

复合离子液体中恒电流电沉积制备 Ir 层研究

钱建刚, 李 鑫, 栾海静, 李彭瑞, 李海婷

(北京航空航天大学 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191)

摘 要: 对 BMIC+BMIBF₄ 复合离子液体中利用恒电流电沉积的方法在 Mo 基体上制备 Ir 层进行了研究。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对 Ir 层的表面形貌和成分进行了分析。结果表明: 在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中可以电沉积制备平整致密的单质 Ir 层且影响因素较多, 如温度、电流密度、主盐浓度及沉积时间等, 且这些因素可调节的范围比较窄。通过对比各因素间的影响得出, 在此复合体系中恒电流电沉积制备 Ir 层的优化工艺为 IrCl₃ 浓度 50 g/L, 电流密度 1.0 mA/cm², 沉积温度 90 °C, 沉积时间 20 h。

关键词: 复合离子液体; BMIC; BMIBF₄; 电沉积; 铱

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0961-05

许多高温结构材料如 C/C、陶瓷和难熔金属如 Mo、Re、W 等由于熔点高可用作高推重比、高性能发动机的压气机及涡轮部件的基体材料, 但是这些材料在 1500~2000 °C 的超高温氧化环境下易发生高温腐蚀。因此, 这些高温结构材料只能应用在高温惰性环境中。为了在高温氧化环境下还能保持这些结构材料的特性, 必须要在它们表面制备致密的可抗高温氧化的涂层。难熔金属 Ir 具有高熔点、高强度、极好的化学稳定性、低氧渗透率和低蒸气压等一系列的优异性能, 作为抗超高温氧化涂层而备受青睐^[1-4]。如美国研制的 Re 基体 Ir 涂层的发动机已于 2000 年成功地将休斯 601HP 卫星送入远地点轨道^[5]。因此, 研究可抗高温氧化的 Ir 层的制备方法具有重要的意义和应用价值。

目前, 制备 Ir 层的方法主要有化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD)、双辉等离子法 (DGP) 和电沉积等^[6-12], 这些制备方法各有利弊。CVD 法制备 Ir 层的优点是制得的 Ir 层密实、纯度高, 缺点是沉积速度较慢, 并且采用的卤化物先驱体挥发性差, 沉积温度高, 产物对基片和设备腐蚀严重。PVD 法的优点在于可以获得更纯净的 Ir 层, 缺点首先是先驱体分解时会产生大量的 C 影响 Ir 涂层的附着性和抗氧化性, 其次是该技术所需设备投资较大, 只有大批量生产才能显示出其优越性和经济性。DGP 法制备 Ir 层优点在于制备速度较快; 缺点是设备费用昂贵, 实验成本高。电沉积制备 Ir 层目前由水体系和高温熔盐体系两大类。之前本课题组对在三氯化铱水溶液中电沉积 Ir 层进行了研究^[13], 发现

水体系中电沉积窗口比较窄, 阴极容易存在析氢副反应, 获得的 Ir 层致密性较差, 且存在较大的内应力易开裂。电沉积制备 Ir 层的另一类体系是高温熔盐体系^[14, 15], 熔融盐中由于没有水, 其阳极的副反应电位比水溶液中产生氧的电位更正, 其阴极的副反应电位比水溶液中产生氢的电位更负, 因而在熔融盐中电沉积金属时发生的副反应更少, 能够制备出比在水溶液中更加优良的金属或合金涂层。但通常的熔融盐电沉积需要高温及环境气氛控制, 因而生产成本较高, 这些都是向工业化生产转移中亟待解决的问题。

离子液体具有蒸气压低、热稳定性好、电导率高、电化学窗口宽、可通过改变离子种类调节离子液体的溶解性等特点^[16], 其作为电沉积的介质, 既可沉积得到水体系中无法获得的轻金属 (受水体系电化学窗口的限制), 也可在室温下获得在高温熔盐中才能电沉积得到的难熔金属。而且由于副反应少, 获得的金属性能更好, 因此, 离子液体在金属电沉积方面具有广阔的应用前景。目前, 很多金属涂层可以通过在离子液体中电沉积的方法获得^[17-21], 但在离子液体中电沉积制备 Ir 层还未见有文献报道, 原因可能是 IrCl₃ 在一元纯离子液体中的溶解度太小, 很难满足电沉积的要求。因此离子液体中电沉积制备 Ir 层的关键是如何获得具有更高溶解能力的离子液体。前期研究发现, IrCl₃ 在一元离子液体 BMIC 或 BMIBF₄ 中的溶解度都较小, 而将两者复合后, 溶解度有约 80% 的提高。由于复合离子液体在沉积温度下粘度比较大, 为了提高 Ir³⁺ 的扩

收稿日期: 2014-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51071014); 航空科学基金 (2010ZE51055)

作者简介: 钱建刚, 男, 1964 年生, 副教授, 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191, 电话: 010-82339870, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn

散速率，在复合离子液体中加入粘度较小的乙二醇。因此，本工作主要研究在BMIC+BMIBF₄+EG复合体系中利用恒电流电沉积的方法制备Ir层。

1 实验

氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 (BMIC, 纯度大于 99%, 上海成捷化学有限公司), 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (BMIBF₄, 纯度大于 99%, 上海成捷化学有限公司), IrCl₃ (纯度为 99.5%, 陕西开达化工有限责任公司), 乙二醇 (EG, 纯度大于 99.5%), Mo 片 (浸入面积 2 mm×20 mm, 纯度大于 99%)。

电沉积溶液的配制及电沉积过程在充满氩气的真空手套箱内进行。量取BMIC、BMIBF₄和EG共10 mL, 其中 BMIC、BMIBF₄、EG的体积比为1:1:2, 搅拌至其完全互溶, 再加入无水IrCl₃, 充分搅拌配成电沉积溶液。电沉积后待冷却至室温, 从电沉积液中取出试样, 用无水乙醇和去离子水缓慢地将附着在试样表面的离子液体冲洗干净并干燥。在电沉积过程中, 阴极使用Mo片, 阳极采用石墨电极。为了提高基体与Ir层之间的结合力, 在实验之前要对基体表面进行预处理: 先用800#到1500#不等的金相砂纸对Mo片表面进行打磨, 再对Mo片进行超声清洗, 最后在质量分数为5%的NaOH溶液中浸泡5 min以除去表面油脂, 用去离子水洗涤, 烘干备用。用Quanta-250电子扫描显微镜观察Ir层的表面形貌。对沉积层表面成分分析采用PHI5300-X射线光电子能谱仪。

2 结果与讨论

2.1 温度对 Ir 层表面形貌影响

在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中加入 50 g/L 的 IrCl₃ 后, 沉积电流密度 1 mA/cm²、沉积时间 20 h 时, 在不同沉积温度下所得沉积层的形貌如图 1 所示。实验发现, 当沉积温度为 70 °C 时沉积 20 h 后没有能获得 Ir 沉积层, 这可能是由于沉积温度太低, 体系无法提供 Ir³⁺还原所需的活化能。由图 1 可以看出: 在沉积温度为 80、90 和 100 °C 时, 基体表面均能获得 Ir 沉积层; 在 80 °C 时获得的沉积层有部分区域还未连接成片, 沉积层中的颗粒非常细小, 看不到明显的裂纹和孔隙; 90 °C 下获得的沉积层更加均匀致密; 100 °C 下获得的沉积层也比较均匀致密, 但沉积层表面部分区域出现杂质, 这可能是由于沉积温度升高后, 溶液体系的蒸气压增大, 加剧了溶液体系中分压较大的成分 (乙二醇) 的挥发。随着乙二醇含量的减少, 溶液体系的粘度逐渐增大, 离子迁移率下降, 电沉积过程中的浓差极化增大, 因此对沉积层质量产生不利

影响。而且乙二醇的挥发过程很有可能与溶液中其他成分发生化学作用, 形成杂质覆盖于沉积层上。相比较而言, 90 °C 是恒电流电沉积制备 Ir 层较适宜的沉积温度。

2.2 电流密度对 Ir 层表面形貌影响

在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中加入 50 g/L 的 IrCl₃ 后, 沉积温度 90 °C, 沉积时间 20 h 时, 在不同电流密度下所得沉积层的形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出, 当沉积电流密度为 0.8 mA/cm² 时制备的 Ir 层颗粒粒径较小, 在 100 nm 左右, 颗粒之间连接呈鳞片状, 平整性较差; 1.0 mA/cm² 下制备的 Ir 层颗粒粒径与前者相似, 但此条件下颗粒连接成完整的镀层结构, 整个 Ir 层致密均匀, 没有鳞片状结构; 1.2 mA/cm² 下制备的 Ir 层, 部分颗粒之间出现松散的现象; 随着电流密度进一步升高至 1.4 和 1.6 mA/cm² 时, Ir 层颗粒之间堆积更加疏松, 致密性下降, 而且出现了比较明显的孔隙。沉积电流密度的大小是影响 Ir³⁺还原过程快慢的最直接因素。电流密度过低导致 Ir³⁺的还原速度及颗粒生长速度过慢, 颗粒之间尚未连接成整体, 新的一层颗粒便开始沉积, 因而出现鳞片状结构; 沉积电流密度过大则会导致 Ir³⁺的还原速度过快, 沉积层颗粒堆积疏松, 孔隙、裂纹等缺陷增多。

2.3 主盐浓度对 Ir 层表面形貌影响

在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中分别加入不同量的 IrCl₃ 后, 沉积温度 90 °C, 电流密度 1.0 mA/cm²、沉积时间 20 h 后所得沉积层的形貌如图 3 所示。从图

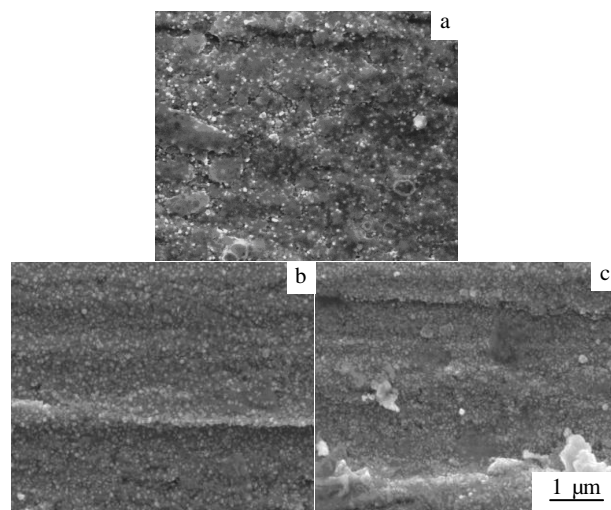


图 1 1.0 mA/cm² 电流密度下 BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ 复合体系中不同沉积温度沉积 20 h 后所得沉积层的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of depositions prepared in BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ composited system for 20 h with the 1.0 mA/cm² current density at different temperatures: (a)

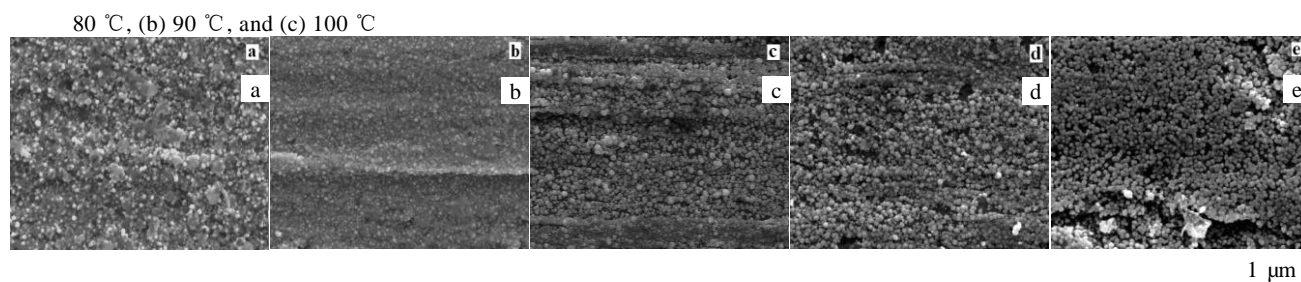


图2 90 °C下 BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃复合体系中不同电流密度沉积 20 h 所得沉积层的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of depositions prepared in BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ composited system at 90 °C for 20 h with different current densities: (a) 0.8 mA/cm², (b) 1.0 mA/cm², (c) 1.2 mA/cm², (d) 1.4 mA/cm², and (e) 1.6 mA/cm²

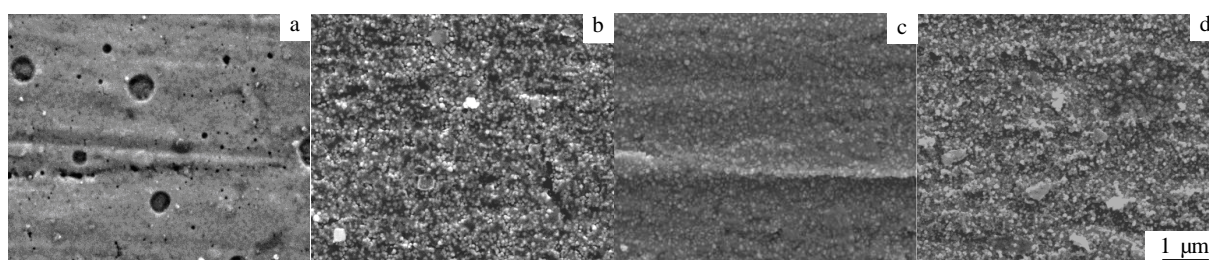


图3 在 90 °C, 1.0 mA/cm² 电流密度下 BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ 复合体系中不同主盐浓度沉积 20 h 所获得沉积层的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of depositions prepared in BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ composited system at 90 °C with the 1.0 mA/cm² current density for 20 h under different concentrations of IrCl₃: (a) 30 g/L, (b) 40 g/L, (c) 50 g/L, and (d) 60 g/L

3 中可以看出, 主盐 IrCl₃ 浓度为 30 g/L 时所制备的沉积层有明显的气孔, 这是由于复合体系中 IrCl₃ 浓度较低时, 体系中所含有的少量水导致的析氢副反应产生了气孔; 当 IrCl₃ 浓度提高到 40、50、60 g/L 时所制备的沉积层均没有出现气孔, 这表明复合体系中 IrCl₃ 的浓度过低会导致阴极上出现析氢反应。采用恒电流电沉积时, 沉积速度主要受电流密度控制, 浓度对沉积速度的影响不明显。浓度主要影响浓差极化的大小^[22], 适当的浓度可以获得更为平整均匀的沉积层。由图 3 中可以看出, 最适合恒电流电沉积的 IrCl₃ 的浓度为 50 g/L。

2.4 沉积时间对 Ir 层表面形貌影响

在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中加入 50 g/L 的 IrCl₃ 后, 沉积温度 90 °C, 沉积电流密度 1 mA/cm² 时不同沉积时间下所得沉积层的形貌如图 4 所示。从图 4 可以看出, 当沉积 5 h 后, 在 Mo 基体表面上生成了一些很小的 Ir 颗粒; 沉积时间 20 h 后, Mo 基体表面上能够获得比较致密的沉积层; 当沉积时间继续延长至 40 h 时, 沉积层的表面上开始出现气孔。一方面可能是随着沉积时间的延长, 体系中 IrCl₃ 浓度下降, 浓差极化增大, 沉积层质量变差; 另一方面, 当

IrCl₃ 浓度降低到一定程度后, 溶液体系中残留的少量

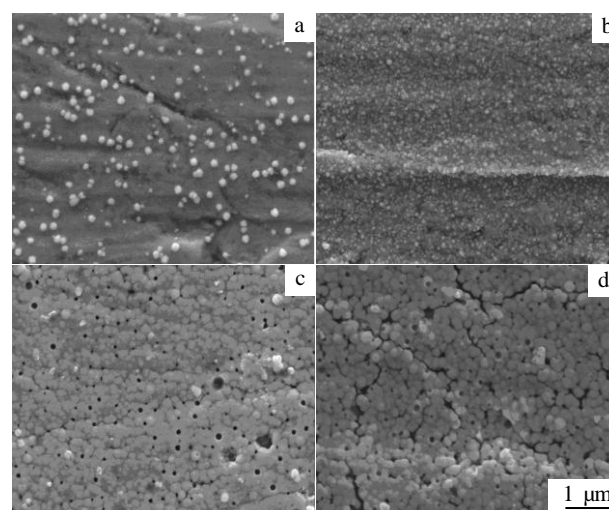


图4 在 90 °C, 电流密度 1.0 mA/cm² 下 BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ 复合体系中电沉积不同时间所获得沉积层的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of depositions prepared in BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ composited system at 90 °C with the 1.0

mA/cm² current density for different hours: (a) 5 h, (b) 20 h, (c) 40 h, and (d) 60 h

水开始发生析氢副反应, 在沉积层表面形成气孔, 从而破坏了沉积层的致密性。当沉积时间进一步延长至 60 h 后, 沉积层表面除出现气孔外, 还出现了裂纹。这一方面是由于沉积时间的增长, 体系中的 IrCl₃ 浓度降低, 析氢副反应更加明显, 沉积层的缺陷也增多; 另一方面, 沉积时间越长, 沉积层越厚, 其内应力也越大, 沉积层越容易出现裂纹。

2.5 沉积层的 XPS 分析

在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中加入 50 g/L 的 IrCl₃ 后, 沉积温度 90 °C, 电流密度 1.0 mA/cm², 沉积 20 h 后所获得的沉积层的 XPS 图谱如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在电子结合能为 60.8 和 63.8 eV 处分别出现了峰, 这说明沉积层是由单质 Ir 组成的。

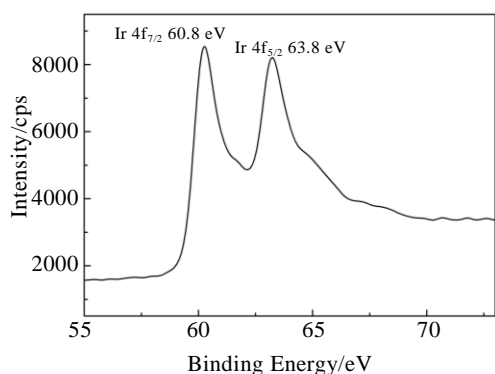


图 5 在 90 °C, 电流密度 1.0 mA/cm² 下 BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ 复合体系中电沉积 20 h 所获得沉积层的 XPS 图谱

Fig.5 XPS pattern of depositions prepared in BMIC+BMIBF₄+EG+IrCl₃ composited system at 90 °C with the 1.0 mA/cm² current density for 20 h

3 结 论

1) 在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中可以获得表面平整且致密的 Ir 层。

2) 影响电沉积 Ir 层的因素较多, 如沉积温度、沉积电流密度、主盐 IrCl₃ 浓度和电沉积时间等, 且电沉积能够获得 Ir 层的工艺窗口较窄。过低的沉积温度得不到 Ir 层, 过高的沉积温度会破坏体系的稳定性, 不利于电沉积; 过低的电流密度将导致 Ir 层不完整, 过高的电流密度获得的 Ir 层较疏松; 过低的主盐浓度获得的 Ir 层有孔隙, 过高的主盐浓度将导致 Ir 层内应力过大、易开裂。

3) 在 BMIC+BMIBF₄+EG 复合体系中恒电流法电

沉积制备 Ir 层的优化工艺为 IrCl₃ 浓度 50 g/L, 电流密度 1.0 mA/cm², 沉积温度 90 °C, 沉积时间 20 h。

参考文献 References

- [1] Maury F, Senocq F. *Surface and Coating Technology*[J], 2003, 163-164: 208
- [2] Mumtaz K, Echigoya J, Enoki H *et al. Journal of Material Science*[J], 1995, 30: 465
- [3] Igumenov I K, Gelfond N V, Galkin P S *et al. Desalination*[J], 2001, 136: 273
- [4] Wu Wangping(吴王平), Chen Zhaofeng(陈照峰), Cong Xiangna(丛湘娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 435
- [5] Zhang Xuhu(张绪虎), Wang Xiang(汪翔), Jia Zhonghua(贾中华) *et al. Aerospace Materials and Technology*(宇航材料工艺)[J], 2005, 5: 11
- [6] Endle J P, Sun Y M, Nguyen N *et al. Thin Solid Films*[J], 2001, 388: 126
- [7] Hu Changyi(胡昌义), Chen Li(陈力). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2007, 28(4): 57
- [8] Bryskin B, Kostylev A, Pokrovsky J. *JOM*[J], 2012, 64(6): 682
- [9] Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T *et al. Journal of Materials Science Letter*[J], 1993, 12: 14
- [10] Du Qijian(杜琪健). *Electroplating and Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2012, 31(1): 34
- [11] Wu W P, Chen Z F, Liu Y. *Plasma Science and Technology*[J], 2012, 14(10): 909
- [12] Wang L B, Chen Z F, Zhang P Z *et al. Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2009, 6(4): 517
- [13] Qian Jiangang(钱建刚), Xiao Shiming(肖世明), Zhao Tian(赵天) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1139
- [14] Qian J G, Zhao T. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2012, 22: 2855
- [15] Zhu L A, Bai S X, Zhang H *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 265: 537
- [16] Li Ruxiong(李汝雄). *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2003, 23 (10): 17
- [17] Jayakumar M, Venkatesan K A, Srinivasan T G *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 6747
- [18] Jin Bingxun(金炳勋), Xie Hongwei(谢宏伟), Gu Huimin(顾惠敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 599
- [19] Ma Ying(马颖), Liu Yongguang(刘永广), Hao Yuan(郝远). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 765

- [20] Giridhar P, Zein El Abedin S *et al.* *J Solid State Electrochemical Society*[J], 2013, 16(6): D251
Electrochem[J], 2012, 16: 3487
- [22] Zhao F Q, Xiao F, Zeng B Z. *Electrochemistry Communications*[J], 2010, 12(1): 168
- [21] Katayama Y, Fukui R, Miura T. *Journal of the*

Preparation of Iridium Layers by Galvanostatic Electrodeposition in Compositing Ionic Liquids

Qian Jiangang, Li Xin, Luan Haijing, Li Pengrui, Li Haiting

(Key Laboratory of Bio-Inspired Smart Interfacial Science and Technology, Ministry of Education, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Iridium layers were electrodeposited on molybdenum substrates by galvanostatic electrodeposition in BMIC+BMIBF₄ compositing ionic liquid. The surface morphologies and compositions of iridium layers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that the concentration of IrCl₃, current density, temperature and duration of electrodeposition all influence the preparation of iridium layers in BMIC+BMIBF₄+EG compositing system, and the technique ranges in which we can get iridium layers are narrow. Through comparing the influence of these factors, the best condition to obtain iridium layers in BMIC+BMIBF₄+EG compositing system is found, i.e. the deposition temperature 90 °C, current density 1.0 mA/cm², the concentration of IrCl₃ 50 g/L and the duration of deposition 20 h.

Key words: compositing ionic liquid; BMIC; BMIBF₄; electrodeposition; iridium

Corresponding author: Qian Jiangang, Associate Professor, School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82339870, E-mail: qianjg@buaa.edu.cn