

BMIMPF₆ 离子液体中铜沉积的电化学行为

孙 杰, 明庭云, 钱慧璇, 张曼珂, 谭 勇

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要 首先通过两步法, 以甲基咪唑、氯代正丁烷和六氟磷酸钾为原料合成了基础液 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (BMIMPF₆), 然后向基础液中加入氯化铜, 研究了铜电沉积的电化学行为. 采用循环伏安测试法研究了二价铜离子在该体系中的氧化还原电化学历程, 并分析了其动力学参数及可逆性. 采用计时电流测试法研究了该体系中铜的形核生长机制. 使用扫描电子显微镜 [SEM (配置能谱仪, EDS)] 及 X 射线衍射仪 (XRD) 对该体系中沉积层的生长形貌及成分进行了分析. 结果表明, 铜在该体系中的氧化还原为非可逆过程, 其中第一还原阶段为可逆过程, 第二阶段的第三步为不可逆过程, 其对应的扩散系数为 $3.743 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 该体系中铜的电结晶机理为受扩散控制的三维瞬时形核生长; 铜沉积层在形核后堆积长大呈花斑状, 形成铜单质沉积层.

关键词 离子液体; 铜; 电沉积; 循环伏安; 形核机制

中图分类号 O646 **文献标志码** A

金属铜因具有优异的导电、导热等性能被广泛应用于印刷电路板等微电子工业^[1]. 目前常用的电沉积铜体系主要包括水相硫酸盐体系、水相焦磷酸盐体系、氰化物体系以及无氰镀铜体系等^[2,3]. 这些电沉积铜体系均能电镀出质量优良的铜及铜合金镀层, 但在使用过程中均存在能源利用率低、工艺控制比较复杂、氰化镀环境压力大、镀层质量较难控制等问题. 因此, 新型的电沉积铜体系及工艺成为研究者的努力方向. 近年来, 离子液体的兴起及其在电沉积方面的应用成为研究热点. 离子液体是由粒径较大的有机阳离子团及粒径相对较小的有机或无机阴离子构成的一类非水有机质^[4-7]. 离子液体在电沉积中的应用首先开展于金属铝, 随后逐渐发展到其它金属、合金等材料^[8]. 在离子液体中进行金属的还原沉积可以有效避免水性体系中能源浪费、工艺控制复杂、沉积层质量较差等不足. 现阶段针对金属铜及其合金在非水有机体系中的电沉积已有大量研究报道, 所用体系主要有乙基甲基咪唑四氟硼酸盐 (EMIMBF₄)^[9]、丁基甲基咪唑四氟硼酸盐 (BMIMBF₄)^[10]、氯化胆碱-尿素 (ChCl-urea)^[11]、丁基甲基咪唑三氟甲磺酸盐 (BMIMOTF)^[12]、四乙胺三氟乙酸盐 (TEATFA)^[13]、丁基甲基咪唑双三氟甲磺酸盐 (BMIMTf₂N)^[14,15] 及溴化丁基甲基咪唑 (BMIMBr)^[16] 等, 人们对不同体系中铜及其合金沉积的电化学行为、结晶机制、电沉积影响因素等进行了深入的研究分析.

本文在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (BMIMPF₆) 体系中溶入氯化铜, 对铜在该体系中的电化学行为、动力学、电结晶行为、结晶形貌及组成进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基咪唑 (纯度 99%)、氯代正丁烷 (纯度 98%) 和六氟磷酸钾 (纯度 99%) 购于上海阿拉丁试剂有限公司; 无水乙醇 (分析纯) 和二水合氯化铜 (分析纯) 购于国药集团化学试剂有限公司; 丙酮 (分析纯) 购于天津富宇精细化工有限公司; 实验用水为去离子水.

CS350 电化学工作站, 武汉科斯特仪器有限公司; S-3400 扫描电子显微镜 (SEM), 上海日立电器

收稿日期: 2017-12-13. 网络出版日期: 2018-06-22.

联系人简介: 孙 杰, 男, 博士, 教授, 主要从事金属电沉积过程的电化学行为机制及先进表面处理技术研究.

E-mail: jiersun2000@126.com

有限公司; D/max-RB X 射线衍射仪(XRD), 北京中西远大科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 样品参照文献[17]方法制备. 首先以摩尔比为 1:1.2 的甲基咪唑和氯代正丁烷为原料制备得到中间产物, 然后由等摩尔比的中间产物和 KPF_6 制备 BMIMPF_6 离子液体基础液. 在空气氛围下, 于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温油浴下将氯化铜溶解到基础液中形成后续实验所用电解质. 在溶解期间, 电解质颜色由绿色变为深蓝色, 最后变为深黄绿色.

1.2.2 测试表征 使用电化学工作站研究铜电沉积的电化学行为和电结晶机理. 实验采用三电极体系, 以玻碳电极(循环伏安测试、计时电流测试)及普通碳钢(电沉积实验)为工作电极, $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 电极为参比电极, 铂电极为辅助电极. 循环伏安测试条件: 温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 电位区间 $-3\sim 3\text{ V}$, 扫描速率 $50\sim 350\text{ mV/s}$. 计时电流测试条件: 温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 5 s , 电位 $-1.50\sim -1.80\text{ V}$, 单电位阶跃, 扫描速率 50 mV/s . 使用扫描电子显微镜对铜沉积层的形貌进行分析, 并使用该测试仪配套的能谱仪(EDS)对其组成进行分析. 使用 X 射线衍射仪对沉积层的物相组成进行分析.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线及反应动力学分析

图 1、表 1 及表 2 分别为含 $0.1\text{ mol/L CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的离子液体电解质在不同扫描速率下的循环伏安测试曲线及相应的电化学参数. 从图 1 可以看出, 在 $\text{BMIMPF}_6\text{-Cu(II)}$ 中循环伏安负扫的过程中曲线存在 2 个大的还原峰区域(a, b), 说明铜离子的还原过程分为两步. 其中, 第一步还原过程(a 区)为二价铜离子向一价亚铜离子的转变, 即 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, 其对应还原电位(E_{pc})为 0.594 V ; 第二步还原过程(b 区)明显比第一步复杂, 存在 3 个还原峰. Rousse 等^[18]研究发现, 金属铜能和二价铜离子发生归中反应, 因此第二步还原过程可能的反应为 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$, $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. 其中, 第三种可能性的 Cu^0 有可能来自于亚铜离子接受电子, 但在瞬间又被中和回归于亚铜态.

分别在 a 区电位和 b 区 3 个电位进行电沉积实验, 结果显示, 只有在 b3 对应电位下沉积能得到紫红色的金属镀层. 据此可以确定铜沉积发生于 b3 峰处, 其对应电位约为 -1.623 V . 在正向扫描时分别在 -0.267 和 0.609 V 处存在 2 个明显氧化峰, 对应反应为 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. 此外, 在 1.077 V 处还存在第 3 个氧化峰, 根据 Bryan 等^[19]的研究结果, 可以确定其对应为水(来源于大气介质和结晶水)的阳极氧化分解.

为了进一步分析体系中的反应动力学, 对循环伏安测试电化学参数进行进一步分析. 研究发现, 离子液体电沉积溶液体系中的电极反应一般分为可逆电极反应和不可逆电极反应^[20]. 对于可逆电极反

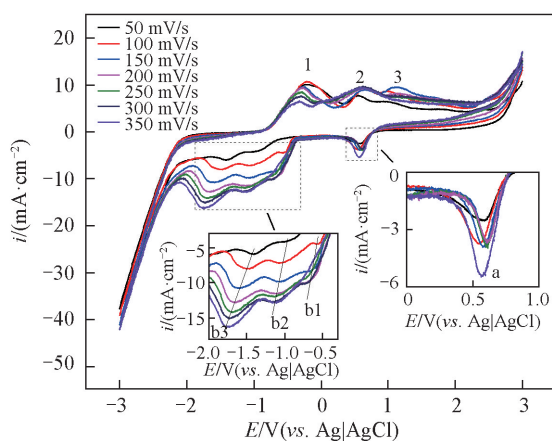


Fig.1 CV curves at different sweep rates in $\text{BMIMPF}_6\text{-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ionic liquids

Table 1 Data of reduction peak of CV curves under different sweep rates

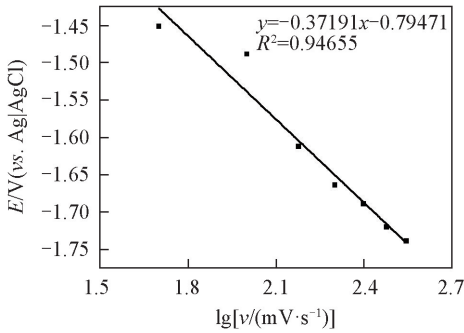
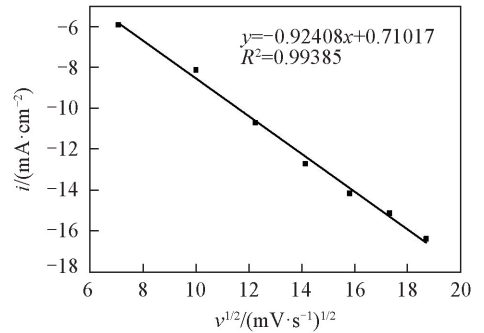
$\nu/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	E_{pc}^a/V	$E_{\text{p}/2}^a/\text{V}$	$i_a/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{pc}}^{\text{b3}}/\text{V}$	$E_{\text{p}/2}^{\text{b3}}/\text{V}$	$i_{\text{b3}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	α_{b3}^*
50	0.587	0.709	-2.517	-1.451	-0.830	-5.906	0.088
100	0.573	0.681	-3.503	-1.488	-0.701	-8.108	0.069
150	0.572	0.694	-3.649	-1.612	-0.530	-10.700	0.050
200	0.609	0.729	-3.734	-1.664	-0.530	-12.710	0.048
250	0.615	0.723	-3.835	-1.689	-0.613	-14.160	0.051
300	0.622	0.735	-3.955	-1.720	-0.624	-15.130	0.050
350	0.583	0.716	-5.580	-1.739	-0.746	-16.380	0.055
Average	0.594	—	—	-1.623	—	—	0.059

* α_{b3} is the electron transfer coefficient of copper ions at the reduction peak numbered as b3 in Fig.1.

Table 2 Data of oxidation peak of CV curves under different sweep rates

$\nu/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	E_{pa}^1/V	$i_1/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pa}^2/V	$i_2/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pa}^3/V	$i_3/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
50	-0.212	10.08	0.548	7.66	1.011	6.42
100	-0.207	10.67	0.637	9.04	1.014	8.77
150	-0.258	9.51	0.636	8.99	1.129	9.47
200	-0.283	8.29	0.641	9.20	1.154	8.13
250	-0.295	8.52	0.628	9.20	—	—
300	-0.302	7.55	0.628	9.58	—	—
350	-0.315	6.39	0.615	9.29	—	—
Average	-0.267	—	0.609	—	1.077	—

应过程,理论上峰电位不随扫描速度的改变而变化^[20],仅会由于欧姆压降(iR 降)的存在发生轻微的变动^[21].由图1及表1可知,在第一步还原过程中,随着扫描速率的增加,还原峰电位 E_{pc}^a 数值基本不变,峰电流逐渐增加.这说明第一步铜离子向亚铜离子的转变为可逆电化学反应过程.此外,如果体系中的反应为可逆反应,则其电流-电位曲线大致为倒钟状且对称性较好^[1].由图1中 CV 曲线在 0~1 V 处还原峰的局部放大图(图1右下插图)可以看出,其曲线形状呈倒钟状且对称性比较好.由此可以判断, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 过程为可逆电极过程.第二步还原反应过程明显异于第一步,随着扫描速率的增加,其还原峰电位不断负移,还原峰曲线呈不规则下行且极不对称.因此可以断定亚铜离子向铜单质的转变属于不可逆电化学反应过程^[1,20].图2为峰 b3 的电位与 $\lg \nu$ 之间的关系图.可以看出,还原峰电位与 $\lg \nu$ 之间呈线性关系,也证明了该阶段为不可逆反应.

**Fig.2** Relationship between E and $\lg \nu$ **Fig.3** Relationship between I and $\nu^{1/2}$

电化学反应的控制步骤一般主要分为电极表面反应控制和扩散传质控制.为了进一步确定亚铜到铜转变的控制步骤,对还原峰电流和扫描速率平方根之间的关系进行了研究,结果如图3所示.可以看出,峰 b3 对应电流与扫描速率平方根之间的关系为一元一次线性回归方程,这说明从亚铜到铜转化的控制步骤属于扩散控制.氧化峰的可逆性与还原峰类似,铜单质向亚铜离子的转化为不可逆反应,亚铜离子向二价铜的转变为可逆过程.总体来说,氧化还原过程既存在可逆电极反应,又具有不可逆反应,因而铜在该体系中的电极反应过程为非可逆过程.

在受扩散控制的不可逆电化学反应体系中,对应的数据之间存在以下关系^[22]:

$$|E_p - E_{\nu/2}| = 1.857RT/(\alpha nF) \quad (1)$$

$$i_p = 0.4985nF^{3/2}cAD^{1/2}\nu^{1/2}(\alpha n/RT)^{1/2} \quad (2)$$

式中: E_p (V)为还原峰电位, $E_{\nu/2}$ (V)为半峰电位, i_p (A/cm²)为还原峰电位对应电流密度, R (8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹)为气体常数, T (K)为开氏温度, n 为转移电子数, F (C/mol)为法拉第常数, c (mol/L)为金属盐浓度, A (cm²)为工作电极的面积, ν (mV/s)为电化学测试时所选扫描速率, α 为电子转移系数, D (cm²/s)为扩散系数.通过循环伏安曲线对应数据可以求得平均电子传递系数 α 为 0.059.假定该过程为严格的不可逆过程且忽略由于电沉积导致的电极表面积的变化,可以算得其扩散系数为 3.743×10^{-6} cm²/s,大于文献[16]报道的扩散系数 6×10^{-7} 和 1.3×10^{-7} cm²/s,这说明 BMIMPF₆体系较文献报道的 BMIMBr 体系更适合铜的电沉积.

2.2 电结晶机理研究

图4为实测的计时电流曲线.可以看出,在施加电压短一段时间后电流迅速增大到一个极值,其后随着时间的延长,电流逐渐下降并在一定时间后趋于恒定.这可以解释为在电压施加的初始阶段,工作电极上铜晶核的形成与生长导致其电流增加,并在短时间内到达极大电流值.在经过一定时间后,由于工作电极上金属铜的产生导致离子液体体系中含铜活性组分浓度下降,因而电流开始呈现下降趋势.在接下来的一段时间里持续降低,直到铜离子由体系向电极表面的扩散速率和电极活性区处发生电极反应的速率相同时,电流开始稳定,并以这个速率进行铜离子向金属铜的还原反应.这说明该体系中铜的还原是受扩散控制的,这也与循环伏安测试所得的结论一致.

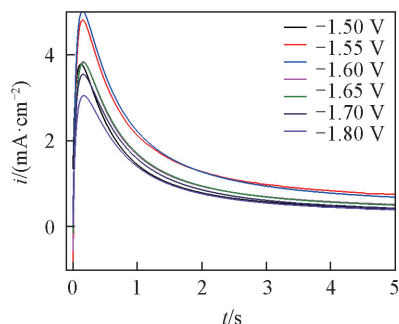


Fig.4 $i-t$ Curves of Cu^{2+} at different potentials

金属的形核生长可以分为二维形核和三维形核两大类,对应的理论函数关系式^[23]分别为

$$\text{二维瞬时成核: } i = (2\pi n F k^2 M N_0 h t / d) \exp(-\pi k^2 M^2 N_0 t^2 / d^2) \quad (3)$$

$$\text{二维连续成核: } i = (\pi n F k^2 M N_0 b h t^2 / d) \exp(-\pi k^3 M^2 N_0 b t^3 / 3 d^2) \quad (4)$$

$$\text{三维瞬时成核: } i = (n F D^{1/2} c / \pi^{1/2} t^{1/2}) [1 - \exp(-N_0 \pi k D t)], k = (8 \pi c M / d)^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{三维连续成核: } i = (n F D^{1/2} c / \pi^{1/2} t^{1/2}) [1 - \exp(-b N_0 \pi k' D t^2 / 2)], k' = 4/3 (8 \pi c M / d)^{1/2} \quad (6)$$

式中, k ($\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 为反应速率常数, r (cm) 为形成的晶粒的半径, N_0 (g/cm^3) 为临界晶粒密度, M 为沉积物的摩尔质量, h (cm) 为晶粒高度, d (g/cm^3) 为沉积物的密度, b 为常数, t (s) 为时间, π 为常数. 由实际电流的函数表达式可知,在二维成核生长过程中,随着时间的延长,电流最终趋近于零,而三维成核生长则趋近于一个不为零的电流值,因而可以判定 BMIMPF₆-CuCl₂·2H₂O 离子液体体系中铜的成核生长方式属于三维成核生长.

三维成核生长又可以具体分为瞬时成核和连续成核,为了进一步确定其具体成核种类,将实验结果与以下2种理论成核模型^[22,24]进行对比:

$$\text{三维瞬时成核: } (i/i_m)^2 = [1.9542/(t/t_m)] \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (7)$$

$$\text{三维连续成核: } (i/i_m)^2 = [1.2254/(t/t_m)] \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (8)$$

图5为无因次处理较的实测曲线和三维成核理论曲线的对比图.可以看到,连续成核理论曲线初始阶段有一段平缓区,该段对应着电压施加时最初活性位点的形成,然后迅速上升,在一定时间后到达极值后又开始缓慢下降;而瞬时成核由线的 $(i/i_m)^2$ 值则是从一开始就出现迅速增长.这是因为整个表面上都形成活性位点,且随着时间推移不出现或者极少出现新的活性位点.其中出现的曲线尖端是由于双电层的存在^[20].最后的平缓下降区则是因为存在如 Cottrell 定律所述的线性扩散区.实验曲线增长部分先后经历了快速增长和随后的缓慢增长,快速增长是由于电极表面在通电瞬间大量形核活性位点的形成,之后的缓慢增长则是由于活性位点产生后的晶核生长所致.通过对比实验曲线与理论曲线可以发现,实验结果更趋近于瞬时成核,这说明 BMIMPF₆-CuCl₂·2H₂O 离子液体体系中铜的形核生长为三维瞬时成核生长.

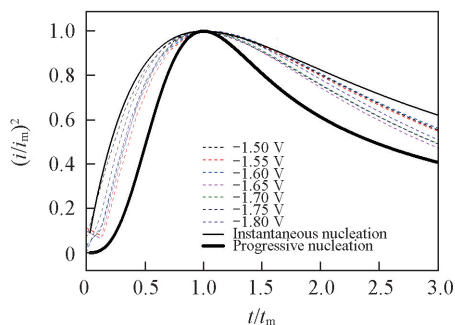


Fig.5 $(i/i_m)^2-t/t_m$ curves

2.3 沉积层形貌及组成分析

图6(A)—(C)分别为电沉积30,60和300s后所得沉积层表面的微观形貌图.可以看出,在沉积时间为30s时,无金属铜层的生长.在沉积时间达到60s时,可以看到部分区域呈花斑状,表明出现

了金属沉积层的少量堆积. 进一步延长沉积时间到 300 s 时, 可以看到花斑状区域进一步增多, 在整个表面上铺展开来. 对沉积时间为 300 s 的表面进行 EDS 扫描, 所得能谱图如图 7 所示. EDS 测试结果表

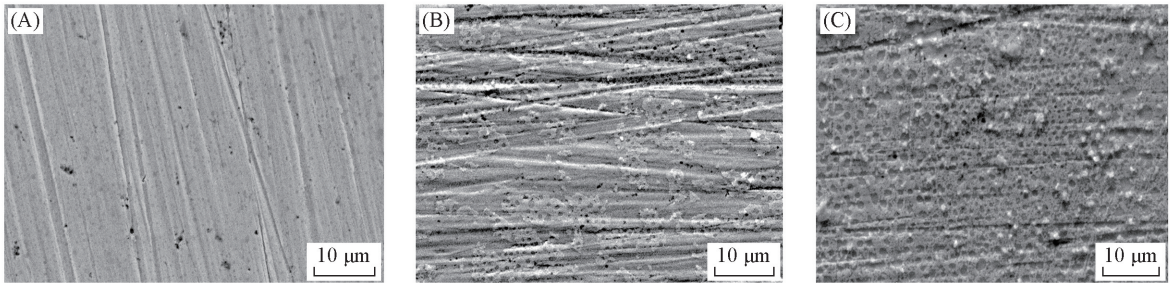


Fig.6 Micro-morphologies of electrodeposition layer during growth process

Electrodeposition time/s: (A) 30; (B) 60; (C) 300.

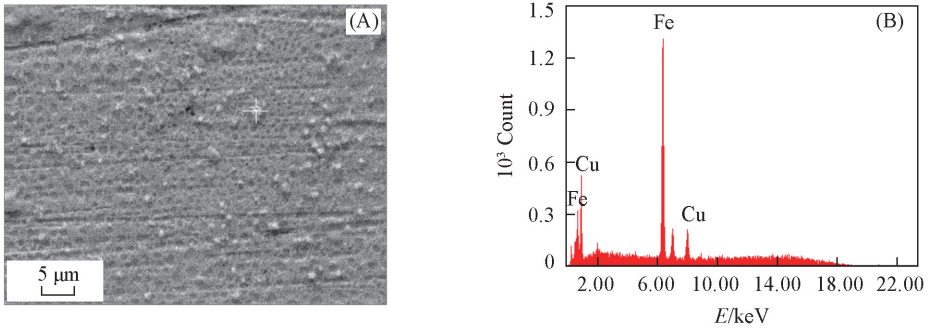


Fig.7 SEM image(A) and EDS spectrum(B) of electrodeposition layer for 300 s

明, 沉积物的组成元素为 Cu 和 Fe.

为了进一步确定该沉积物的物相组成, 对电沉积 1 h 获得的沉积物进行了 XRD 测试, 结果如图 8 所示. 可以看出, 沉积层由金属铜单质和金属铁单质组成. XRD 谱图中出现了金属铁, 可能是因为离子液体电解质导电性较差, 电活性组分扩散较慢, 形成的沉积层较薄, 在 XRD 测试时击穿表面镀层打到基材所致. 根据以上的分析结果, 可以推测体系中所发生的电化学还原反应为由 Cu^{2+} 最终转化为 Cu^0 , 这与循环伏安测试所得结论一致.

综上所述, 80 °C 下, $\text{BMIMPF}_6\text{-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol/L) 中铜的电化学还原过程经历 2 个阶段, 第一阶段为铜离子向亚铜的转化, 第二阶段为离子态铜向 Cu^0 的转化. 第一阶段为可逆过程, 第二阶段为不可逆过程, 总的氧化还原为非可逆过程. 体系中铜的生长形核方式为受扩散控制的三维瞬时形核生长. $\text{BMIMPF}_6\text{-CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mol/L) 电解质体系中得到的沉积层为金属铜单质.

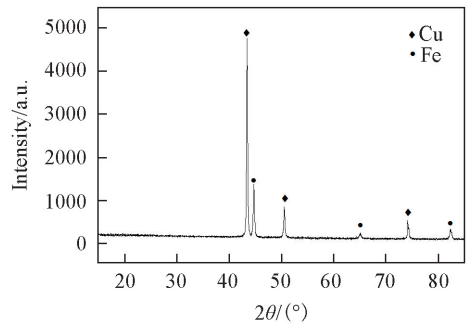


Fig.8 XRD pattern of deposition layer formed after electrodeposition for 1 h

参 考 文 献

- [1] Barrado E., Rodriguez J. A., Hernández P., Cattrillio Y., *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, 768, 89—101
- [2] Wang J., Zhang M., Xu X., Feng J., Wang Y., Zhang M., Han W., Chen Y., Tian G., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2018**, 34(1), 8—12
- [3] Li Y., Zhu L. Q., Li W. P., Liu H. C., Nan H. Y., *J. Mater. Eng.*, **2017**, 45(6), 55—60 (李悦, 朱立群, 李卫平, 刘慧丛, 南海洋. 材料工程, **2017**, 45(6), 55—60)
- [4] Al Sadat W. A., Aecker L. A., *Sci. Adv.*, **2016**, 2, e1600968
- [5] Jean C., Antoine N., Vojtech K., Lyderic B., Alessandro S., *Nat. Mater.*, **2017**, (16), 634—639
- [6] Ao Y., Chen J., Xu M., Peng J., Huang W., Li J., Zhai M., *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 44100

- [7] Shao M. B., Liu G. Y., Zhao J. J., Wang X. Y., Wang J. H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2012**, 28(1), 67—69
- [8] Liu F., Deng Y. D., Han X. P., Hu W. B., Zhong C., *J. Alloy. Compd.*, **2016**, 654(5), 163—170
- [9] Chen P. Y., Sun I. W., *Electrochim. Acta*, **1999**, 45, 441—450
- [10] Yang P. X., Zhao Y. B., Su C. N., Yang K. J., Yan B., An M. Z., *Electrochim. Acta*, **2013**, 88, 203—207
- [11] Shivagan D. D., Dale P. J., Samantilleke A. P., Peter L. M., *Thin Solid Films*, **2007**, 515, 5899—5903
- [12] Ji S. S., Yang P. X., Zhang J. Q., Lian Y., Zhang J., An M. Z., *Mater. Lett.*, **2014**, 133, 14—16
- [13] Saranya D., Velayutham D., Suryanarayanan V., *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, 734, 70—78
- [14] Stefano C., Patrick M., Cinzia C., Christian S. P., *Surf. Coat. Tech.*, **2015**, 264, 23—31
- [15] Fricoteaux P., Rouse C., *J. Electroanal. Chem.*, **2014**, 733, 53—59
- [16] Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M., Pimenova A. M., Ivanov V. K., *Surf. Coat. Tech.*, **2015**, 272, 246—253
- [17] Hasimu Y. S. J., Liu R. Q., Mi H. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(1), 140—145(玉山江·哈斯木, 刘瑞泉, 米红宇. 高等学校化学学报, **2014**, 35(1), 140—145)
- [18] Rouse C., Beaufils S., Fricoteaux P., *Electrochim. Acta*, **2013**, 107, 624—631
- [19] Bryan H. R. S., Christian A. G., Lu X. Y., Zhao C., *Electrochim. Acta*, **2012**, 81, 98—105
- [20] Monk P. M. S., *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*, Translated by Zhu J. J., Luo K., Pan H. C., Chemical Industry Press, Beijing, **2011**, 97—98, 113(朱俊杰, 罗颀, 潘宏程[译]. 电分析化学基础, 北京: 化学工业出版社, **2011**, 97—98, 113)
- [21] Li Q. L., Hu J. B., *Electroanalytical Chemistry*, Beijing Normal University Press, Beijing, **2007**, 177(李启隆, 胡劲波. 电分析化学, 北京: 北京师范大学出版社, **2007**, 177)
- [22] Chu Q. W., Liang J., Hao J. C., *Electrochim. Acta*, **2014**, 115, 499—503
- [23] Yu G. N., *Research on Electroplating of Stainless Steel by Aluminum from Non-aqueous and AAO Template Fabricated by Aluminum Coating*, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, **2011**(鱼光楠. 非水溶液中不锈钢表面镀铝及其 AAO 模板制备研究, 南京: 南京航空航天大学, **2011**)
- [24] Wang S. H., Guo X. W., Yang H. Y., Dai J. C., Zhu R. Y., Gong J., Peng L. M., Ding W. J., *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 288, 530—536

Electrochemical Behavior of Copper Electrodeposition in BMIMPF₆ Ionic Liquid

SUN Jie*, MING Tingyun, QIAN Huixuan, ZHANG Manke, TAN Yong
(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University,
Shenyang 110159, China)

Abstract The ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆) was synthesized by methylimidazol, chlorobutane and potassium hexafluorophosphate through two-step process. Then the electrochemical behavior of copper electrodeposition in BMIMPF₆ IL was studied. The electrochemical oxidation and reduction process of copper ions were analyzed by cyclic voltammetry (CV) method, and the kinetic parameters and reversibility were also discussed. The nucleation and growth mechanism of copper on the substrate were investigated by chronoamperometry test. The micro-morphology and composition of the layer were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersire spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that the redox of copper in the system is an irreversible process. The first stage of reduction is a reversible process and the third step in the second stage is an irreversible process, and the diffusion coefficient of this step is $3.743 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. The electrocrystallization mechanism of copper in this system is three dimensional instantaneous nucleation growth controlled by diffusion. The copper layer is deposited in the form of graniphryic after nucleation.

Keywords Ionic liquid; Copper; Electrodeposition; Cyclic voltammetry; Nucleation mechanism

(Ed.: S, Z, M)