解离成 BMI⁺与 Cl⁻离子,释放电活性物质。当 EG 使 BMIC 完全解离后,电活性物质浓度达最大值,电导率不再增大。

2.2 红外分析

图 1 所示 BMIC 与 BMIC-EG 的红外光谱图对比。图 1 谱线 a 为纯 BMIC 的红外光谱^[10]:在 3100 ~ 2700 cm⁻¹出现的特征峰是由于咪唑环与脂肪族的 C—H 吸收振动引起;1570 ~ 1460 cm⁻¹出现的特征峰是由于咪唑环骨架振动引起;1332 ~ 1109 cm⁻¹出现的特征峰是咪唑环内 C—H 变形振

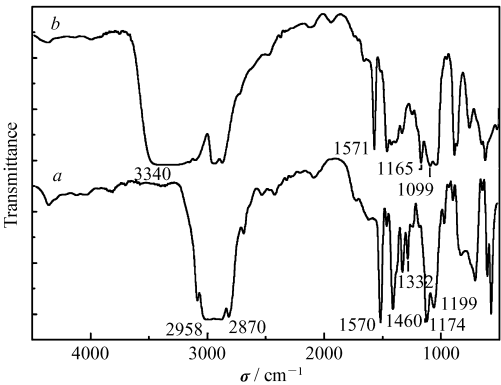


图 1 BMIC(a)与摩尔比为 2:7 的 BMIC-EG(b)的红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra comparison between BMIC (a) and BMIC-EG at molar ratio of 2:7(b)

动;值得注意的是在 3300 cm^{-1} 左右并无特征吸收峰,表明 BMIC 中没有 O—H 的存在;在 1571 和 1174 cm^{-1} 出现的这 2 个吸收峰属于咪唑阳离子的特征峰,说明咪唑阳离子和氯阴离子形成了离子液体的空间结构。

在 BMIC 中加入 EG 后,红外光谱(图 1 谱线 b)中在 $3300 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 出现了一个非常明显的特征吸收峰,这是 EG 中 O—H 吸收峰^[4]。在 1571 和 1165 cm^{-1} 处咪唑阳离子特征峰依然存在,而在 1099 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰,这可能是因为 EG 中的 O—H 与 Cl^- 形成了 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$ 。

2.3 铜的电化学行为

图 2 为摩尔比为 2:7 的 BMIC-EG 离子液体在 Pt 电极上循环伏安曲线。从图 2 可以看出,在 -0.76 V 处有一个阴极峰;而在 1.27 V 处出现了相对应的阳极峰,说明 BMIC-EG 的电势窗口为 2 V 。

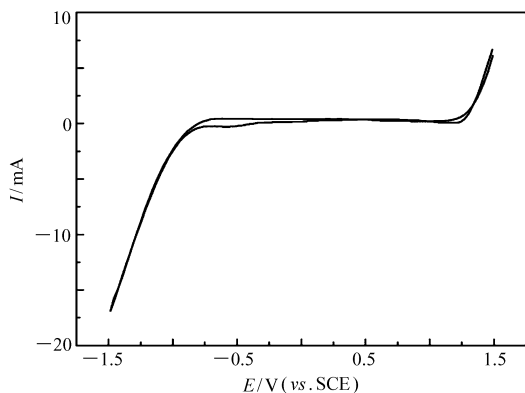


图 2 室温下 Pt 电极上摩尔比为 2:7 的 BMIC-EG 离子液体的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram on Pt electrode in 2:7 molar ratio BMIC-EG ionic liquids at room temperature
Scan rate: 50 mV/s

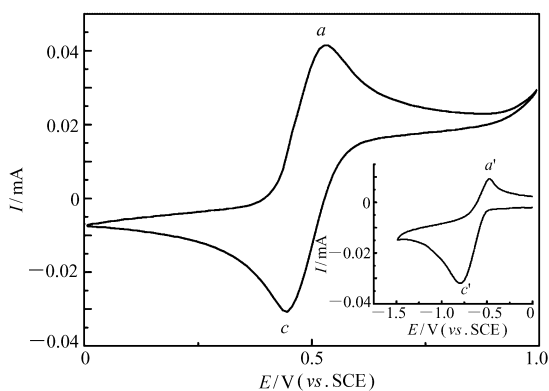


图 3 含有二茂铁的 BMIC-EG 循环伏安曲线(内嵌图为含有二茂铁的 BMIC 的循环伏安曲线)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Fc in BMIC-EG at room temperature (Inset: cyclic voltammograms of Fc in BMIC ionic liquids)
Scan rate: 50 mV/s

因溶剂对于 Fc/Fc^+ 系统的氧化还原电势影响极小,所以 IUPAC 建议将 Fc/Fc^+ 在该溶剂中的氧化还原电势作为标准,以此为参照讨论在相同溶剂中其余金属的氧化还原行为^[11]。图 3 为扫速 50 mV/s 时 Pt 电极上二茂铁分别溶于纯 BMIC 与摩尔比为 2:7 的 BMIC-EG 的循环伏安曲线。从图 3 中 Fc 在 BMIC-EG 循环伏安曲线可看出,在 $E = 0.527\text{ V}$ 处出现了 1 个阳极氧化峰,是 $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+$,峰电流 $|I_a| = 0.027\text{ mA}$ 。在 0.446 V 处出现 1 个还原峰,是 $\text{Fc}^+ \rightarrow \text{Fc}$,峰电流 $|I_c| = 0.030\text{ mA}$ 。氧化电流与还原电流大致相等,这与 Fc/Fc^+ 在其它非水溶剂的可逆氧化还原行为类似,说明 Fc/Fc^+ 在 BMIC-EG 中的氧化还原行为是可逆的。但是,氧化还原电势差 ($E_a - E_c = 0.081\text{ V}$) 却略大于单电子的可逆氧化还原电势差 (0.059 V),这可能因为 IR 降的存在。图 3(内嵌图)中二茂铁在纯 BMIC 的循环伏安曲线中,也有一个明显的还原峰 c' (-0.78 V) 和一个相对较小的氧化峰 a' (-0.475 V),这是 BMIC 自身粘度较大而电导率却相对较小所致。

图 4 为扫速在 50 mV/s 下 Cu(II) 离子分别在摩尔比为 4:1:14 的 BMIC- CuCl_2 -EG 电解液(曲线 A)与摩尔比为 4:1 的 BMIC- CuCl_2 (曲线 B)中测定的循环伏安曲线。从图 4 曲线 A 中看出,循环伏安曲线有 2 个还原电流峰与 2 个相应的氧化电流峰。一般来说,铜在离子液体中的还原均涉及到两个过程,第一个过程 Cu(II) 被还原为 Cu(I) ,而第二个过程就是 Cu 金属的沉积,氧化过程与此相对应^[12]。根据 Fc/Fc^+ 在 BMIC-EG 中的还原峰 (0.446 V) 可知,第一个还原峰 c_1 电势 0.136 V 处是单电子转移, Cu(II) 被还原得到 Cu(I) ;第二个还原峰是 Cu(I) 还原成 Cu 单质。在第二个还原峰处,电流峰发生了分裂,前置波 c_2 与后置波 c_3 。这可能是欠电位沉积造成的, 0.528 V 处出现的电流峰是欠电位沉积得到的 Cu 的溶解,较不明显。此外,本实验中通过 Pt 电极测定的循环伏安曲线也可判定电解液中水含量,图中 Cu(II) 在 0.314 V 处开始还原,并无氢离子的还原峰,由此可知,电解液中水含量极低^[13]。

在图 4 曲线 B 中,以 BMIC-CuCl₂为电解液的循环伏安曲线中出现了 1 个较尖锐的还原峰 c'_1 ($E = 0.256\text{ V}$),与一个较宽的还原峰 c'_2 ($E = -1.092\text{ V}$)。但两峰间距离较宽,这也是因为纯 BMIC 的电导率较低,但粘度较大,Cu(I)转移速率较慢所致。

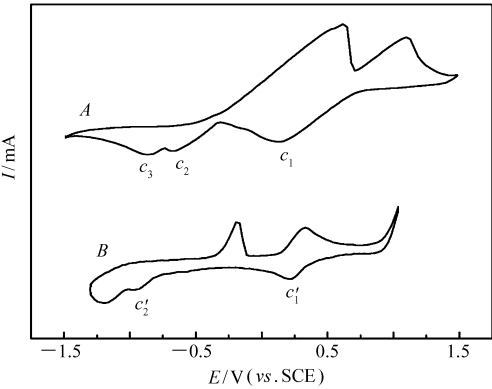


图 4 BMIC-CuCl₂-EG(A)与 BMIC-CuCl₂(B)电解液在室温下的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of Cu(II) in BMIC-CuCl₂-EG(A) and in BMIC-CuCl₂(B)

Scan rate:50 mV/s

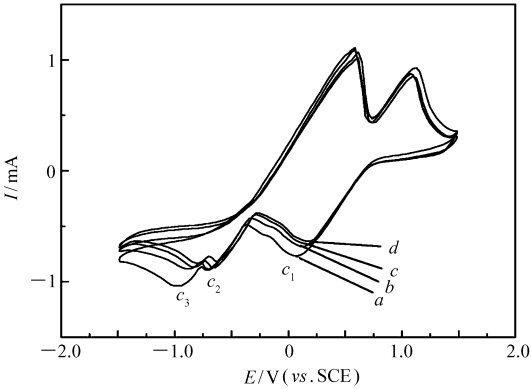


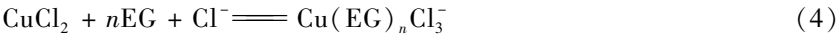
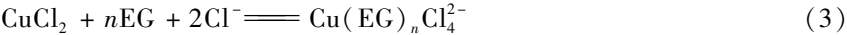
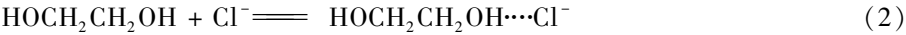
图 5 Pt 电极上不同摩尔比的 BMIC-CuCl₂-EG 的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms in various molar ratio BMIC-CuCl₂-EG

a. 4:1:10; b. 4:1:14; c. 4:1:18; d. 4:1:20

Scan rate:50 mV/s

图 5 为以不同摩尔比的 BMIC-CuCl₂-EG 为电解液测定的循环伏安曲线。从图 5 看出,还原峰电流随着 EG 浓度的增大逐渐降低,电势峰位置正移。这是因为 EG 促使 BMIC 解离出 BMI⁺ 和 Cl⁻ 离子,从而使 Cl⁻ 的浓度增大,并且与 Cu(II)发生配合反应得到配合物。根据文献^[14]可知,配制电解液时 BMIC 与 CuCl₂的摩尔比是 2:1:若 EG 能够使 BMIC 充分解离,那么 CuCl₂会消耗 2 个 Cl⁻ 生成 CuCl₄²⁻;若 EG 不能使 BMIC 充分解离,则得到配合产物 CuCl₃⁻。电解液中配合物浓度增大,则还原峰电流增大。图中还原峰电流逐渐变小,这是由于 EG 中的氧原子与 Cu(II)形成 Cu⋯O 键,且与 Cl⁻ 离子形成 O—H⋯Cl⁻ 键,进而参与 Cu(II)的配合反应:



随着 EG 浓度的增大,配合物体积也逐渐增大,降低了其转移速率和电导率,电流峰值不升反降。Leong 等^[15]曾提出当加入强配合能力的溶剂时,Mⁿ⁺/M 的还原电势负移。EG 的配合能力明显弱于 Cl⁻ 离子,故当 EG 浓度增大,Cu(II)/Cu(I)与 Cu(I)/Cu 的电势正移。关于配合物的结合状态还需有傅里叶红外光谱等手段进一步验证,此部分将另文论述。但可确定,EG 的浓度达到一定值时,Cu(II)在电解液中主要以 Cu(EG)_nCl₄²⁻形式存在。

图 6 为温度对摩尔比 4:1:14 的 BMIC-CuCl₂-EG 循环伏安曲线的影响。由图 6 可见,升高温度直接导致了峰电流增大。这是因为温度升高,离子液体的粘度下降,电导率升高,电活性物质转移速度加快,而且温度增加,电极反应的超电势下降,Cu(II)/Cu(I)的还原峰正移。由图 6 还可知,在 343 K 下电极反应速度最快,因此采用在 343 K 下研究不同扫描速率对循环伏安曲线的影响。

图 7 为不同扫描速度对于循环伏安测试的影响。由图 7 可见,当扫速从 20 mV/s 增加至 100 mV/s 后,阴极还原电位(E_p^{c1} 、 E_p^{c2} 和 E_p^{c3})负移,阳极氧化电位正移,氧化和还原电流峰峰值增加。由于在可逆电极反应中,峰值电位(E)与扫描速度无关,故可从图中测试结果判定在混合电解质 BMIC-EG 中 Cu 的沉积过程是非可逆的^[8]。

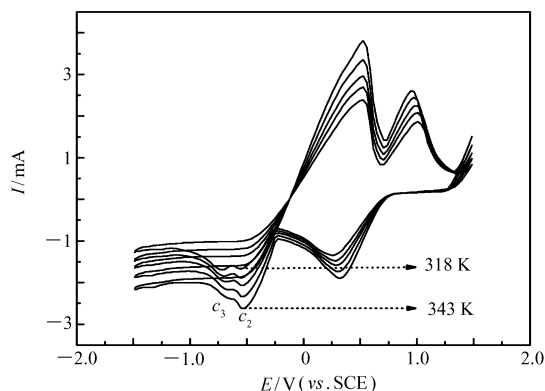


图6 不同温度下4:1:14的BMIC-CuCl₂-EG电解液的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms in 4:1:14 molar ratio BMIC-CuCl₂-EG at various temperature

Temperature interval = 5 K, scan rate: 50 mV/s

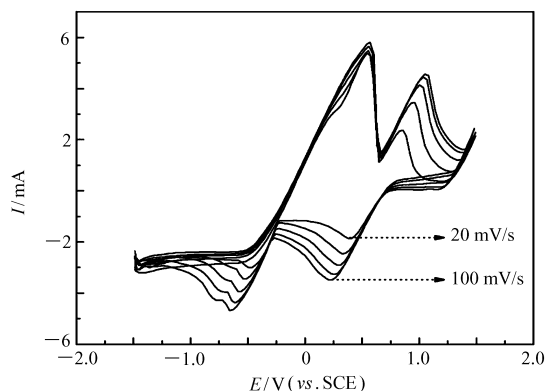


图7 343 K时4:1:14的BMIC-CuCl₂-EG电解液在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms in 4:1:14 molar ratio BMIC-CuCl₂-EG at various scan rate at 343 K

Scan rate interval = 20 mV/s

在343 K下第一个还原峰电势 E_p^{cl} 与扫速的对数 $\lg v$ 的关系如图8所示。在图中,第一个峰电势分离较宽,且峰电势 E_p^{cl} 与 $\lg v$ 有较好的线性关系。这进一步说明 Cu(II) 还原得到 Cu(I) 的过程是不可逆的过程。对于不可逆的氧化还原过程, n_a 与 ΔE_p^{cl} ($\Delta E_p^{cl} = |E_p^{cl} - E_{p/2}^{cl}|$) 存在以下关系式^[16]:

$$\Delta E_p^{cl} = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F} \quad (5)$$

式中, E_p 为峰电势, $E_{p/2}$ 为半峰电势, α 为传递系数, n_a 为电子转移数, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为绝对温度。根据式(5)计算可得到343 K时不可逆过程中 αn_a 的平均值为0.243。

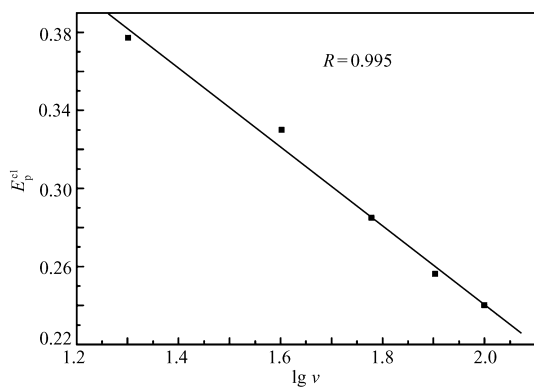


图8 343 K第一个还原峰电势 E_p^{cl} 与 $\lg v$ 的关系图

Fig.8 Relationship of the first reduction peak E_p^{cl} with $\lg v$ at 343 K

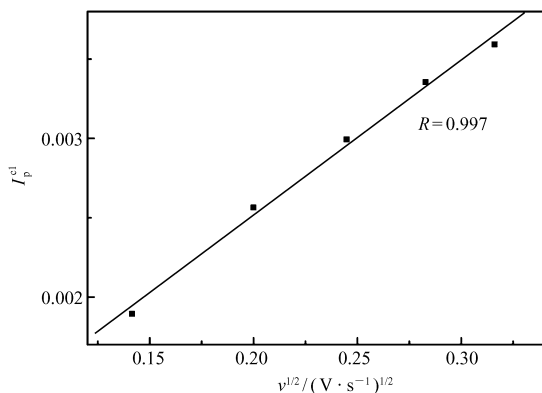


图9 第一个还原峰电流 I_p^{cl} 与扫描速度平方根 $v^{1/2}$ 的关系图

Fig.9 Relationship of the first reduction peak I_p^{cl} vs $v^{1/2}$

图9为根据图7中循环伏安曲线所得到的 I_p^{cl} 值与 $v^{1/2}$ 的关系图。从图9可以看出, I_p^{cl} 与 $v^{1/2}$ 呈良好的线性关系,说明铜在电极上的还原反应受扩散控制。在非可逆过程中,根据 Randles-Seveik 关系式,峰值电流 (I_p) 与 $v^{1/2}$ 有以下公式^[16]:

$$I_p^{cl} = 0.496nFCA D^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a}{RT} Fv \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中, A 为电极面积 (0.102 cm^2), c 为铜在溶液本体中的浓度, D 为扩散系数, αn_a 的值已从式(5)中计算得到。故根据式(6)可以计算出在343 K下,电解质为4:1:14的BMIC-CuCl₂-EG的离子液体中 Cu(II) 的扩散系数是 $7.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

2.4 铜的电沉积

选用铜片(1 cm × 1 cm)作为镀层基底,Pt 丝作为对电极,选取沉积电位为 -0.7 V,在摩尔比为 4:1:14 的 BMIC-CuCl₂-EG 的电解液中研究不同温度、不同沉积时间对于镀层的影响,对镀层表面进行 XRD 和 SEM 测试。在 343 K 条件下,沉积 2 h 后对铜镀层的 XRD 测试如图 10 所示。测试结果显示了铜的 3 个特征衍射峰(图 10 谱线 *a*) 峰位分别在 43.1°、50.2°和 73.9°处,这与铜的 ASTM 标准卡峰位(图 10 谱线 *b*) 相对应,可证实沉积物为铜金属。金属铜晶粒主要延(111)、(200)和(220)晶面生长,其中衍射峰(111)的密度较大,这说明电沉积是一种取向生长。

在不同条件下获得的镀层表面的 SEM 照片如图 11 所示。在不同温度(297、333 和 343 K)下,沉积时间均为 10 min,从图 11 可以看到,在 297 K 得到的镀层表面松散,不能将沉积基底表面覆盖完全,且铜晶粒不完整。随着温度从 333 K 增加至 343 K(图 11A ~ C),铜能完全覆盖在基底表面且沉积表面有明显向外突起的片层形状,与 XRD 图观察到的相一致。当温度选定在 343 K 时,增加沉积时间,镀层表面也发生了改变。当沉积时间为 10 min 时(图 11C),镀层表面有明显的突起;将沉积时间延长到 30 min 后(图 11D),镀层表面晶粒饱满,紧密,片层状突起变成点状突起;当沉积时间增加到 2 h 后(图 11E),镀层表面则完全由颗粒聚集而成的大晶粒构成。

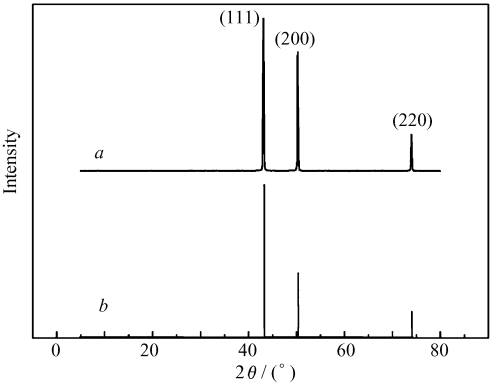


图 10 由 4:1:14 BMIC-CuCl₂-EG 电解液中电沉积获得的铜的 XRD 谱图(*a*)和铜的 ASTM 标准卡图谱(*b*)
Fig. 10 XRD of copper metal deposited from ionic liquids on Cu electrode (*a*) and ASTM pattern of Cu(*b*)

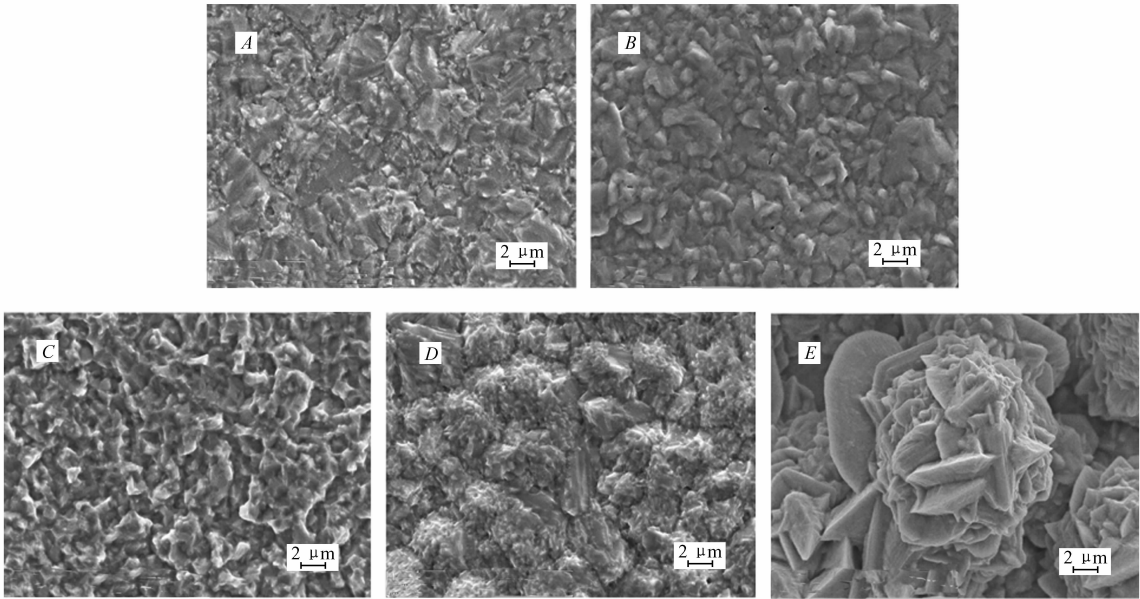


图 11 在不同条件下 4:1:14 BMIC-CuCl₂-EG 为电解液电沉积获得铜的 SEM 照片

Fig. 11 SEM micrographs of the copper electrodeposited on Cu in 4:1:14 molar ratio BMIC-CuCl₂-EG melt at -0.7 V

A. 296.5 K, 10 min; B. 333 K, 10 min; C. 343 K, 10 min; D. 343 K, 30 min; E. 343 K, 2 h

3 结 论

EG 的加入能够降低 BMIC 的粘度并提高其电导率,当 EG 的浓度达到定值后,电导率达到最大值。循环伏安测试表明,添加 EG 后,铜在 BMIC-CuCl₂-EG 电解液中的 2 个还原电流峰之间距离较窄,还原峰电流大于 BMIC-CuCl₂ 中的还原峰电流,且 Cu(Ⅰ)/Cu 的还原过程中出现了欠电势。在 BMIC-CuCl₂-EG 中,Cu(Ⅱ)与 EG、Cl⁻ 配合,并随着 EG 浓度的增大,配合物体积增大,还原峰电流减小。随着温度的升高,电解液的粘度进一步降低,电活性物质转移速度加快,电极反应的超电势下降,后置峰逐渐变小,Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)还原峰电势正移。随着扫描速率逐渐增大,还原峰电势负移,且 E 与 $\lg v$ 呈线性关系,说明在 BMIC-CuCl₂-EG 电解液中 Cu(Ⅱ)在电极上的还原过程是受扩散控制的不可逆过程,在 343 K 时阴极传递系数为 0.243,扩散系数为 $7.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

在 4:1:14 BMIC-CuCl₂-EG 电解液中电沉积的结果表明,沉积基底覆盖金属是纯铜。在 343 K 下,沉积时间为 30 min 时,沉积层表面质量最好。

参 考 文 献

- [1] Bbhosale R S, Sarda S R, Raut D S, *et al.* Ionic Liquid Promoted Expeditious Synthesis of Flavones[J]. *J Iran Chem Soc*, 2009, **6**:519-522.
- [2] Shaabani A, Ghadari R, Rahmati A, *et al.* Coumarin Synthesis via Knoevenagel Condensation Reaction in 1,1,3,3-*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium Trifluoroacetate Ionic Liquid[J]. *J Iran Chem Soc*, 2009, **6**:710-714.
- [3] Yang J M, Gou S P, Sun I W. Single-step Large-Scale and Template-Free Electrochemical Growth of Ni-Zn Alloy Filament Arrays from a Zinc Chloride Based Ionic Liquid[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**:2686-2688.
- [4] Yue D Y, Jing Y, Sun J H, *et al.* Structure and Ion Transport Behavior Analysis of Ionic Liquid Analogues Based on Magnesium Chloride[J]. *J Mol Liq*, 2011, **158**:124-130.
- [5] Abbott A P, Ttaib K E, Frisch G, *et al.* Electrodeposition of Copper Composites from Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, **11**:4269-4277.
- [6] Abbott A P, Ttaib K E, Frisch G, *et al.* The Electrodeposition of Silver Composites Using Deep Eutectic Solvents[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**:2443-2449.
- [7] Iwagishi T, Nakatsuka Y, Harada S, *et al.* Electrodeposition of Zn in Lewis Basic 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bromide-Zinc Bromide Molten Salt with Ethylene Glycol[J]. *Electrochemistry*, 2002, **70**:863-868.
- [8] YANG Peixia, AN Maozhong, SU Caina, *et al.* Electrodeposition Behaviors of Pure Cobalt in Ionic Liquid[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2008, **24**:2032-2036 (in Chinese).
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**:2032-2036.
- [9] WANG Liang, WU Bo, ZHU Fangliang, *et al.* Synthesis Kinetics of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chlorid[J]. *Synth Technol Appl*, 2009, **24**:17-20 (in Chinese).
王亮, 吴波, 朱方亮, 等. 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)的合成反应动力学研究[J]. 合成技术与应用, 2009, **24**:17-20.
- [10] Katayanagi H, Hayashi S, Hamaguchi H, *et al.* Structure of an Ionic Liquid, 1-*N*-Butyl-3-Methylimidazolium Iodide, Studied by Wide-Angle X-Ray Scattering and Raman Spectroscopy[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, **392**:460-464.
- [11] Murase K, Nitta K, Hirato T, *et al.* Electrochemical Behaviour of Copper in Trimethyl-*N*-Hexylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an Ammonium Imide-Type Room Temperature Molten Salt[J]. *J Appl Electrochem*, 2001, **31**:1089-1094.
- [12] Sun G H, Li K X, Sun C G. Electrochemical Performance of Electrochemical Capacitors Using Cu(Ⅱ)-Containing Ionic Liquid as the Electrolyte[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **128**:56-61.
- [13] MA Junde, LI Bing, YAN Lingguang, *et al.* Electrodeposition of Zinc from Zinc Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Molten Salt[J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 2008, **18**(60):1135-1142 (in Chinese).
马军德, 李冰, 颜灵光, 等. ZnCl₂-EMIC 离子液体中电沉积锌[J]. 中国有色金属学报, 2008, **18**(60):1135-1142.
- [14] Su C N, An M Z, Yang P X, *et al.* Electrochemical Behavior of Cobalt from 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**:4888-4893.
- [15] Leong T I, Hsieh Y T, Sun I W. Electrochemistry of Tin in the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Room Temperature Ionic Liquid[J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**:3941-3946.
- [16] Jayakumar M, Venkatesan K A, Srinivsan T G. Electrochemical Behavior of Fission Palladium in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**:7121-7127.

Electrodeposition Behaviors of Copper in Ionic Liquid

GAO Wei, LIU Ruiquan*, MI Hongyu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract The electrodeposition of metallic copper in the solution of ethylene glycol (EG) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC) containing CuCl_2 was studied. The effect of EG on the viscosity and the effect of BMIC on the conductivity are investigated. Cyclic voltammetry was performed to study the electrodeposition of Cu(II) in BMIC- CuCl_2 -EG. The electrodeposition of Cu(II) was affected by the scanning rate, temperature and the content of EG. The reduction of Cu(II) consists of two processes. Both the redox processes of $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ and $\text{Cu(I)}/\text{Cu}$ are irreversible, in which $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ is under the control of diffusion. The diffusion coefficient of $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ is calculated to be $7.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ and the transfer coefficient to be 0.24 at the temperature of 343 K. The metallic copper grains were electrodeposited on the copper film. Based on the scanning electron microscope micrographs, these grains demonstrate the dense location after the electrodeposition for 30 minutes at 343 K. These grains turn into globular morphology after the electrodeposition for 2 h.

Keywords cyclic voltammetry, butyl-methylimidazolium chloride, copper, electrodeposition, ethylene glycol

《应用化学》2014 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2013-03-15; Revised 2013-04-08; Accepted 2013-05-23

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21063013) and University Scientific Research Project of Xinjiang (XJEDU2012105)

Corresponding author: LIU Ruiquan, professor; Tel/Fax: 0991-8582807; E-mail: liu_rq@163.com; Research interests: materials physical chemistry