

2022-05-28

Effect of Chloride Ion on Electrochemical Behavior of Silver Electrodeposition in ChCl-Urea Low Eutectic Solvent

Chong-Bo Zhan

Run-Jia Zhang

Xu Fu

Hai-Jing Sun

Xin Zhou

Bao-Jie Wang

Jie Sun

School of environmental and chemical engineering, Shenyang University of technology, Shenyang 110159, China; jiersun2000@126.com

Recommended Citation

Chong-Bo Zhan, Run-Jia Zhang, Xu Fu, Hai-Jing Sun, Xin Zhou, Bao-Jie Wang, Jie Sun. Effect of Chloride Ion on Electrochemical Behavior of Silver Electrodeposition in ChCl-Urea Low Eutectic Solvent[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(5): 2111151.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211115

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

氯离子对 ChCl-Urea 低共熔溶剂中银电沉积的电化学行为影响

战充波, 张润佳, 付旭, 孙海静, 周欣, 王保杰, 孙杰*

(沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 以氯化胆碱-尿素低共熔溶剂为基础液, 使用循环伏安法、计时电流法、Tafel 极化曲线、Gerisher 交换电流密度法、扫描电子显微镜以及 X 射线衍射等方法研究了电沉积银过程中的电沉积机理、电结晶行为, 以及 NH_4Cl 存在下对配合物、相组成以及镀层微观形貌等的影响。结果表明, ChCl-Urea 体系中氯离子的加入改变了 Ag^+ 的还原电位 (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$), 镀液中 Ag^+ 形成了配合物 $[\text{AgCl}_n]^{1-n}$, 使还原电位发生了负移, 由 -0.85 V 负移至 -0.98 V 。通过拟合 CA 曲线和理论曲线对比发现, Ag(I) 在 ChCl-Urea DES 中的成核方式与氯离子的浓度有关, 低浓度下的成核方式具有三维瞬时成核和三维连续成核的混合成核特征, 高浓度下的成核方式符合三维瞬时成核。镀液中主要放电络离子是 $[\text{AgCl}_2]$ 。电沉积得到的是紧密颗粒球状纯银镀层, 氯离子的加入抑制了枝晶状银镀层的生成。

关键词: 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂; 银电沉积; 添加剂; 络合物; 电化学行为

1 引 言

金属银镀层由于其优良的耐腐蚀性、良好的润滑性、高的导电性、优良的装饰性、高催化性、对环境的高敏感性以及优良的耐菌性等, 在微电子行业、催化剂领域、传感器领域以及制备磁阻材料领域等得到了广泛的应用^[1-3]。

目前, 银镀层的制备通常的方法是使用氰化物电镀的方式来进行。但是氰化物的使用在工业生产中也存在着严重的问题, 比如氰化物有剧毒性, 对环境极度不友好、危害身体健康等问题^[4,5]。因此寻找可替代氰化镀液来进行金属银的电沉积是目前非常紧迫的问题。近年来, 离子液体(ionic liquids, ILs) 由于具有独特的物理性能(低熔点、低蒸气压、高极性范围、高热稳定性、可回收性等)以及较低的毒性, 被认为可代替氰化镀液的一种特殊液体^[6-8]。

氯化胆碱-尿素低共熔溶剂(choline chloride-

urea deep eutectic solvents, ChCl-Urea DESs) 由其具有价格相对低廉、低毒、可生物降解、环保、易于大规模制备等优点, 得到了广泛的持续关注。与传统的 ILs 相比, 由 ChCl 形成的低共熔溶剂具有价格低廉、易贮存、易制取(通过简单混合两组分)、可生物降解且具有生物相容性等优点^[9-12]。

ChCl-Urea 体系中进行电沉积银的研究中, Abbott 等人^[13]首次在 ChCl-Urea 体系中在铂上沉积银。Quentin Rayée 等人^[14]在 ChCl-Urea 体系中, 首次提出银在金上发生欠电位沉积, 使用循环伏安法研究银的欠电位沉积相对应的表面过程。P. Sebastián 等人^[15]在 ChCl-Urea 体系中采用循环伏安法和计时电流法比较了水溶液和低共熔溶剂中银镀层的成核和生长。Hasan F Alesary^[16]等人研究了氯化胆碱-乙二醇体系中添加剂 NaBr 对银电沉积的影响。研究表明, NaBr 使 Ag 的氧化还原峰明显降低, 银镀层的表面粗糙度降低, 电流效

Cite as: Zhan C B, Zhang R J, Fu X, Sun H J, Zhou X, Wang B J, Sun J. Effect of chloride ion on electrochemical behavior of silver electrodeposition in ChCl-Urea low eutectic solvent. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2111151.

率提高。

目前,在离子液体体系中金属电沉积的研究发展比较迅速,在 ChCl-Urea 低共熔离子液体体系中进行银的电沉积值得引起关注^[7]。在电沉积中,添加剂对形成性能良好的镀层往往起着关键的作用。本文以 ChCl-Urea 低共熔溶剂为基础液,进行了银镀层的电化学性能及镀层制备研究,采用电化学方法,深入研究氯离子对银电沉积过程中的电化学行为的影响。对得到的银镀层的相组成及微观形貌也进行了研究。

2 实验

2.1 试剂与仪器

氯化胆碱(ChCl,分析纯)、无水乙醇(C_2H_5OH ,分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司;尿素(Urea,分析纯)购于天津市大茂化学试剂厂;硝酸银($AgNO_3$,纯度 99.8%)购于天津市风船化学试剂科技有限公司;氯化铵(NH_4Cl ,分析纯)购于天津市瑞金特化学品有限公司。

CS350 电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司); D/max-RB X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD),北京中西远大科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,蔡司 Sigma 30),卡尔蔡司管理有限公司。

2.2 电沉积银镀液和基底样品的制备

首先将 ChCl 和 Urea 放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h,然后称取摩尔比为 1:2 的 ChCl 和 Urea 置于烧杯中混合均匀,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 油浴锅中磁力搅拌 ($500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)2 h,即得到 ChCl-Urea DESs,将浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 加入到 ChCl-Urea DESs 中,继续搅拌至澄清透明,即得到 ChCl-Urea- $AgNO_3$ DESs。

将 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的黄铜片作为沉积银基底,使用前分别用 240#、400#、1200#、2000# 砂纸进行打磨抛光处理。在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 的氢氧化钠($50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、磷酸钠($10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和碳酸钠($50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的混合液中浸泡 30 min,以除去表面油污。去离子水清洗后,室温下放入稀盐酸($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)和稀硫酸($400\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、硝酸($80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的混合液中活化 30 s。然后在室温下超声波清洗 10 min,最后用去离子水清洗后得到待用试样。

2.3 测试表征

使用电化学工作站研究银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)及黄铜片(电沉积实验、Tafel 曲线)为工作电极, $Ag|AgCl$ 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 $50\text{ }^\circ\text{C}$,电位区间 $-1.5\text{ V}\sim 1.5\text{ V}$,扫描速率 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计时电流测试条件:温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,时间 5 s,电位 $-0.90\text{ V}\sim -0.96\text{ V}$,单电位阶跃,扫描速率 $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。Tafel 曲线测试条件:温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,电位区间 $-0.5\text{ V}\sim 0.5\text{ V}$,扫描速度 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。恒电位沉积条件:温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,沉积电位 -0.9 V ,沉积时间 30 min。使用扫描电子显微镜对银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($Cu\text{ K}\alpha$ 靶, $\gamma = 0.15406\text{ nm}$,北京中西远大科技有限公司)测试电流为 100 mA ,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 Ag 循环伏安行为分析

图 1 为不同 NH_4Cl 浓度镀液的循环伏安曲线。由曲线(a)可以看出 -0.85 V 出现了阴极还原的峰值电位, 0.223 V 处出现阳极氧化的峰值电位。从曲线(b)、(c)、(d)可以看到还原反应峰值电位负移,分别为 -0.87 V 、 -0.91 V 、 -0.98 V 。足量的 Cl^- 能与 Ag^+ 形成稳定 $[AgCl_n]^{n-1}$ 配合物。为设法大幅度降低 Ag^+ 的电极反应速率,选用 NH_4Cl 作为配位剂。按照配合物的“软硬酸碱理论”, Ag^+ 属于“软酸”,因它的电子云较易变形,它容易与“软碱”

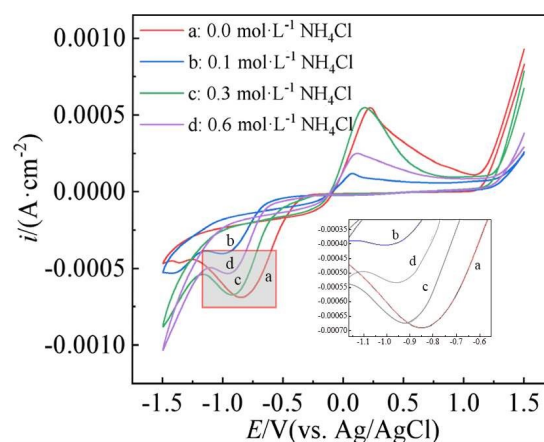


图 1 不同 NH_4Cl 浓度镀液的循环伏安曲线。(网络版彩图)
Figure 1 Cyclic voltammograms of plating solutions with different NH_4Cl concentrations. (color on line)

表 1 常见 Ag⁺ 及其配合物的标准电极电位^[18]

Table 1 Standard electrode potentials of common Ag⁺ and its complexes^[18]

Silver complex	[Ag] ⁺	[Ag(SO ₃) ₂] ³⁻	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
Standard electrode potential (E ⁰ /V)	0.8	0.43	0.37	0.01	-0.31

表 2 AgL_n 配合物的稳定常数^[18]

Table 2 Stability constants of AgL_n complexes^[18]

Cl ⁻ ligand	AgL	AgL ₂	AgL ₃	AgL ₄
Stability constant (lgβ)	3.4	5.3	5.48	5.4

Cl⁻ 离子形成稳定的配合物。溶液中 NH₄⁺ 的浓度较高，但反应 2NH₄⁺ + 2e⁻ → 2NH₃ + H₂↑ 难发生，镀液中游离的 NH₃ 含量很少。故只考虑一种配体 Cl⁻ 的存在。相比于 Ag⁺ 的标准电极电位，当 Ag⁺ 与各种配体形成配合物时，它们的标准电极电位均向负移动，配合物越稳定，E⁰ 值越负。表 1 为常见 Ag⁺ 配合物的标准电极电位。

随着 NH₄Cl 浓度的增加，Cl⁻ 争夺 Ag⁺ 的能力增强，逐渐形成具有高稳定常数的配合物，表 2 为 AgL_n 配合物的稳定常数。同时标准电极电位负移，还原电位也出现负移的情况，大幅度降低 Ag⁺ 的电极反应速率。

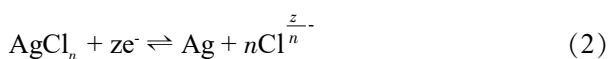
3.2 Tafel 曲线测量与放电络离子的确定

图 2 是以 Ag⁺ 离子为中心金属离子，以 Cl⁻ 离子为络合剂，不同浓度条件下镀液的 Tafel 曲线。选取阴极极化曲线的直线区，根据阴极极化的 Tafel 公式：

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i \quad (1)$$

得到交换电流密度 *i*₀ 和阴极曲线斜率 B_c (结果见表 3)。

考虑镀液在一定条件下只形成一种稳定的配离子 [AgCl_n]¹⁻ⁿ，而且电极上只有 [AgCl_n]¹⁻ⁿ 放电，则有：



在电极电位 *E* 时阴极还原电流密度 *i*_c 和阳极氧化电流密度 *i*_a 分别为：

$$i_c = zFk_c [\text{AgCl}_n] \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} E\right) (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (3)$$

$$i_a = zFk_a [\text{AgCl}_n] \exp\left(-\frac{\beta zF}{RT} E\right) (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (4)$$

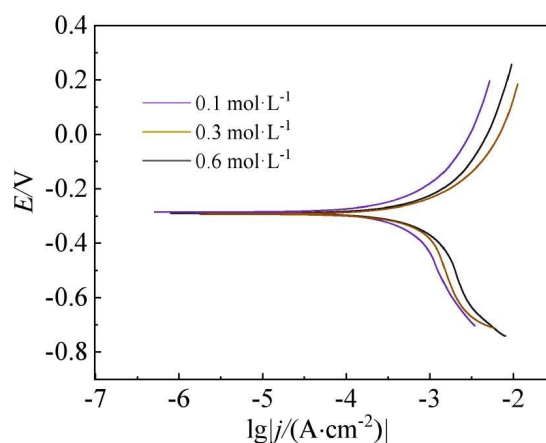


图 2 不同 NH₄Cl 浓度镀液的动电位极化曲线。(网络版彩图)

Figure 2 Potentiodynamic polarization curves of plating solutions with different NH₄Cl concentrations. (color on line)

在平衡态时：

$$i_c = i_a = i_0 \quad (5)$$

故：

$$i_0 = zFk [ML_N]^\alpha [M]^\beta [L]^\beta (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (6)$$

β 、 α 分别为阳极和阴极反应的传递系数。在平衡电位 *E*_k 时，若 [Ag⁺] 和 [AgCl_n]¹⁻ⁿ 维持不变，则^[19]：

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg [\text{Cl}^-]_{E_k, [\text{Ag}^+], [\text{AgCl}_n]}} = \beta_n = n(1-\alpha) \quad (7)$$

利用式 (6) 可以从实验数据求出 *n* 值。由表 3 的数据作 Cl⁻ 浓度和 *i*₀ 的双对数直线 (图 3)。通过线性拟合得到图 3 中直线的线性方程为 $\lg i_0 = -2.58223 - 0.40791 \lg c$ ，相关系数 *r*_A = 0.95889。利用阴极极化曲线斜率 (表 3 中 B_c) 得 *n* 值等于 1.82、2.09、1.92 取整数 *n* 值等于 2，因此镀液中存在的主要放电络离子为 [AgCl₂]⁻。

表 3 不同 NH₄Cl 浓度极化曲线拟合数据

Table 3 Polarization curve fitting data for different NH₄Cl concentrations

NH ₄ Cl (mol·L ⁻¹)	lg <i>i</i> ₀ (A·cm ⁻²)	B _c (V)
0.1	-2.189	0.776
0.3	-2.331	0.807
0.6	-2.515	0.788

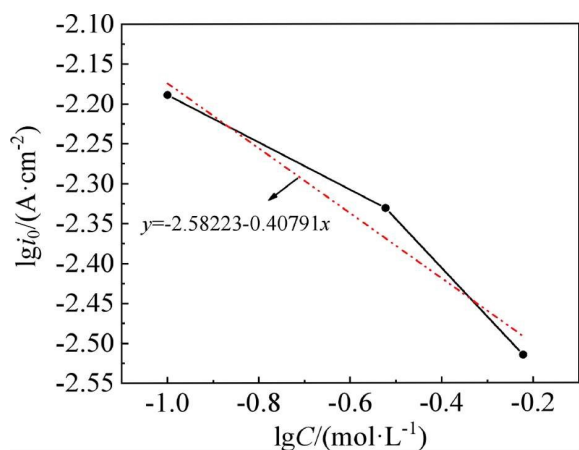


图 3 Cl⁻ 浓度对交换电流密度的影响。(网络版彩图)

Figure 3 Effect of Cl⁻ concentration on exchange current density. (color on line)

3.3 Ag 的电结晶机理研究

图 4(A)、(B)、(C)是 ChCl-Urea-0.2 mol·L⁻¹ AgNO₃ 体系中不同 NH₄Cl 浓度的计时电流曲线。从曲线可以看到,随着 NH₄Cl 浓度的增加计时电流曲线变化趋势均相似。曲线均呈现出先升高后降低的趋势。初始阶段,由于金属银的形核和生长,导致电流密度达到峰值,随后由于扩散控制生长而导致电流密度发生衰减。

金属离子在溶液中电结晶的三维成核和生长理论模型可分为瞬时成核和连续成核^[20]。其中,瞬时成核为晶核快速、大量、均匀地在基体表面形成,成核点的数量与时间几乎无关,金属原子在各个晶核位点上生长;连续成核则是成核位点的数量随时间的增加而逐渐增多,金属原子的生长位置只能伴随时间变化而从旧位点到新位点。根据 SH 模型分别按照式(8)和(9)分别对不同 NH₄Cl 浓度条件下的计时电流曲线进行无因次处理^[21],结果如图 4(A1)、(B1)、(C1)所示。

三维瞬时成核:

$$i^2/t_m^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1}\{1-\exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (8)$$

三维连续成核:

$$i^2/t_m^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1}\{1-\exp[-1.2564(t/t_m)^2]\}^2 \quad (9)$$

从图 4(A1)、(B1)曲线中可以看出,在 ChCl-Urea-AgNO₃ 低共熔溶剂体系中加入 0.1 mol·L⁻¹ NH₄Cl 和 0.3 mol·L⁻¹ NH₄Cl 时的计时电流曲线经过无因次处理后既不符合三维瞬时成核也不符合三维连续成核,是一种具有两种成核方式特征的混合成核方式。

随着低共熔溶剂体系中 NH₄Cl 的含量增加到 0.6 mol·L⁻¹ 时无因次处理曲线(如图 4(C1)所示)。当 t/t_m 小于 1 时,Ag 在玻碳电极上的 $(I/I_m)^2-(t/t_m)$ 曲线与三维瞬时成核理论模型曲线基本重合,说明在电流密度达到最大值之前 Ag⁺ 的形核过程完全遵从于三维瞬时成核形式; t/t_m 大于 1 时,Ag⁺ 在玻碳电极上的 $(I/I_m)^2-(t/t_m)$ 曲线先完全遵从于三维瞬时成核形式,随后逐渐偏离三维瞬时成核理论模型曲线,但也是最接近三维瞬时成核形式,可以确定此时银配离子的成核方式是以三维瞬时成核占据主导地位。动力学机制的改变与体系中金属配合物的形态有着一定的关系。不同浓度 NH₄Cl 的引入改变了 Ag⁺ 配合物形态,使得还原电位发生偏移,形核方式也随之改变。

3.4 微观形貌分析

图 5 为不同浓度 NH₄Cl 下获得的银镀层形貌图。图中可以看到,在没有 NH₄Cl 存在时银镀层的微观形貌为枝晶状,随着 NH₄Cl 浓度升高得到的镀层球状银颗粒更紧密。之所以出现这种现象是由于较高浓度的 Cl⁻ 延迟了枝晶的出现。P. Sebastián 等人^[22]在研究低共熔溶剂中电沉积铜过程中也发现了这一点。此外,由于过量的氯化物会与 Ag⁺ 形成配合物会对镀层微观形貌产生影响,这与 E. Barrado^[23]等人对铜在咪唑氯盐离子液体中的电化学行为研究中得到了相同的结果。

3.5 相组成分析

图 6 是不同浓度的 NH₄Cl 条件下恒电位沉积所得银镀层的 XRD 谱图,从图中可以看到,镀层由纯银组成,还有微量的 Ag₂O。微量的 Ag₂O 存在是由于溶液中的微量水与银发生的化学反应。Li 等人^[24]在 ChCl-Urea 体系中也发现水参与了银的

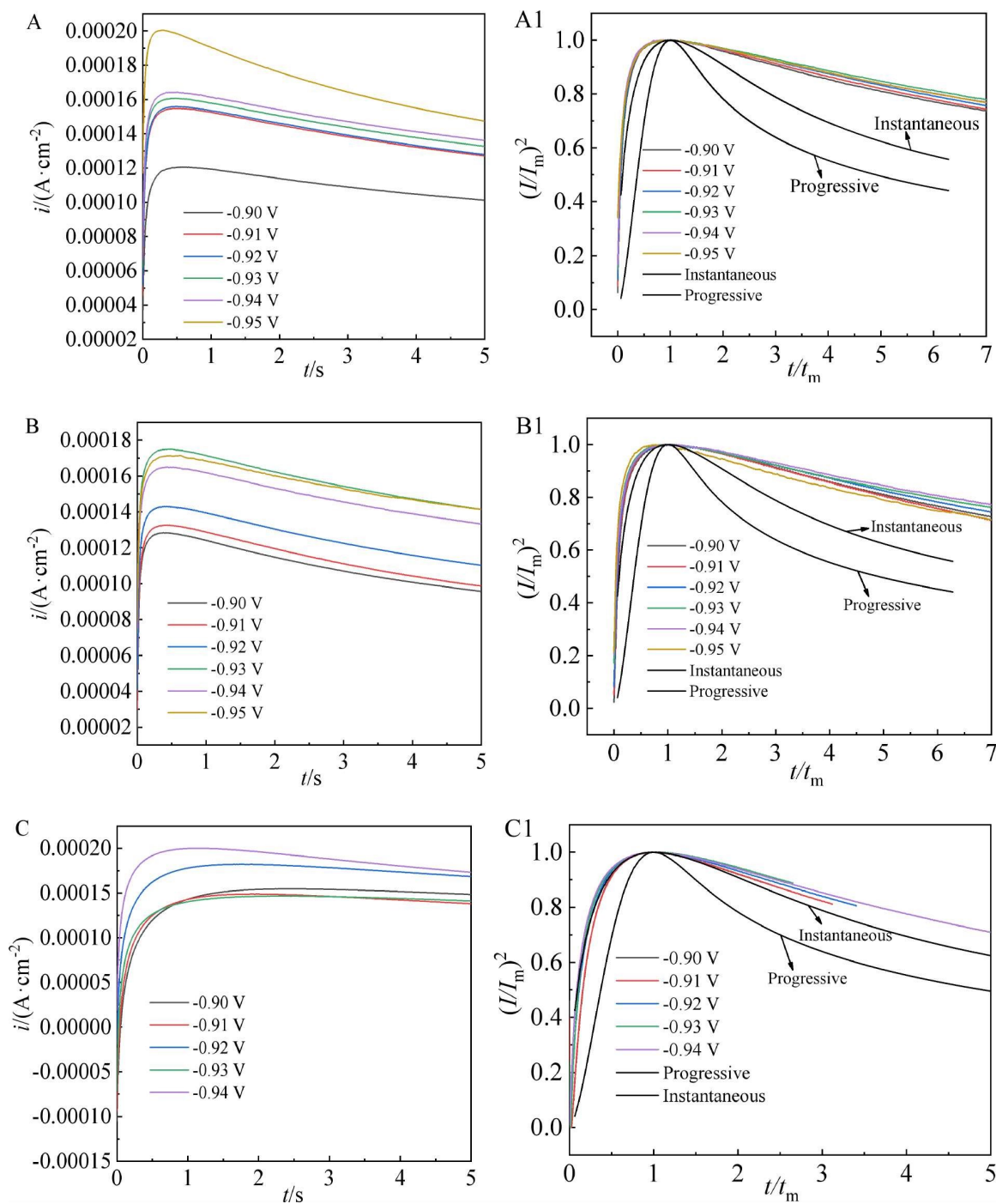


图 4 不同 NH_4Cl 浓度镀液计时电流曲线。(网络版彩图)
 (A) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$; (B) $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$; (C) $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$.

Figure 4 Chronoamperometric curves of plating solution with different NH_4Cl concentrations. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$; (B) $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$; (C) $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$. (color on line)

还原过程。其认为镀层中 Ag_2O 的生成是由于水的电解和 AgOH 的分解共同导致的。此外，随着 NH_4Cl 浓度的增加，晶体银的峰面积增大，晶相含量增高，银镀层增厚，这说明较高浓度的 NH_4Cl 有

利于银的沉积。

4 结论

循环伏安结果说明 NH_4Cl 的加入会与 Ag^+ 形成 $[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ 配合物，使还原电位负移，降低电极反

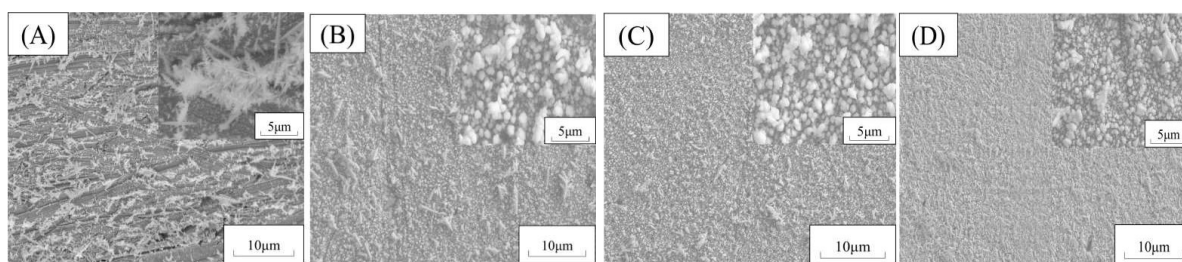


图 5 不同浓度 NH_4Cl 下获得的镀层形貌: (A) $0.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (B) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (C) $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (D) $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 5 Coating morphologies obtained under different concentrations of NH_4Cl : (A) $0.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (B) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (C) $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (D) $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

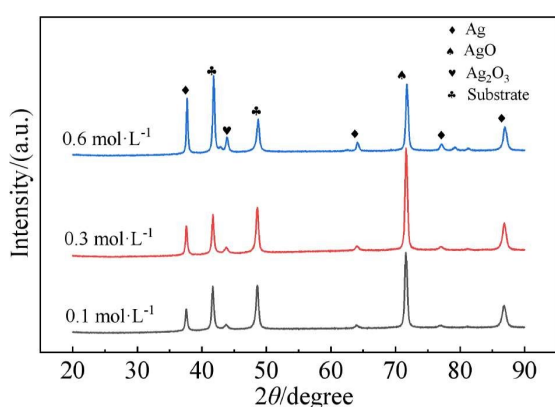


图 6 铜锌基板上不同浓度 NH_4Cl 下获得的银镀层的 XRD 图。(网络版彩图)

Figure 6 XRD patterns of Ag coatings obtained under different concentrations of NH_4Cl on copper zinc substrate. (color on line)

应速率。通过 Tafel 曲线测量使用 Gerisher 交换电流密度法确定放电络离子主要是 $[\text{AgCl}_2]$ 。计时电流结果说明 NH_4Cl 浓度的变化会改变银配离子的成核方式，由三维瞬时成核与三维连续成核的混合模式转变为三维瞬时成核模式。SEM 结果说明电沉积的得到的是紧密颗粒球状镀层， NH_4Cl 的加入抑制了枝晶状镀层的生成。XRD 结果说明电沉积得到了纯银镀层。随着 NH_4Cl 浓度的增加晶体银的峰面积增大，晶相含量增高，银镀层增厚，这说明较高浓度的 NH_4Cl 有利于银的沉积。

参考文献(References):

[1] Bomparola R, Caporali S, Lavacchi A, Bardi U. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths[J]. *Surf. Coatings Tech.*, 2007, 201(24): 9485-9490.

[2] Sadyrbaeva T Z. Liquid membrane system for extraction and electrodeposition of silver(I)[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, 648(2): 105-110.

[3] Gómez E, García-Torres J, Vallés E. Electrodeposition of silver as a precursor matrix of magnetoresistive materials [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(8-9): 1671-1674.

[4] Abbott A P, Azam M, Ryder K S, Saleem S. Study of silver electrodeposition in deep eutectic solvents using atomic force microscopy[J]. *Trans. IMF.*, 2018, 96(6): 297-303.

[5] de Oliveira G M, Barbosa L L, Broggi R L, Carlos I A. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silver films[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 578(1): 151-158.

[6] Allahyazadeh M H, Roozbehani B, Ashrafi A. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(27): 10210-10216.

[7] Lu C E, Pu N W, Hou K H, Tseng C C, Ger M D. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium[J]. *Applied Surface Sci.*, 2013, 282: 544-551.

[8] Zeng Z X, Sun Y L, Zhang J Y. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid[J]. *Electrochem. Commun.*, 2009, 11(2): 331-334.

[9] Brett C M A. Deep eutectic solvents and applications in electrochemical sensing[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, 10: 143-148.

[10] Tome Lin, Baiao V, da Silva W, Brett C M A. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials[J]. *Appl. Mater. Today*, 2018, 10: 30-50.

[11] Abo-Hamad A, Hayyan M, Alsaadi M A, Hashim M A.

- Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology[J]. *Chem. Eng. J.*, 2015, 273: 551-567.
- [12] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114 (21): 11060-11082.
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Pragna Shikotra. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids[J]. *Inorg. Chem.*, 2005, 44: 6497-6499.
- [14] Rayée Q, Doneux T, Buess-Herman C. Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes[J]. *Electrochim. Acta*, 2017, 237: 127-132.
- [15] Sebastián P, Vallés E, Gómez E. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium[J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 112: 149-158.
- [16] Hasan F Alesary, Ahmed F Khudhair, Saad Y. Rfaish, Hani K Ismail. Effect of Sodium Bromide on the electrodeposition of Sn, Cu, Ag and Ni from a deep eutectic solvent-based ionic liquid[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, 14(8): 7116-7132.
- [17] Bezerra-Neto J R, Bezerra L L, Sousa N G, dos Santos LPM, Marinho E S, Monteiro N K V, Correia A N, de Lima-Neto P. Molecular approach about the effect of water on the electrochemical behaviour of Ag⁺ ions in urea-choline chloride-water mixture[J]. *J. Mol. Model*, 2020, 26(12): 339
- [18] Fang J L(方景礼). Theory & application of coordination compounds in electroplating[M]. Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007: 562.
- [19] Zhang Y Q(张艳清), Li H P(李和平), Liu Q Y(刘庆友), Xu L P(徐丽萍), Zhang L(张磊). Electrochemical analysis of the concentration of cupric chloride complex CuCl₂-NaCl solution at room temperature[J]. *R. M Analysis(岩矿测试)*, 2011, 30(6): 732-736.
- [20] He X K, Hou B L, Li C, Zhu Q Y, Jiang Y M, Wu L Y. Electrochemical mechanism of trivalent chromium reduction in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid[J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 130: 245-252.
- [21] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochim. Acta*, 1983, 28 (7): 879-889.
- [22] Sebastián P, Vallés E, Gómez E. Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media[J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 123: 285-295.
- [23] Barrado E, Rodriguez J A, Hernández P, Castrillejo Y. Electrochemical behavior of copper species in the 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride (BMIMCl) ionic liquid on a Pt electrode[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, 768: 89-101.
- [24] Li Q S, Qian H X, Fu X, Sun H J, Sun J. Characterization and electrochemical analysis of silver electrodeposition in ChCl-Urea deep eutectic solvents[J]. *Bull. Mat. Sci.*, 2021, 44(1): 14.

Effect of Chloride Ion on Electrochemical Behavior of Silver Electrodeposition in ChCl-Urea Low Eutectic Solvent

Chong-Bo Zhan, Run-Jia Zhang, Xu Fu, Hai-Jing Sun, Xin Zhou, Bao-Jie Wang, Jie Sun*
(School of environmental and chemical engineering, Shenyang University of technology,
Shenyang 110159, China)

Abstract: Metallic silver coating has been widely used in the fields of microelectronics industry, catalyst, sensor and preparation of magnetoresistive materials because of its excellent corrosion resistance, good lubricity, high conductivity, excellent decoration and high catalysis. Compared with the traditional aqueous solution system, the research on metal electrodeposition in ionic liquid system is developing rapidly. In addition, additives are the key factors in the silver plating process. Adding a small amount of organic or inorganic additives to the plating solution will significantly change the coating properties, such as improving brightness, hardness and ductility. In this paper, using choline chloride urea (ChCl-Urea) low eutectic solvents (DESs) as the base solution, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), Tafel polarization and other electrochemical methods were used. The effect of chloride ion on the electrochemical behavior of silver electrodeposition was deeply studied. The phase composition and micro morphology of the silver coating were also studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The existing forms and main discharge complexes in the presence of NH_4Cl in the plating solution were studied by the classical gerisher exchange current density method. The results showed that the addition of chloride ion in ChCl-Urea system changed the reduction potential of Ag^+ (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$), and Ag^+ in the plating solution formed complex $[\text{AgCl}_n]^{1-n}$, which makes the reduction potential shift negatively from -0.85 V to -0.98 V. The increase of overpotential was conducive to the formation of silver coating with good performance. By comparing the fitting CA curve with the theoretical curve, it is found that the nucleation mode of $\text{Ag}(\text{I})$ in ChCl-Urea DES was related to the concentration of chloride ion. The nucleation mode at low concentration had the mixed nucleation characteristics of three-dimensional instantaneous nucleation and three-dimensional continuous nucleation, and the nucleation mode at high concentration conformed to three-dimensional instantaneous nucleation. The results of gerisher exchange current density analysis revealed that the main discharge complex ion in the plating solution was $[\text{AgCl}_2]^-$. The addition of chloride ion inhibited the formation of dendritic silver coating. At the same time, this paper provides a method for preparing compact spherical pure silver coating. As means of preparing nanospherical silver, electroplating is the main direction of future research. Basic research on relevant additives is also essential. In the process of silver plating, the action mechanism of additives needs to be further studied. This plays an important guiding role in the development of electroplating additives and electroplating process.

Key words: choline chloride-urea deep eutectic solvent; silver electrodeposition; additive; complex compound; electrochemical behavior