

# 离子液体在电沉积金属和半导体材料中的应用

刘艳升 严 骏 徐春明 胡玉峰\* 张国甫 王海波

(石油大学(北京)重质油国家重点实验室 北京 102249)

**摘 要** 室温离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的一类新型液体。本文较系统地介绍了在离子液体中电沉积常用金属与贵金属、稀有与稀土金属以及半导体金属与材料的研究现状及其对纳米技术发展的促进作用。

**关键词** 离子液体 电沉积 纳米技术

## Application of Ionic Liquids in Electrodeposition of Metals and Semiconductors

Liu Yansheng, Yan Jun, Xu Chunming, Hu Yufeng\*, Zhang Guofu, Wang Haibo

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102249)

**Abstract** Ionic liquids are a series of novel liquids solely composed of organic cations and organic or inorganic anions. In this paper an introduction is presented for the current researches on electrodeposition of normal and noble metals, rare and rare-earth metals, and semiconductor metals and materials from ionic liquids as well as their importance to electrochemical nanotechnology.

**Key words** Ionic Liquids, Electrochemical deposition, Nanotechnology

目前,如何在获得高质量金属的同时消除电沉积液对环境的危害已成为绿色电化学和环保工业亟待解决的问题,而离子液体的出现使之成为可能。这类液体具有许多独特的性质:蒸汽压低至可以忽略不计、无色无臭、不挥发、不易燃、具有较宽的液态温度范围( $-96\sim 400^{\circ}\text{C}$ )和良好的化学稳定性及导电性、易通过简单的物理方法再生并可循环重复使用、易回收、不易造成环境污染等<sup>[1,2]</sup>。

离子液体融合了高温熔盐和水溶液的优点:具有较宽的电化学窗口,在室温下即可得到在高温熔盐中才能电沉积得到的金属和合金<sup>[3]</sup>,但没有高温熔盐那样的强腐蚀性;同时,在离子液体中还可电沉积得到大多数能在水溶液中得到的金属,并且没有副反应,因而得到的金属质量更好。特别是对诸如硅、锗、铝和钛等很难在水溶液中电沉积得到的金属更是如此。离子液体的上述特性及其良好的电导率(通常  $10^{-3}\sim 10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )使之成为电沉积研究中的崭新液体。

### 1 离子液体简介

离子液体是仅由离子组成的一类新型液体。虽然高温熔盐也符合此定义,但文献中通常把熔点低于  $100^{\circ}\text{C}$  的熔盐称作室温离子液体。离子液体大致可分为三类:(1) $\text{AlCl}_3$  分别和氯化丁基

刘艳升 男,41岁,博士,副教授,现从事分离工程及离子液体方面的研究工作。\*联系人, E-mail: huyf3581@sina.com  
国家自然科学基金资助项目(20276037)

2003-10-14 收稿,2004-04-03 接受

吡啶([BP]Cl)、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑([EMIm]Cl)、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIm]Cl)等组成的混合液；(2)由(1)中的阳离子和  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  和  $\text{SbF}_6^-$  等阴离子组成的液体；(3)由(1)中的阳离子和  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  等阴离子组成的体系。

第一类离子液体的路易斯酸性可通过改变有机盐和  $\text{AlCl}_3$  的相对摩尔含量来控制： $\text{AlCl}_3$  过量时呈酸性；有机盐过量时呈碱性；各占 50% 时呈路易斯中性。在电沉积金属过程中，这类液体会出现局部酸碱性的变化。例如，在还原  $\text{AlCl}_3$  时，每生成一个 Al 原子就伴随释放出三个  $\text{Cl}^-$  离子，从而使局部酸性降低。而酸碱性的变化将导致金属离子生成不同的物质(例如  $\text{Ag}^+$  在酸性环境下是裸离子，而在碱性环境下则和  $\text{Cl}^-$  结合)，因此通常需用  $\text{NaCl}$  作缓冲剂。这类液体的电化学窗口范围一般为 2~4V，但由于  $\text{AlCl}_3$  极易吸水因而只能在干燥条件下使用。

第二类离子液体呈路易斯中性，这是由于咪唑类阳离子呈弱酸性，而与之配对的阴离子则呈弱碱性。这类液体的电化学窗口通常高于 4V，但不足之处是其阴离子容易和  $\text{AlCl}_3$  等强路易斯酸性物质发生反应。例如， $\text{PF}_6^-$  遇  $\text{AlCl}_3$  即生成  $\text{PF}_5$  气体和氟铝酸盐，而遇水则发生部分水解并生成一定量的 HF。

第三类离子液体因其阴离子上的氧和氟均有较强的结合力而相对比较稳定，其电化学窗口很容易超过 4V。

## 2 电沉积铝

目前文献中已报道了大量利用基于  $\text{AlCl}_3$  的离子液体电沉积铝的研究工作<sup>[4~6]</sup>，特别是利用循环伏安法、电位阶跃实验和表征手段等方法在不同电极上电沉积铝的研究。结果表明，电沉积铝只能在酸性条件下进行并且此时的产物质量明显优于从有机溶液中电沉积得到的铝。铝在玻碳、钨、铂电极上的电沉积方式是近似可逆的成核生长过程，在铂电极上还有欠电位沉积现象。其中铝呈晶粒状生长，并且晶体结构随电流强度增大而减小。此外，加入干燥的甲苯或苯会增加铝的光亮度，因为这些有机分子能够影响沉积层的结构。 $\text{AlCl}_3$  与甲苯、二甲苯等有机溶剂的互溶性还使清洁基片的制备和在水溶液中一样方便。

最近 Zell 等<sup>[7]</sup>在  $\text{AlCl}_3$ -[BMIm]Cl 中利用原位扫描隧道显微技术研究了在 Au(111)上欠电位和过电位沉积 Al 的现象，他们通过控制电解液组成并采用特殊的电化学工艺得到了粒径只有几纳米的 Al 颗粒。Stafford 等<sup>[8]</sup>也用类似方法研究了铝在 Cu(111)上的电沉积。

尽管基于  $\text{AlCl}_3$  的离子液体目前还不能取代高温熔盐，但这些离子液体在电镀铝和铝合金方面已显示出了明显优势，而纳米晶体铝的获得将会促进防腐保护和纳米技术的发展。

## 3 常用金属与贵金属在离子液体中的电沉积

如前所述，大多数能在水溶液中电沉积得到的金属，同样也能在离子液体中获得。但离子液体的特性使其至少还具备如下两点优势：一是由于其电化学窗口更宽，电沉积过程中副反应很少，因此得到的金属质量更高；二是离子液体的操作温度范围更宽，有利于研究温度变化对电沉积生成动力学的影响，不过至今尚无人对此进行过系统研究。

### 3.1 铜和银

对铜在基于  $\text{AlCl}_3$  的离子液体中的电沉积已有广泛研究<sup>[9,10]</sup>。研究结果表明，铜只能在酸性

条件下得到;  $\text{Cu}^{\text{II}}$  在玻碳和钨电极上经过两步还原反应生成铜。在过电压下得到的是铜与铝的合金<sup>[11]</sup>。在  $\text{Au}(111)$  上有三个欠电位过程, 最后得到两个单分子层的  $\text{Cu}$ , 厚度约为  $1\text{nm}$ <sup>[12]</sup>。Chen 等<sup>[13]</sup>在含  $\text{BF}_4^-$  的离子液体中得到了  $\text{Cu}$ , 其中在多晶铂电极上, 有欠电位现象, 而在多晶钨和玻碳电极上只有过电位现象。

有关电沉积银的研究报道也较多, 银也只能在酸性条件下才能得到。在玻碳和钨电极上为三元成核生长机理<sup>[14]</sup>。在  $\text{Au}(111)$  电极上有欠电位现象<sup>[7]</sup>。最近, Katayama 等<sup>[15]</sup>报道了在含  $\text{AgBF}_4$  的  $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$  中电沉积得到  $\text{Ag}$  的情况。

### 3.2 镍和钴

在水溶液中电沉积镍和钴可以得到磁性纳米结构, 但水溶液中氢键的生成会对结构产生一定影响。然而, 镍和钴在基于  $\text{AlCl}_3$  的酸性离子溶液中的电沉积则无此类影响, 因此对纳米技术的研究十分有益。此外, 这些金属与铝的合金也具有这种结构特性, 因此比它们各自的单质态更加稳定<sup>[16,17]</sup>。

### 3.3 钯和金

钯的电沉积对催化工艺和纳米技术的发展具有特殊的意义。DeLong 等<sup>[18]</sup>从基于  $\text{AlCl}_3$  的碱性离子液体中电沉积得到了钯, 但  $\text{PdCl}_2$  的难溶性和钝化现象使电沉积过程比较复杂。金在基于  $\text{AlCl}_3$  的液体中的电沉积也早有报道<sup>[19]</sup>。

### 3.4 锌和锡

Pitner 等<sup>[20]</sup>利用基于  $\text{AlCl}_3$  的酸性离子液体研究了锌在金、铂、钨和玻碳电极上的电沉积过程, 结果发现在金属电极上有欠电位现象, 而在玻碳电极上只有三元成核过程; 在过电压下得到的是锌和铝的合金。由于锌广泛用于汽车工业中的防腐保护, 锌与铝的合金将为这一应用提供更好的选择。

锡可在基于  $\text{AlCl}_3$  的酸性和碱性离子液体中电沉积得到<sup>[21]</sup>。在金电极上的电沉积过程始于欠电位, 然后得到单分子层的锡, 最后生成锡和金的合金; 而在玻碳电极上则是三元成核过程。

### 3.5 铁

铁可以在基于  $\text{AlCl}_3$  的中性和酸性离子液体中电沉积得到<sup>[22,23]</sup>。在离子液体中没有氢键的形成也没有铁被水氧化的可能, 因此电沉积得到的铁的质量更好。有研究表明可用于电沉积铁的电极很多且电沉积过程可逆, 例如钨、玻碳电极等。在电沉积过程中  $\text{FeCl}_3$  首先还原为  $\text{FeCl}_2$ , 然后进一步还原为  $\text{Fe}$ 。

## 4 稀有与稀土金属在离子液体中的电沉积

工业中碱金属、碱土金属、难熔金属和稀土金属通常通过高温熔盐中电沉积得到。有时利用易溶的碱金属卤化物溶液也可以直接电沉积得到镧、铈等金属, 但所需的操作温度范围较高( $450\sim 1000^\circ\text{C}$  以上), 而且电功率会由于可能出现的局部电子短路而大大降低。因此利用室温离子液体电沉积这类金属意义重大。

### 4.1 钠和锂

钠和锂可以在基于  $\text{AlCl}_3$  的中性含质子的离子液体中利用  $\text{LiCl}$  作缓冲溶剂电沉积得到<sup>[24,25]</sup>。由于质子能使电化学窗口朝负极方向扩大, 因此使电沉积碱性金属成为可能。这两种金属可直

接用于钠、锂蓄电池的阳极材料。

#### 4.2 铌和钽

铌和钽一般从高温熔盐中得到, 它们的金属表面易形成一层很薄的氧化膜, 因此通常被用作金属的防腐外衣。Koura 等<sup>[26]</sup>研究了在离子液体中电沉积铌和钽的过程, 并在  $\text{AlCl}_3$  和氯化铌的混合液中得到了  $\text{AlNb}_x$ , 而且在  $90\sim 140^\circ\text{C}$  范围内得到的产物中 Nb 的含量最高, 达到了 29(wt)%。尽管很难在室温下得到纯态的铌和钽, 但是得到它们与铝的合金也颇有意义。

#### 4.3 钛

钛是一种非常有效的防腐材料且具有轻质结构, 防腐效果比铝好的多。以往只能从高温熔盐中得到高质量的钛, 但目前也在离子液体中进行了电沉积钛的尝试。最近, Mukhopadhyay 等<sup>[27]</sup>在组成为  $[\text{BMIm}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  的离子液体中从高热解石墨电极上成功得到了纳米级的钛金属丝, 这是首次用这种方法得到过渡金属的纳米级金属丝。

#### 4.4 铬

Ali 等<sup>[28]</sup>研究了铬在基于  $\text{AlCl}_3$  的酸性离子液体中的电沉积。其特点是通过控制电沉积参数使产物  $\text{AlCr}_x$  中铬的含量在  $0\sim 94(\text{mol})\%$  之间变化。得到的沉积物耐高温(表面氧化层能经受  $800^\circ\text{C}$  的高温), 因此非常有利于用作外衣材料。

#### 4.5 镧

镧是一种非常重要的防腐材料, 以前只能在高温熔盐中得到, 而且需要非常复杂的工艺条件。最近, Tsuru 等<sup>[29]</sup>报道了镧在基于  $\text{AlCl}_3$  的离子液体中的电沉积。在纯  $\text{AlCl}_3$  液体中得到的是  $\text{AlLa}_x$  的合金, 而只有向  $\text{LaCl}_3$  饱和溶液中加入过量的  $\text{LiCl}$  和少量  $\text{SOCl}_2$  后才能得到单质态 La。这一结果显然意义重大, 因为镧的氧化物具有特殊的催化活性, 通过控制电沉积过程和选择性氧化, 得到的沉积物可用于燃料电池和废气处理工业。

### 5 半导体金属与材料在离子液体中的电沉积

半导体金属除了在光电学上的应用, 量子点还可应用于纳米工业。迄今, 大多数半导体金属的电沉积都是在高真空条件下进行的。尽管能得到高质量的沉积物, 但现有工艺造价高、费用大, 因此迫切需要探索简单、经济的电沉积工艺。Chen 等<sup>[30]</sup>研究表明, 在水溶液中得到的产物质量和在真空条件下的得到的相差无几, 但由于动力学的原因, 这种方法不能直接得到  $\text{CdTe}$  和  $\text{CdSe}$  等合金。目前关于利用离子液体电沉积半导体金属的报道很少, 但这方面的研究将很有意义, 这是因为: 离子液体有较低的蒸汽压, 温度变化的范围可达几百度, 动力学上的障碍可以被克服; 此外, 离子液体较宽的电化学窗口还允许得到在水溶液中不可能得到的  $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$  等合金以及三元混合半导体材料。

#### 5.1 镓

镓可以从基于  $\text{AlCl}_3$  的离子液体中电沉积得到<sup>[31]</sup>。镓的电沉积只能在酸性条件下进行, 在电沉积过程中  $\text{Ga}^{3+}$  首先还原为  $\text{Ga}^+$ , 然后再还原为单质态 Ga。在玻碳电极上, 电沉积过程包含瞬间的三元成核和扩散控制的成核生长。此外, 在氯化 1-乙基-3-甲基咪唑和  $\text{GaCl}_3$  的混合液体中还得到了超细的  $\text{GaAs}$ 。

#### 5.2 镓的砷化物

Wicelinski 等<sup>[32]</sup>在 35~40℃ 下基于  $\text{AlCl}_3$  的酸性离子液体中电沉积得到了 GaAs。Carpenter 等<sup>[33]</sup>在加入  $\text{AsCl}_3$  的  $\text{GaCl}_3$  离子液体中也得到了 GaAs, 但质量并不很好, 不过可以通过热退火工艺改善合金的质量。

### 5.3 铟和锑

Liu 等<sup>[34]</sup>研究了在基于  $\text{AlCl}_3$  的碱性离子液体中电镀铟的过程。过电位电沉积时, 在玻碳、钨和镍的电极上都观察到了连续三元成核现象。Habboush 等<sup>[35]</sup>报道了在  $\text{AlCl}_3$ -[BP]Cl(氯化正丁基吡啶)的液体中铟在玻碳、铂和钨电极上的电沉积。铟只能在酸性条件下得到, 并且电沉积过程不可逆。电沉积 InSb 的工艺和电沉积 GaAs 相似。若向  $\text{InCl}_3$  离子液体中加入  $\text{SbCl}_3$ , 则在 45℃ 左右可直接电沉积得到 InSb<sup>[36,37]</sup>。在超真空条件下得到的 InSb 量子点可用于研究激光的应用。

### 5.4 碲

碲在碱性  $\text{AlCl}_3$  溶液中的电沉积早有报道<sup>[38]</sup>, 在玻碳电极上有三元成核现象。电沉积 CdTe 和 InSb 的工艺相似。最近 Lin 等<sup>[39]</sup>报道了 ZnTe 的电沉积工艺: 在  $\text{ZnCl}_2$  和 [EMIm]Cl 摩尔比为 40/60 的离子液体中, 用丙烯酸酯作助溶剂, 并加入 8-羟基喹啉使 Te 的还原电势向负方向转移, 然后在恒电势下电沉积得到定比组成的 ZnTe。

### 5.5 锗

Endres<sup>[40]</sup>在 [BMIm]Cl 离子液体中电沉积得到了 Ge。向离子液体中加入一定量的、浓度约为 0.1~1 mmol/L 的  $\text{GeI}_4$ , 电化学窗口在 4V 左右, 电极使用退过火的 Au(111)。此外, 他还利用原位 STM 方法得到了大量沉积物生长过程和结构组成方面的信息, 对于纳米技术的研究十分有益。

## 6 结语

本文介绍了在离子液体中电沉积部分金属、合金和半导体材料的研究现状。显然, 大多数研究是在基于  $\text{AlCl}_3$  的液体中进行的。目前的研究焦点是使基于离子液体的有关工艺更加经济、更易操作。可以预料, 很快将出现疏水的、电化学窗口更宽的新型离子液体。总之, 离子液体为电沉积工业、纳米工业和电化学工业的发展提供了新突破点。

### 参考文献

- [1] P Wasserscheid, W Keim. *Angew. Chem.*, 2000, 112(21): 3926~3945.
- [2] T Welton. *Chem. Rev.*, 1999, 99(8): 2071~2084.
- [3] K R Sedden. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, 68(4): 351~356.
- [4] P K Lai, M. Skyllas-Kazacos. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 248(2): 431~440.
- [5] Y Zhao, T J VanderNoot. *Electrochim. Acta.*, 1997, 42(1): 3~13.
- [6] M R Ali, A Nishikata, T Tsuru. *Indian J. Chem. Technol.*, 1999, 6: 317~321.
- [7] C A Zell, F Endres, W Freyland. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1(4): 697~704.
- [8] G R Stafford, V D Jovic, T P Moffat. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1999, 41: 535~548.
- [9] C L Hueesy, L A King, R A Carpio. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126: 1029~1032.
- [10] C Nanjundiah, R A Carpio. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130: 1312~1318.
- [11] B J Tierney, W R Pitner, J A Mitchell. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 3110~3117.
- [12] F Endres, A Schweizer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2(23): 5455~5462.
- [13] P Y Chen, I W Sun. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1998, 11: 55.
- [14] X H Xu, C L Hueesy. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 1295~1301.
- [15] Y Katayama, S Dan, T Miura et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(2): C102~C105.
- [16] J A Mitchell, W R Pitner, C L Hussey et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 3448~3456.

- [17] W R Pitner, C L Hussey, G R Stafford. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 130~139.
- [18] H C DeLong, J S Wilkes, R T Carlin. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 1000~1006.
- [19] X H Xu, C L Hueesy. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1992, 16: 445~456.
- [20] W R Pitner, C L Hueesy. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 3095~3104.
- [21] X H Xu, C L Hussey. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 618~627.
- [22] C Nanjundiah, K Shimizu, R A Osteryoung. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(11): 2474~2480.
- [23] M Lipsztajn, R A Osteryoung. *Inorg. Chem.*, 1985, 24(5): 716~719.
- [24] G E Gray, P A Kohl, J Winnick. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 3636~3643.
- [25] B J Piersma. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1994, 13: 415~418.
- [26] N Koura, T Kato, E Yumoto. *Hyomen Gijutsu*, 1994, 45: 805.
- [27] I Mukhopadhyay, W Freyland. *Langmuir*, 2003, 19(6): 1951~1953.
- [28] M R Ali, A Nishikata, T Tsuru. *Electrochim. Acta*, 1997, 42(15): 2347~2354.
- [29] T Tsuda, Y Ito. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1999, 41: 100~109.
- [30] J H Chen, C C Wan. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 365: 87~95.
- [31] P Y Chen, Y F Lin, I W Sun. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 3290~3294.
- [32] S P Wicelinski, R J Gale. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134: 262~263.
- [33] M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge. *Proc. Electrochem. Soc.* 1987, 7: 591~596.
- [34] J S Y Liu, I W Sun. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 140~144.
- [35] D A Habboush, R A Osteryoung. *Inorg. Chem.*, 1984, 23(12): 1726~1734.
- [36] M K Carpenter, M W Verbrugge. *J. Mater. Res.*, 1994, 9: 2584~2591.
- [37] M K Carpenter, M W Verbrugge. *USP*: 926,103,1993.
- [38] E G S Jeng, I W Sun. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 2369~2373.
- [39] M C Lin, P Y Chen, I W Sun. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(10): C653~C658.
- [40] F Endres. *Chem. Phys. Chem.* 2002, 3: 144~154.