

文章编号:1674-9669(2022)02-0001-09 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2022.02.001

引文格式:卢精灵,徐存英,栗健茹,等. Ni(II) 离子在两种离子液体中的电化学行为[J]. 有色金属科学与工程, 2022,13(2):1-9.

Ni(II) 离子在两种离子液体中的 电化学行为

卢精灵, 徐存英*, 栗健茹, 向琴琴,
陈晓, 华一新, 张启波, 李艳

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要:在离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑-丙三醇(BMIC-GL)和 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐([BMIM]DCA)中加入 NiCl_2 后,研究了 Ni(II) 离子的电化学行为。循环伏安测试结果表明, Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA- NiCl_2 和 BMIC-GL- NiCl_2 的起始还原电位分别为 -0.55 V 和 -0.65 V,说明 Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA- NiCl_2 中更易被还原。Ni(II) 离子在两种离子液体中的还原均是受扩散控制的准可逆过程。通过计算得出 Ni(II) 离子在 BMIC-GL- NiCl_2 中的扩散系数 ($8.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) 大于其在 [BMIM]DCA- NiCl_2 中的扩散系数 ($2.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)。通过计时电流暂态分析得出,在 BMIC-GL- NiCl_2 和 [BMIM]DCA- NiCl_2 离子液体中,在玻碳电极上电沉积 Ni 的反应分别符合三维瞬时形核机理和三维连续形核机理。

关键词:离子液体; Ni(II) 离子; 电化学行为

中图分类号:TF804.3 **文献标志码:**A

Electrochemical behavior of Ni(II) in different ionic liquids

LU Jingling, XU Cunying*, LI Jianru, XIANG Qinqin, CHEN Xiao,
HUA Yixin, ZHANG Qibo, LI Yan

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The electrochemical behaviors of Ni(II) with the addition of NiCl_2 to a 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-glycerine (BMIC-GL) ionic liquid and a 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([BMIM]DCA) ionic liquid were studied. Voltammetry analysis showed that the reduction potential of Ni(II) in [BMIM]DCA- NiCl_2 ionic liquids was more positive than that in the BMIC-GL- NiCl_2 ionic liquid, indicating that the reduction of Ni(II) in [BMIM]DCA- NiCl_2 was easier. In addition, the reduction reaction of Ni(II) in both ionic liquids was a quasi-reversible process controlled by diffusion, but the diffusion coefficient in BMIC-GL- NiCl_2 was $8.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, which was significantly greater than that in [BMIM]DCA- NiCl_2 ($2.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$). Current-time transient analysis showed that the electrodeposition of nickel on a glassy carbon electrode in BMIC-GL- NiCl_2 ionic liquid followed the three-dimensional instantaneous nucleation mechanism, while that

收稿日期:2021-07-09;修回日期:2021-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51764027)

通信作者:徐存英(1971—),女,博士,教授,主要从事有色金属冶金方向研究。E-mail:xucunying@foxmail.com

in [BMIM]DCA-NiCl₂ conformed to the three-dimensional progressive nucleation mechanism.

Keywords: ionic liquid; Ni(II); electrochemical behavior

电镀镍及其合金广泛应用于金属防护、装饰、磁记录等领域^[1-3]。目前,水溶液电镀镍工艺存在镍阳极钝化、需加入添加剂进行电镀、镍镀层易产生氢脆、具有污染性的电镀废液处理困难等问题^[4-5]。由于环境问题的日趋突出,人类的环境保护意识日益增强,电镀废液导致的环境污染问题已阻碍了电镀镍行业的发展。因此,寻找一种新型绿色环保的电镀镍溶液,对于电镀镍工业的可持续发展具有重要意义^[6]。

离子液体是近三十余年发展起来的一种新型溶剂,具有电化学窗口宽、导电性好、熔点低、使用温度范围大、在电沉积过程中不会产生析氢反应等优异特性,因而成为电沉积金属及合金的理想电解质^[7-10]。离子液体是完全由离子组成的在低温下呈液态的盐类。通常,离子液体的阳离子是体积较大的有机组分,而阴离子是体积较小的无机或有机离子。在使用离子液体进行电镀镍后,镀液再经蒸馏提纯还可循环利用,镀件只需要用水或乙醇清洗,操作简单。目前,研究者对离子液体电沉积镍及镍合金已经做了研究。ZHU等在含 Ni(TFSA)₂ 的疏水性离子液体(BMPTFSA)中研究了 Ni(II)离子的电化学行为,结果表明,室温下 Ni 在 Pt 基体上的电沉积为三维瞬时成核反应,计算出 Ni(II)离子的扩散系数为 $9.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[11]。BERNASCONI 等在氯化胆碱-尿素中在铝基体上电沉积得到耐腐蚀性良好的镍镀层^[12]。LUKACZYNSKA 等研究水含量及电势对氯化胆碱-尿素中电沉积镍的影响,研究结果表明,当水含量大于 4.5%(w/w)或电位负于 -0.9 V 时会促进电解液的分解^[13]。HE 等在 [BMIM]HSO₄ 离子液体中电沉积出致密的纳米 Ni-Fe 合金,XRD 结果表明镀层具有面心立方结构^[14]。JESMANI 等在 EMIM[Br]离子液体中电沉积 Ni-Mo,获得了具有良好电催化性能的 Ni-Mo 镀层,Ni/Mo 的含量比与电流密度相关,增加电流密度可获得无定形镀层^[15]。ZHENG 等研究了 [BMIM][DBP]离子液体中 Ni(II)离子的电化学行为,研究结果说明 Ni(II)离子的扩散是电沉积过程中的速率控制步骤,在该离子液体中 Ni(II)离子扩散系数为 $5.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[16]。XU 等在 BMIC-GL 离子液体中电沉积 Ni-Mg 合金,研究结果表明 Ni 和 Mg 在玻碳电极上的共电沉积受扩散控制,并且遵循三维瞬时形核规律^[17]。以上文献研究表明离子液体可作为电沉积金属镍的理想电解质。但是,目前对于 Ni 在离子液体中电沉积的研究通常只

包含 1 种体系,不同离子液体对于电沉积 Ni 的影响还未见报道。离子液体的种类必然会影响 Ni 的电沉积行为,从而影响沉积层的形貌和结构。因此,为了研究离子液体的组成对电沉积 Ni 的影响,本文比较研究了 Ni(II)离子在 1-丁基-3-甲基咪唑-丙三醇(BMIC-GL)和 1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐([BMIM]DCA)这两种结构组成差异较大的离子液体中的电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验使用的主要试剂:氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIC,99%)、氯化镍(NiCl₂,AR)、乙二醇(EG,AR)、1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐([BMIM]DCA,AR)和丙三醇(GL,AR)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

实验使用的主要仪器和材料:真空干燥箱(DHG-9920B,苏州三清仪器有限公司),智能磁力搅拌器(MS136,上海达姆实业有限公司),超声波清洗器(SL3-120B,上海舍岩仪器有限公司),电化学工作站(CHI760D,上海辰华仪器有限公司)。铂电极(Φ 1 mm)、玻碳电极(Φ 4 mm)和高纯银丝(Φ 1 mm)购自北京仪电科技有限公司。

1.2 电解液的制备

将 BMIC 与 GL 以摩尔比 1:3 混合,在真空干燥箱内 353 K 加热 8 h,得到无色透明的 BMIC-GL 离子液体。然后将 0.05 mol/L NiCl₂ 加入 BMIC-GL 溶液中,并在 353 K 油浴锅中搅拌完全溶解后,即得到 BMIC-GL-NiCl₂ 电解液。将 0.05 mol/L NiCl₂ 加入 [BMIM]DCA 离子液体中,在 353 K 条件下搅拌直至完全溶解,即得到 [BMIM]DCA-NiCl₂ 电解液。

1.3 循环伏安曲线和电流-时间曲线测试

通过 CHI760D 型电化学工作站进行电化学测试。测试温度为 353 K,采用三电极体系,以玻碳电极为工作电极(测试面积 0.125 6 cm²),使用高纯 Ag 丝(纯度为 99.99%)作为参比电极(Ag 丝放在装有电解液玻璃管中,然后用多孔陶瓷在玻璃管底部密封),辅助电极采用铂柱(Φ 1 mm)。

1.4 电沉积实验

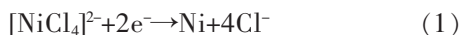
电沉积实验使用 TPR3005T 型直流稳压电源供

电,以 ZNCL-GS 型智能磁力搅拌器为加热搅拌装置。采用两电极体系,电沉积分别以高纯 Cu 片(纯度为 99.99%)和电解镍板(纯度为 99.99%)作为阴极和阳极,阴极与阳极的面积比为 1:2。沉积条件:温度 70 ℃,恒电流 10 mA,时间 2 h,搅拌速度 200 r/min。沉积所得镀层用乙醇清洗,吹干即可。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线分析

温度为 353 K 时,对 Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 和 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体于玻碳电极上的循环伏安行为进行了表征,结果如图 1 所示。从 [BMIM]DCA-NiCl₂ 循环伏安曲线可以看出,以 10 mV/s 扫描速率从 +0.4 V 开始沿负方向扫描,在电位约为 -0.55 V (vs. Ag(I)/Ag,下同)处阴极电流显著增加,在 -0.62 V 处出现一个还原峰 a,扫至 -1.4 V 后沿正方向回扫,在 +0.18 V 处出现一个氧化峰 a₁,分别对应金属镍的沉积和溶解。此外,在向正方向回扫时出现了电流滞环,表明晶体 Ni 的析出需要形核过电位^[18]。在 BMIC-GL-NiCl₂ 中,电位扫至约 -0.65 V 处,阴极沉积电流明显增大,还原峰 b 出现在 -0.80 V,氧化峰 b₁ 出现在 -0.08 V,分别对应于 Ni 的还原与溶解,与 [BMIM]DCA-NiCl₂ 循环伏安曲线相比, Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 中的还原峰值电位负移了约 0.20 V,说明 Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 的还原比在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中困难。在 BMIC-GL-NiCl₂ 氯化物体系中,主要存在 [Bmim]⁺、[Ni(Gl)₃]²⁺ 和 [NiCl₄]²⁻ 等离子。由于 [Bmim]⁺、[Ni(Gl)₃]²⁺ 的还原电位较负,因此电位较正的具有四面体结构的镍基阴离子 [NiCl₄]²⁻ 发生还原反应,如式(1)所示^[19]。在 [BMIM]DCA 离子液体中,主要存在 [Bmim]⁺ 和 DCA⁻ 离子,加入 NiCl₂ 后, Ni(II) 离子与 DCA⁻ 形成 [Ni(DCA₄)]⁻ 配合阴离子进行还原,反应式可见式(2)^[20]。



与 [BMIM]DCA-NiCl₂ 测得的循环伏安曲线类似, BMIC-GL-NiCl₂ 的循环伏安曲线沿正方向回扫时也出现电流滞环,表明在此溶液中 Ni 的沉积也需要形核过电位。此外,相比于 BMIC-GL-NiCl₂ 溶液,虽然 Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 溶液中的起始还原电位更正,但还原峰值电流小,表明 Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中更容易还原,但是速率较慢。

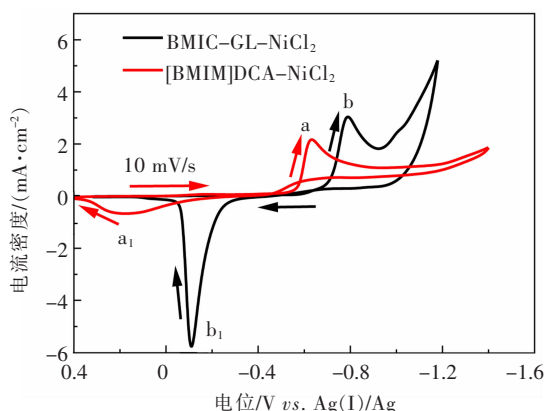


图 1 353 K 玻碳电极上 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry curves recorded on glassy carbon electrodes from BMIC-GL-NiCl₂ ionic liquid and [BMIM]DCA-NiCl₂ ionic liquid at 353 K

温度为 353 K 时,在 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中,在玻碳电极上不同扫速的循环伏安曲线分别如图 2(a) 和图 3(a) 所示,图 2(b) 和图 3(b) 则为还原峰值电流密度与扫速平方根的关系。由图 2(a) 可知,在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中,当扫描速率从 10 mV/s 增加到 100 mV/s 时,在向负电位扫描过程中,还原峰值电流密度逐渐增大,峰值电位向更负的方向移动。这是由于增加扫速,扩散通量随之增大,导致电流密度不断增加。由图 2(a) 可见,在温度为 353 K 的条件下,氧化峰值电位 E_{pc} 与还原峰值电位 E_{pa} 之差的绝对值 $|E_{pc} - E_{pa}|$ 明显大于可逆过程标准值 (34 mV)。这说明在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中 Ni(II) 离子的还原是一个准可逆过程^[21]。由图 3(a) 也可观察到类似的规律,因此 Ni(II) 离子在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中的还原也可认为是准可逆过程。准可逆过程中还原峰值电流与扫速的关系与不可逆过程类似^[22],因此 Ni(II) 离子在两种离子液体中的还原峰值电流 i_p 与扫速的平方根 $v^{1/2}$ 均符合如下关系式(3)^[23]:

$$i_p = 0.495 \, 8nFA C_{\text{Ni(II)}} D_{\text{Ni(II)}}^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

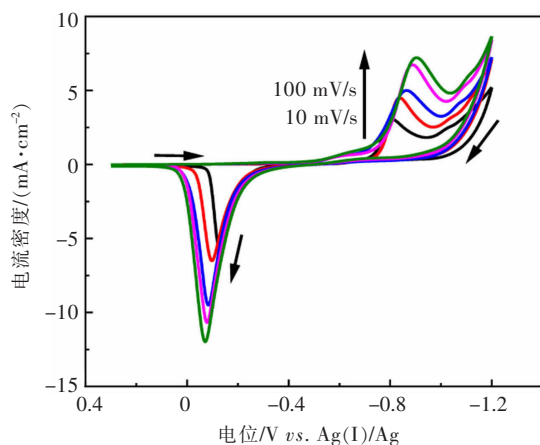
式(3)中: i_p 为峰值电流, A; n 为得失电子数; F 为法拉第常数; A 为玻碳电极面积, $A = 0.125 \, 6 \, \text{cm}^2$; $C_{\text{Ni(II)}}$ 为 Ni(II) 离子浓度, mol/L; D 为扩散系数, cm^2/s ; v 为扫速, mV/s; α 为电荷传递系数; n_α 为速率限制步骤的电子转移数; R 为气体常数, $R = 8.314 \, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K。其中, αn_α 的值可以通过方程(4)求得。

$$|E_{pc} - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_\alpha F} \quad (4)$$

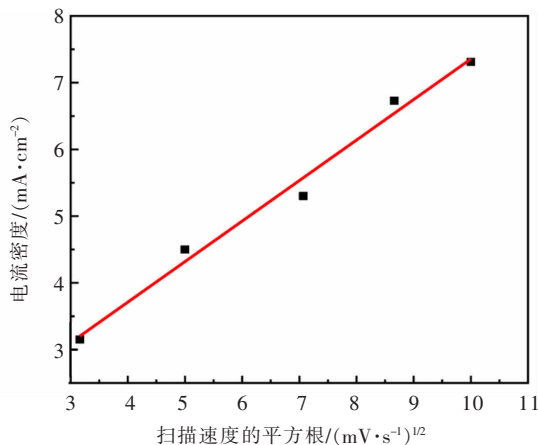
式(4)中: $E_{p/2}$ 为半峰电位。

由式(3)可知,当 Ni 电沉积以扩散步骤为控制步骤时,阴极还原峰值电流密度 j_{pc} 与扫速的平方根 $v^{1/2}$ 之间应该存在线性关系^[24]。由图 2(b)和图 3(b)可见,在所研究的两种离子液体中 j_{pc} 与 $v^{1/2}$ 拟合后呈一条

直线,具有良好的线性关系($R^2=0.99$),因此可以推断 Ni 沉积过程主要是受扩散控制的准可逆过程。在实际操作过程中,铂电极与玻碳电极之间不可避免地存在溶液电阻,从而改变了玻碳电极上的有效电位,导致 j_{pc} 与 $v^{1/2}$ 拟合的直线不经过原点。



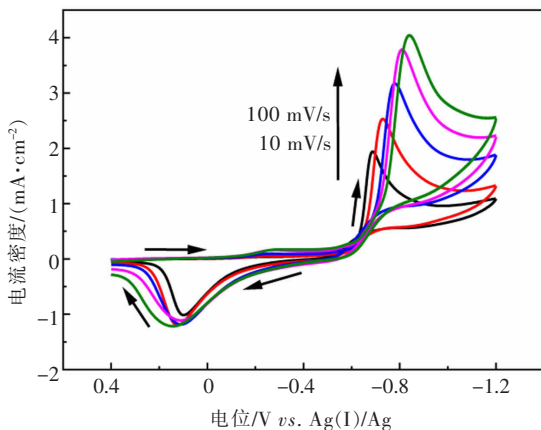
(a) BMIC-GL-NiCl₂ 不同扫速的循环伏安曲线



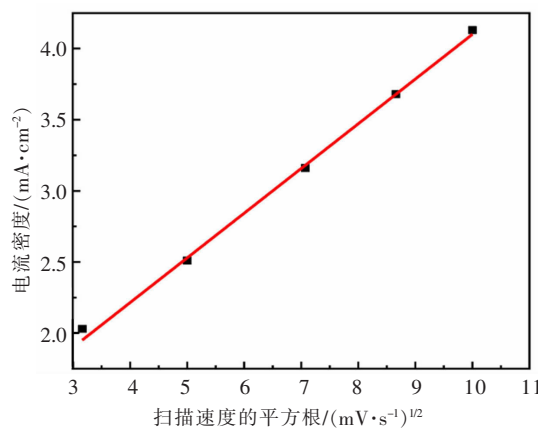
(b) 峰值电流密度与扫速平方根的关系

图 2 在 353 K 下,不同扫速对 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体循环伏安曲线的影响

Fig. 2 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrodes at various scan rates from BMIC-GL-NiCl₂ ionic liquid at 353 K



(a) [BMIM]DCA-NiCl₂ 不同扫速的循环伏安曲线



(b) 峰值电流密度与扫速平方根的关系

图 3 在 353 K 下,不同扫速对[BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体循环伏安曲线的影响

Fig. 3 Cyclic voltammograms of glassy carbon electrodes at various scan rates from [BMIM]DCA-NiCl₂ ionic liquid at 353 K

从图 2 和图 3 中的循环伏安曲线可获得在 BMIC-GL-NiCl₂ 和[BMIM]DCA-NiCl₂ 中不同扫速下的循环伏安曲线参数,包括阴极还原峰值电位 E_{pc} 、阴极还原半峰电位 $E_{p/2}$ 和两者之差的绝对值 $|E_{pc}-E_{p/2}|$,结果分别列于表 1 和表 2。将表 1 和表 2 的数据代入式(3)和式(4),计算可得 BMIC-GL-NiCl₂ 中 Ni(II) 离子的扩散系数 $D_{Ni(II)}=8.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,

[BMIM]DCA-NiCl₂ 中 Ni(II) 离子的扩散系数 $D_{Ni(II)}=2.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。与[BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体相比, Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中的扩散系数较大,这是因为 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体的黏度更小。这与 Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体的还原速率比其在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中快的结论一致。

表 1 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中不同扫速下的
循环伏安曲线参数

Table 1 Electrochemical parameters obtained
from BMIC-GL-NiCl₂ at various scan rates

扫速/(mV·s ⁻¹)	E _{pc} /V	E _{pv2} /V	E _{pc} - E _{pv2} /V
10	-0.811	-0.669	0.144
25	-0.840	-0.669	0.173
50	-0.866	-0.639	0.229
75	-0.889	-0.639	0.252
100	-0.905	-0.664	0.243

表 2 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中不同扫速下的
循环伏安曲线参数

Table 2 Electrochemical parameters obtained
from [BMIM]DCA-NiCl₂ at various scan rates

扫速/(mV·s ⁻¹)	E _{pc} /V	E _{pv2} /V	E _{pc} - E _{pv2} /V
10	-0.687	-0.652	0.035
25	-0.728	-0.681	0.047
50	-0.779	-0.723	0.056
75	-0.809	-0.746	0.064
100	-0.840	-0.767	0.067

2.2 形核机理研究

为了研究玻碳电极上 Ni 在不同离子液体中沉积

初期的形核和生长机理,采用计时电流法测试了 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 体系中不同过电位下的电流时间暂态曲线,如图 4 所示。

由图 4 可见,在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中电流-时间曲线呈典型的受扩散控制的三维异相形核与生长的特征^[25]。在极短的电位阶跃时间内,由于 Ni 在电结晶的初始阶段晶核数量增加和新相的生长导致电流密度迅速增加,然后达到最大值^[26]。随着晶核生长, Ni 电结晶的生长中心消失,然后再生,这个过程不断交替变化进行,导致电流密度在达到最大值后逐渐减小,晶核周围形成扩散区,并向溶液中生长期,然后随着时间延长,电流密度逐渐趋于一个稳定值。

通过 SCHARIFKER 等^[27]提出的 SH 模型可以判断 Ni 的成核类型。式(5)和式(6)分别为瞬时和连续形核的无因次 $(i/i_m)^2-(t/t_m)$ 关系式^[28]。将图 4 所得的实验数据根据 SH 模型进行无因次形式处理。

$$(i/i_m)^2=1.954\ 2\{1-\exp[-1.256\ 4(t/t_m)]\}^2(t/t_m)^{-1}\tag{5}$$
$$(i/i_m)^2=1.225\ 4\{1-\exp[-2.336\ 7(t/t_m)^2]\}^2(t/t_m)^{-1}\tag{6}$$

根据式(5)和式(6)对图 4 数据进行处理得到的 $(i/i_m)^2-(t/t_m)$ 曲线,并与瞬时和连续成核理论曲线进行对比,结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,实验数据与三维瞬时形核理论曲线相吻合,可以推断 Ni(II)离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中的成核类型为瞬时形核。由图 5(b)可知,在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中,实验数据与理论连续形核曲线基本符合,随着 t/t_m 增大,曲线逐渐偏离连续形核曲线,介于连续形核曲线和瞬时形核曲线之间。以上结果表明离子液体的种类会影响金属镍的电结晶方式。

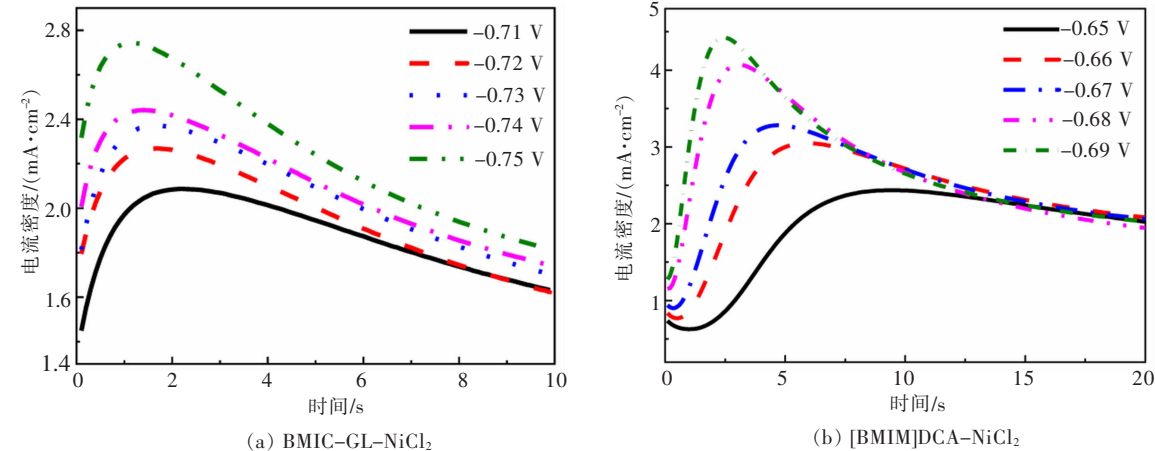


图 4 在 353 K 下, Ni(II)离子在不同离子液体中于玻碳电极上还原的电流-时间暂态曲线

Fig. 4 Current transient curves of Ni(II) ion reduction on glassy carbon electrodes at 353 K from different ionic liquids

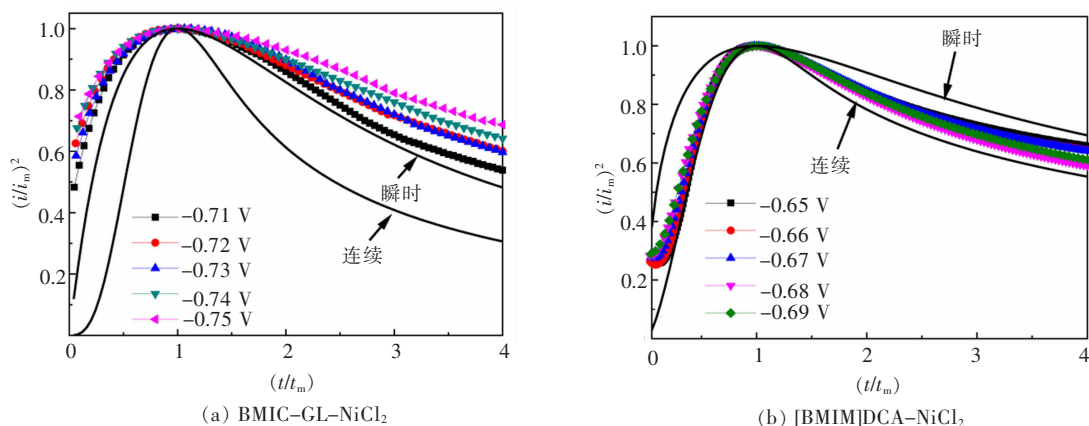


图 5 在不同离子液体中 Ni(II) 电沉积的无量纲 $(i/i_m)^2 - (t/t_m)$ 曲线
Fig. 5 Nondimensional $(i/i_m)^2 - (t/t_m)$ plots for the electrodeposition of Ni(II) ions from different ionic liquids

由图4可见,当电流达到最大值后,所有的暂态电流均缓慢下降,最后几乎汇集到一起,说明镍的电沉积过程受扩散控制,还原过程受扩散的控制,可用 Cottrell 公式进行扩散系数的计算,如式(7)所示^[29]:

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (7)$$

式(7)中: i 为电流强度,A; n 为电子转移数; F 为法拉第常数; C_0 为离子浓度, mol/cm^3 ; A 为研究电极的面积, $A=0.1256 \text{ cm}^2$; D 为扩散系数, cm^2/s ; t 为时间,s。

由式(7)可知,电子转移数目、离子浓度恒定的条件下, $(nFAD^{1/2}C_0)/\pi^{1/2}$ 可以视为一个常数,此时 i 与 $t^{-1/2}$ 呈线性关系。利用图4计时电流曲线中的转折部分将 i 对 $t^{-1/2}$ 作图(图6)。根据 Cottrell 公式,可以近似计算出 Ni(II)离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中的扩散系数为 $2.47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中的扩散系数为 $3.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与式(3)计算得到的扩散系数数值接近,进一步证实 Ni(II)离子在这两种离子液体中的电化学还原过程受扩散控制。

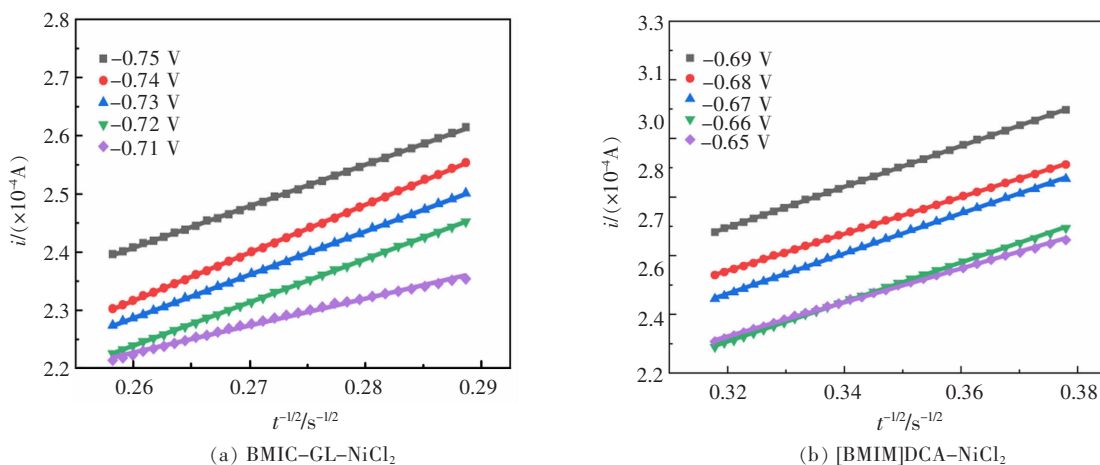


图 6 用计时电流法测得在不同离子液体中 Ni(II) 离子的 $i-t^{-1/2}$ 图

Fig. 6 Plots of $i-t^{-1/2}$ for Ni(II) electroreduction recorded by chronoamperometry from different ionic liquids

2.3 阳极极化

温度为 353 K,扫速为 2 mV/s 时,金属镍电极在 BMIC-GL 和 [BMIM]DCA 离子液体中的阳极极化曲线如图 7 所示,与 [BMIM]DCA 离子液

体相比,得知在 BMIC-GL 离子液体中 Ni 氧化为 Ni(II)离子的峰值氧化电位较负,相应的峰值电流密度增大,这说明 Ni 在 BMIC-GL 中的溶解速率较快。

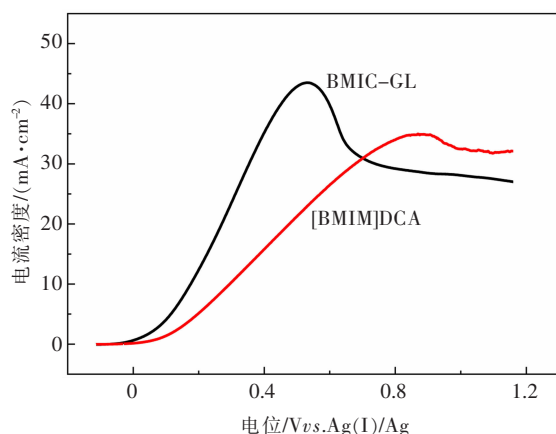
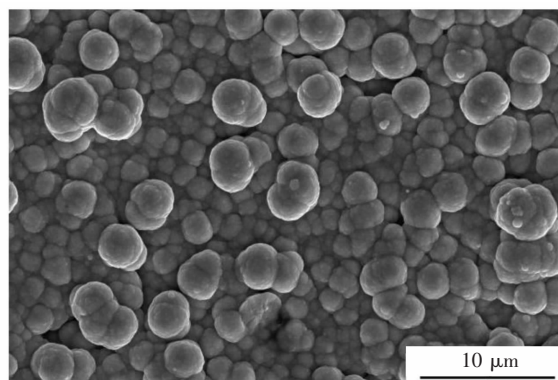


图 7 在 353 K 下,镍电极在 BMIC-GL 和 [BMIM]DCA 中的阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curves of the Ni electrode in SBMIC-GL and [BMIM]DCA at 353 K

2.4 电沉积镍

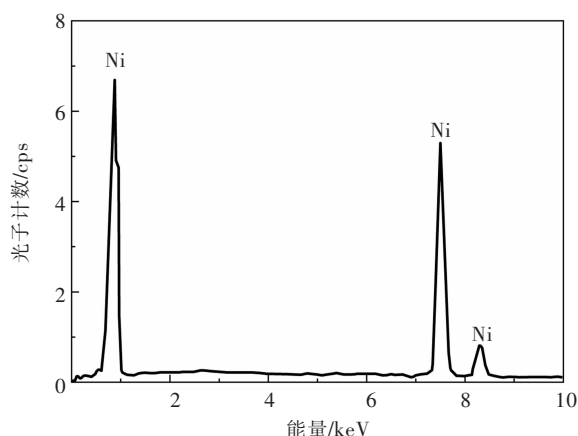
镀层形貌受温度、电解质成分、电流密度等工艺参数的影响。在 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 体系中电沉积受温度的影响一致,均在 70 ℃ 条件下获得最致密均匀的沉积层,但是镍镀层形貌受电流密度的影响略有差别。为了更好地对两种体系中电沉积镍镀层的形貌进行对比,分别在两种体系中以相同条件进行了电沉积镍。选择在两种体系中均可得到镀层质量较好的沉积参数:恒电流 10 mA,温度 70 ℃,搅拌速率 200 r/min,电沉积时间 2 h。在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中所得镍镀层的表面形貌的 SEM 照片如图 8(a)所示,镀层致密均匀地覆盖在基体表面,与基体结合良好,并且镀层表面非常平整。在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中所得镍镀层的表面形貌的 SEM 照片如图 8(b)所示,镀层也较致密,但镀层表面有较大的凸起胞状物产生,与 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中所获得的镍镀层相比,晶粒尺寸更大。在 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中所得镍镀层的 EDX 能谱图分别如图 9(a)和图 9(b)所示,只检测到存在 Ni



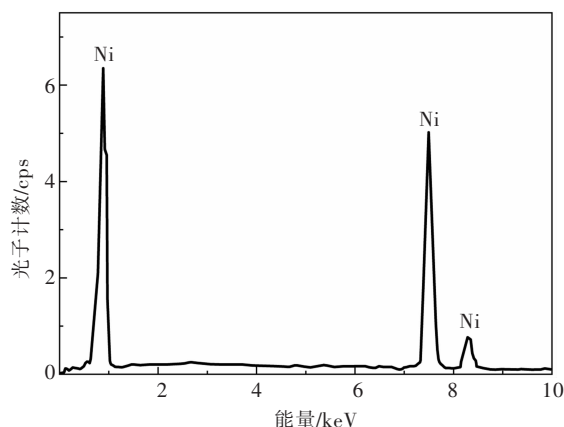
(b) [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体

图 8 在不同离子液体中电沉积镍镀层的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of nickel coating obtained by electrodeposition in different ionic liquids



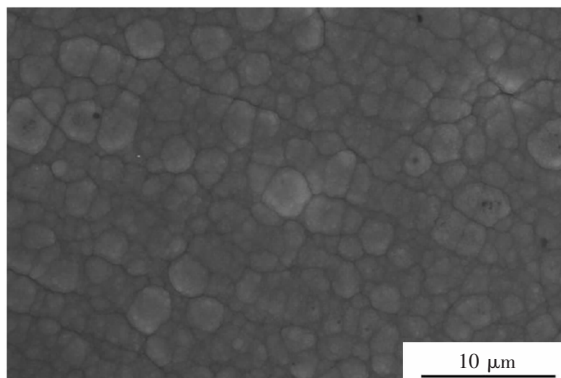
(a) BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体



(b) [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体

图 9 在不同离子液体中电沉积得到镍镀层的 EDS 能谱

Fig. 9 EDS analysis of Ni deposits from different ionic liquids



(a) BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体

元素,由此确定在铜基体上获得的沉积层为金属镍层,不含其他杂质。

实验研究了在 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中镍电沉积的电流效率和电能单耗,可分别由式(8)和式(9)计算。

$$\eta = \frac{m}{q \cdot I \cdot t \cdot N} \times 100\% \quad (8)$$

式(8)中: η 为阴极电流效率; m 为阴极产物的实际质量,g; q 为镍的电化学当量,取值 1.095 g/(A·h); I 为电流强度,A; t 为电解分离时间,h; N 为电解槽的个数,本实验中 $N=1$ 。

$$W = \frac{1000U}{q \cdot \eta} \quad (9)$$

式(9)中: W 为电能单耗,kWh/t; U 为电解过程的平均槽电压,V。

由式(8)和式(9)计算可得,在 BMIC-GL-NiCl₂ 中电沉积 Ni 的电流效率为 85.6%,电能单耗为 6.41 kWh/t;在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中电沉积 Ni 的电流效率为 82.1%,电能单耗为 6.69 kWh/t。在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中镍电沉积的电流效率较小,而电能单耗较大,主要是由于此体系的黏度较大,导致电极的反应需要克服更大的阻力,因此 Ni(II) 离子在电极表面的沉积速率较慢,降低了电流效率,所需要的电能单耗相对较大。

3 结 论

1) 循环伏安分析表明,与 BMIC-GL-NiCl₂ 相比,Ni 在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 电沉积的起始还原电位和还原峰值电位更正,但还原峰值电流较小,表明 Ni 在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中更易沉积,但沉积速率相对较慢。

2) 在 BMIC-GL-NiCl₂ 和 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中形成不同种类的复杂阴离子影响了金属镍的形核方式。计时电流法证明了 Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 离子液体中,在玻碳电极上的电结晶按瞬时成核和受扩散影响生长的机理进行;在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 离子液体中,Ni(II) 离子的沉积经历了成核与生长过程,并且遵从扩散控制下的三维连续形核模型。对比两种电镀体系可知,离子液体的种类会影响金属 Ni 的电化学行为,镀液组成会影响镀层的形核生长,从而影响沉积层的形貌和应用性能。

3) 与 [BMIM]DCA-NiCl₂ 体系相比,在 BMIC-GL-NiCl₂ 中电沉积 Ni 的电流效率较大,电能单耗更小。通过计算得出,Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 中扩散系数为 $8.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,明显大于其在 [BMIM]DCA-NiCl₂ 中的扩散系数 ($2.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$),这也

说明了 Ni(II) 离子在 BMIC-GL-NiCl₂ 中的沉积速率更快。

参考文献:

- [1] ZHANG F, YAO Z, MOLAR O, et al. Nanocrystalline Ni coating prepared by a novel electrodeposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 830: 153785.
- [2] OMAR I M A, ALFAKIH A M, AZIZ M, et al. Part II: Impact of ionic liquids as anticorrosives and additives on Ni-Co alloy electrodeposition: Experimental and DFT study[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(1): 102909.
- [3] WANG S, ZOU X, LU Y, et al. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(33): 15673-15686.
- [4] 郭崇武,陈康.用亚铁离子和钙离子协同沉淀柠檬酸盐镀镍废水中的配位剂[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 225-228.
- [5] LI T, XIAO K, YANG B, et al. Recovery of Ni(II) from real electroplating wastewater using fixed-bed resin adsorption and subsequent electrodeposition [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(6): 1-12.
- [6] 王海兰. 电镀行业典型污染场地调查及重金属镍污染修复技术研究[J]. 资源节约与环保, 2017(8): 132-133.
- [7] SHI T, ZOU X, WANG S, et al. Electrodeposition of Sn-Co-Ni and Sn-Co-Zn alloy coatings on copper substrate in a deep eutectic solvent and their characterization[J]. Int. J. Electrochemical Science, 2020, 15: 7493-7507.
- [8] REN X, LV Q, LIU B, et al. Preparation of gold catalyst by electrodeposition in [BMIm][TfO] ionic liquid electrolyte: an insightful study of theoretical calculations and experiments[J]. Ionics, 2019, 25(3): 1407-1412.
- [9] AMARASEKARA A S. Acidic ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(10): 6133-6183.
- [10] 卜路霞,刘恒悦,金会义,等. 氯化胆碱-丙二酸离子液体电沉积锌-镍合金[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(9): 665-668.
- [11] ZHU Y L, KOZUMA Y, KATAYAMA Y, et al. Electrochemical behavior of Ni (II)/Ni in a hydrophobic amide -type room -temperature ionic liquid[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7502-7506.
- [12] BERNASCONI R, MAGAGNIN L. Electrodeposition of nickel from DES on aluminium for corrosion protection[J]. Surface Engineering, 2017, 33(2): 131-135.
- [13] LUKACZYNSKA M, CEGLIA A, VAN D B K, et al. Influence of water content and applied potential on the electrodeposition of Ni coatings from deep eutectic solvents[J]. Electrochimica Acta, 2019, 319: 690-704.
- [14] HE X, ZHANG C, ZHU Q, et al. Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings based on 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogen sulfate ionic liquid[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2017, 17(2): 1108-1115.
- [15] JESMANI S M, AMINI R, ABDOLLAH-POUR H, et al. Effect of current density on Ni-Mo electrodeposition using EMIM [Br][J].

- Surface Engineering, 2019, 35(12): 1088–1096.
- [16] ZHENG Y, ZHOU X, LUO Y, et al. Electrodeposition of nickel in air-and water-stable 1-butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate ionic liquid[J]. RSC Advances, 2020, 10(28): 16576–16583.
- [17] XU C, ZHAO J, HUA Y, et al. Electrodeposition of Ni–Mg alloys from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/glycerin eutectic-based ionic liquid[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(3): 793–800.
- [18] ZHU Y L, KATAYAMA Y, MIURA T. Effects of coumarin and saccharin on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid[J]. Electrochimica Acta, 2014, 123: 303–308.
- [19] ABBOTT A P, BALLANTYNE A, HARRIS R C, et al. Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(4): 3219–3231.
- [20] ZHANG Q B, YANG C, HUA Y X, et al. Electrochemical preparation of nanostructured lanthanum using lanthanum chloride as a precursor in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(6): 4701–4707.
- [21] 龚凯, 华一新, 徐存英, 等. Betaine·HCl–6EG–nNiSO₄·6H₂O 低共熔离子液体电沉积镍镀层[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2017, 42(5): 1–8.
- [22] 雷震, 徐存英, 华一新, 等. ChCl–urea–ZnO 低共熔溶剂体系的电化学行为[J]. 化工学报, 2017, 68(8): 3301–3309.
- [23] 耿笑, 汝娟坚, 华一新, 等. 低共熔溶剂电化学回收废铅膏可控制备铅粉的研究[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 8–13.
- [24] 黄晶明, 张晓虎, 田亚斌, 等. Nd(III)在 NaF–KF 熔盐钨电极上电化学行为[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 127–133.
- [25] YE M, DING T, HAO Z, et al. Nucleation and growth mechanism of electrodeposited Ni–W alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(6): 1842–1852.
- [26] 田亚斌, 董泉, 叶昌美, 等. NaCl–KCl–MgCl₂ 熔盐 Mg²⁺在钨电极上的电化学还原机理[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2): 13–18.
- [27] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879–889.
- [28] 赵焕, 乔永莲, 董宇, 等. 氯化物三价铬电镀的电化学形核机理[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 1–5.
- [29] FENG Z, WANG L, LI D, et al. Electrodeposition of Ni–Se in a chloride electrolyte: An insight of diffusion and nucleation mechanisms[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 847: 113195.