

DOI: 10.13208/j.electrochem.160567

Artical ID:1006-3471(2016)06-0577-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 577-581

Http://electrochem.xmu.edu.cn

[BMIm]BF₄/Pt 电极界面激光诱导 电沉积 Cu 基材料研究

徐敏敏,梅金华,姚建林*,顾仁敖

(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 本文利用激光诱导并结合控制一定的电极电位,在[BMIIm]BF₄/Pt 电极体系中实现了激光诱导电沉积 Cu 基材料. 研究表明在非沉积电位(-0.2 V)激光可诱导产生电沉积. 激光的功率和照射时间对沉积产物有显著影响: 功率越大,照射时间越长,则表面沉积物的量越多,且沉积仅仅发生在激光照射点以内. 此类激光诱导电沉积的发生主要源于激光的热效应可使电极表面局域温度显著上升,从而降低沉积的阈值电位,促使电沉积在非沉积电位区间发生. SEM 研究表明电极表面的沉积点由 50 nm 左右的纳米粒子聚集而成,进一步的 EDS 和拉曼光谱证明该产物主要由 Cu 和 Cu₂O 的混合物组成. 以对巯基苯甲酸(MBA)为探针分子,通过 SERS 信号的强度变化,现场监测了激光诱导电沉积的过程,在起始阶段其沉积物的 SERS 效应明显,随沉积时间延长,因沉积物增多其形貌发生变化,“热点”消失,其 SERS 效应反而降低并随后保持不变. 同时,沉积点以外的 SERS 中并未检测到 MBA,说明激光诱导作用仅仅发生在激光照射区域内,这为电极表面的定向沉积提供了新的途径.

关键词: 离子液体;激光;诱导电沉积;铜;表面增强拉曼光谱(SERS)

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

离子液体是由阴、阳离子组成且在室温或室温附近呈液态的盐. 与水、常规有机溶剂等相比,离子液体具有一系列突出优点,如几乎没有蒸气压、不挥发、不燃烧、热和化学稳定性高、能溶解大量的无机物和有机物等. 特别是其高离子导电率、宽电化学窗口等特点而受到广大电化学工作者的青睐. 离子液体已在二次电池、光电池、双电层电容、金属电沉积以及电化学合成等众多方面得到广泛应用. 其中,金属电沉积时,不但可在离子液体中获得常见的金属,如 Au、Ag、Cu 等^[1-2];还能在常温下即可获得水体系范围在高温熔盐中才能电沉积得到的金属,如 Li、K、Mg 等^[3],这无疑使离子液体成为电沉积研究中的一种崭新溶剂.

在电沉积研究领域,引入高能量密度、高单色性的激光,利用激光良好的空间和时间控制性,开展激光诱导电沉积,已经成为该领域一个重要的研究方向. 自从 1979 年 Von Gutfeld 等首次报道激光诱导电沉积以来^[4],通过激光诱导进行选择性的电化学加工方面已开展了大量研究工作. 如 Bade 等

研究了在 Ti、Ti/TiO₂ 等不同基底上进行电化学沉积金属^[5];Haraguchi 等报道了噻吩在金电极表面的激光诱导电聚合^[6]. 激光诱导电沉积突破了材料的限制,具有广泛的应用性. 本文在离子液体体系中,利用激光诱导电沉积实现 Pt 电极的表面 Cu 基材料的定向沉积,并结合高灵敏度的表面增强拉曼光谱(SERS)技术^[7-10],实时监测诱导电沉积的过程,从而发展一种离子液体中电极表面诱导定向电沉积技术.

1 实验

1.1 试剂与仪器

[BMIm]BF₄ 购自中科院兰州化物所,对巯基苯甲酸(MBA)购自东京化成(TCI),其他试剂来源于国药化学品有限公司,均为分析纯. 扫描电镜采用 S4700 型(日本日立公司),拉曼测试采用的是 HR800 型共聚焦显微拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon, 632.8 nm He-Ne 激光光源). 循环伏安实验采用 CHI631B 型电化学测试系统(上海辰华),现场电位调控采用 ZF-3 恒电位仪(上海正方电子),除特殊说明外,均

采用 Pt 环作为辅助电极, Pt 丝为准参比电极。

1.2 [BMIm]BF₄/Pt 电极界面激光诱导电沉积 Cu 基材料

将 Pt 电极用 0.3 μm 和 0.05 μm Al₂O₃ 粉机械抛光至镜面光亮, 并在超纯水进行超声清洗. 然后, 将其装入单室三电极光谱电化学池中, 加入电解质溶液, 即 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的 [BMIm]BF₄ 溶液. 控制电位为 -0.2 V, 并通过移动拉曼仪的 XY 平台, 使激光点在电极表面进行扫描, 逐点诱导微区电沉积。

1.3 现场 SERS 研究

将 1 μL 浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MBA 加入到光谱电化学池的溶液中, 在诱导微区电沉积的同时, 对电极表面进行现场 SERS 检测, 显微物镜为 50 倍长焦距镜头, 所用激发波长为 632.8 nm, 其到达样品的功率可调, 以此监测激光诱导电沉积过程。

2 结果与讨论

2.1 Cu²⁺在[BMIm]BF₄/Pt 中的电化学行为

图 1 为 Cu²⁺ 在 [BMIm]BF₄ 离子液体中 Pt 电极上的循环伏安曲线. 由图可知, Cu²⁺ 在 Pt 电极上, 从 -0.35 V 左右在表面开始还原, 并在 -0.75 V 处观察到本体还原电流峰, 而在 -0.5 V 出现肩峰, 这与作者设想观察到的结果一致, 说明可能说明 Cu²⁺ 的还原经历了 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ 的过程^[1]. 而在 -0.2 ~ 0.9 V 区间内属于双层区, 未观察到相关的

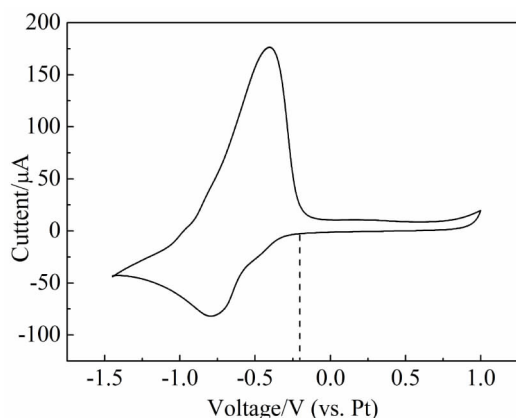


图 1 Pt 电极在 [BMIm]BF₄ + 0.05 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶液中的循环伏安曲线 扫描速率: 100 mV·s⁻¹

Fig. 1 Cyclic voltammetry of a Pt electrode in [BMIm]BF₄ solution containing 0.05 mol·L⁻¹ Cu (NO₃)₂·3H₂O at 100 mV·s⁻¹

电化学反应. 因此在本研究中选择 -0.2 V 为激光诱导电沉积的控制电位, 在此电位的单独作用下 Cu²⁺ 并不会发生还原反应。

2.2 [BMIm]BF₄/Pt 电极界面激光诱导电沉积 Cu 基材料

为了验证激光照射的作用, 当仅仅采用激光照射而不施加电位时, 并未在电极表面观察到沉积产物产生, 由此说明电沉积过程的发生是在电位影响下, 与激光共同作用的结果^[12]. 当控制电位在 -0.2 V 时, 利用拉曼光谱仪的激光照射一段时间, 并采用光学显微镜可观察到圆点状的沉积物, 如图 2 所示. 激光具有高密度特点, 通过激光的照射, 可产生两方面的效应: 1) 光解效应, 即在合适的波长下, 体系中有关物种发生光化学反应; 2) 热效应, 激光照射使电极表面局域温度升高, 引起平衡电位移动, 从而降低电极反应的活化能。

通常基底对入射激光的吸收而引起表面温度的升高, Grishko 对此进行了理论计算模拟的研究, 通过一些简化, 得到了如下公式^[13]:

$$\Delta T = \frac{\varepsilon P}{2\sqrt{\pi} K \omega}$$

其中: ΔT 为光照所引起的温度升高, ε 为金属辐射率, P 为入射光的功率, K 为热导率, ω 为激光半径. 在本实验中, $K = 0.716 \text{ W} \cdot (\text{cm} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$, $P = 15 \text{ mW}$, $\omega = 1 \text{ μm}$, $\varepsilon = 0.08$; 最终激光聚焦点的温度可升高 110 °C. 由此可见, 在高度聚焦的激光照射下, 电极表面激光聚焦处的局部温度显著升高, 使该处的 Cu²⁺ 的还原电位发生明显的正移, 从而诱导电沉积。

图 2A 是施加 -0.2 V 电压、不同激光功率下照射 2 min 后电极表面形貌的光学照片. 由图可知, 在最大功率 15 mW 激光照射下, 可获得最大产量的沉积物, 观察到的沉积点直径最大, 当激光功率降低至 10.5 mW 以及 6 mW 时, 所得到的沉积点的尺寸显著减小. 图 2B 是在 15 mW 激光照射下、不同沉积时间的电极表面光学照片. 由图中可知, 照射时间最长的 2 min, 其沉积点的直径最大. 由此表明, 沉积产物的生成量 (即沉积点的大小) 与激光功率、照射时间均有关. 激光功率越大, 激光聚焦点温度越高, 诱导沉积反应速度越快, 且诱导效应延伸至激光点周边, 导致沉积点直径越大; 照射时间越长, 沉积产物生长的时间越长, 沉积点的

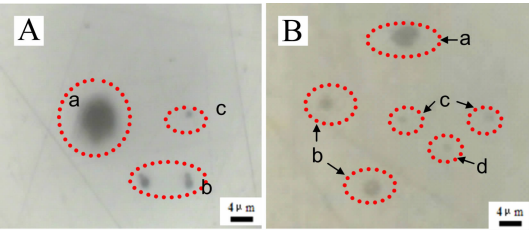


图 2 不同激光功率和沉积时间下的 Pt 电极表面的光学照片。(A): a.15 mW, b. 10.5 mW, c. 6mW; (B): a. 2 min, b. 1 min, c. 30 s, d. 15 s.

Fig. 2 Optical images of deposit points with different laser powers (A): a.15 mW, b. 10.5 mW, c. 6mW; and different deposition time (B): a. 2 min, b. 1 min, c. 30 s, d. 15 s.

直径也越大。

为了进一步研究温度对电沉积的影响，采用 15 mW 功率对 Pt 表面进行了 5 min 的长时间照射。图 3 是电极表面的光学照片，右图是左图的局部放大图。由图可知，沉积点呈多层次的扩散结构，这由于激光聚焦点处具有最高的温度，热量从中心向四周扩散，形成了温度梯度。因此，在离激光中心聚焦点不同位置处沉积反应的速度不同。Reininghaus 在激光诱导沉积超薄石墨研究时，发现沉积所得的薄层石墨也呈类似的多层次结构^[14]。

2.3 电沉积 Cu 基材料的表征

由图 4 可知，电沉积产物是由近球形的纳米粒子组成，其尺寸约为 50 nm。激光聚焦点处温度较高，成核驱动力强，导致快速大量成核，使局部 Cu²⁺ 的浓度急剧降低，生成的纳米粒子数目较多。但因 Cu²⁺ 的浓度降低而离子液体的高粘度使外部的 Cu²⁺ 不能迅速补充，从而获得的纳米粒子尺寸较小。

为了获得沉积产物的组成信息，对沉积点进行 EDS 能谱分析。从图 5A 可知，除了金属 Pt 外，

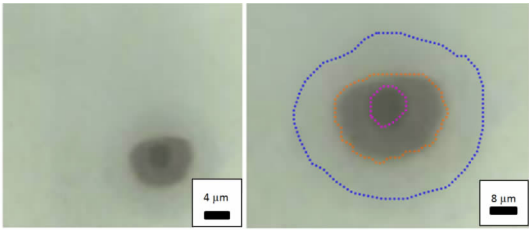


图 3 激光照射 5 分钟后的 Pt 电极表面的光学照片，电位：-0.2 V，激光功率：15 mW

Fig. 3 Optical images of the deposit point at -0.2 V under the laser irradiation with the power of 15 mW for 5 min

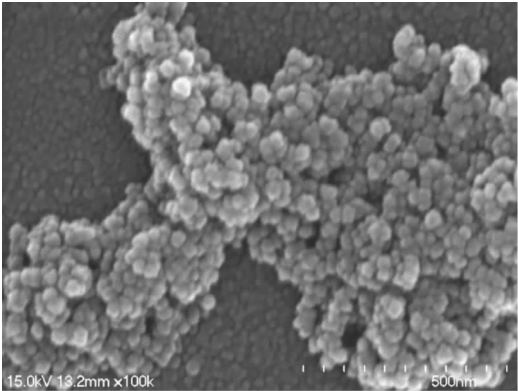


图 4 电沉积产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of deposit point

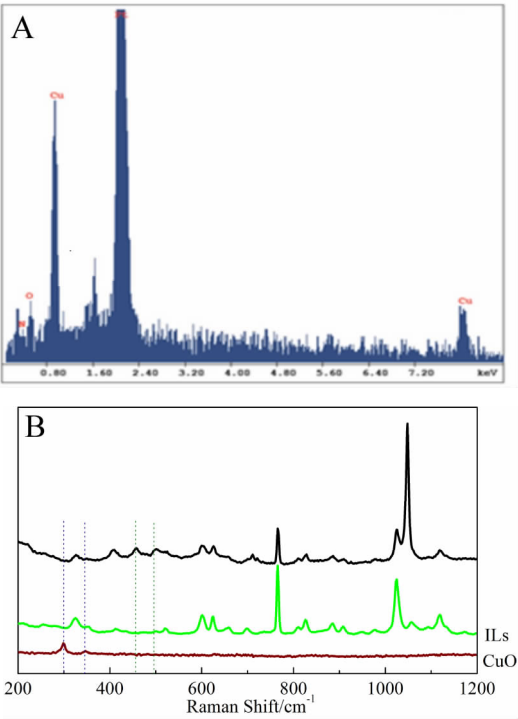


图 5 沉积点的 EDS 能谱分析(A)和拉曼光谱图(B)

Fig. 5 EDS (A) and Rama spectra (B) of the deposit points.

沉积点主要含有 Cu、O 两种元素。为了进一步确认是 CuO 还是 Cu₂O，又对沉积点、离子液体和 CuO 粉末进行了 Raman 测试，如图 5B 所示。在沉积点上没有观察到可归属为 CuO 的 299 cm⁻¹、347 cm⁻¹ 的特征谱峰，而谱图中位于 408 cm⁻¹ 处的谱峰指认为 Cu₂O，而其 620 cm⁻¹ 左右的谱峰可能已被离子液体的信号掩盖。值得说明的是，沉积点的其他信号归属于表面的离子液体。因此，可认为沉积点主要由 Cu 和 Cu₂O 组成的。

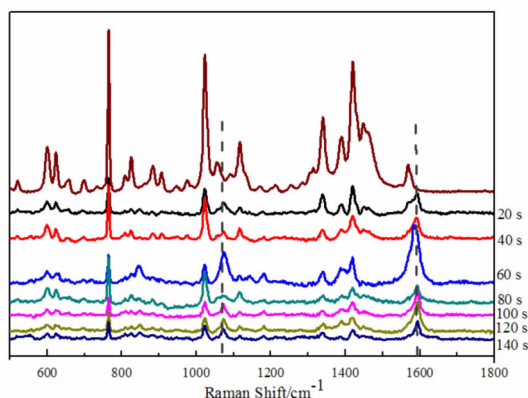


图 6 吸附于不同沉积时间的沉积点上的 MBA 的 SERS 图

Fig. 6 SERS spectra of MBA adsorbed on the deposit points of different deposition time

2.4 现场 SERS 研究

采用本实验的电解池可在进行诱导电沉积的同时获得表面拉曼信号,因 Cu_2O 本身较弱的拉曼信号可能被较强的离子液体体相信号所掩盖,因此,在电解液中加入了 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强吸附的 MBA 作为探针分子,一方面, MBA 和 Cu^{2+} 离子产生配位,有利于沉积反应的进行;另一方面, MBA 吸附能力较强,能获得较强的 MBA 的 SERS 信号,因此可实时监测 Pt 表面的诱导沉积产物的 SERS 效应的变化情况,即观察具有 SERS 效应的 Cu 沉积物的生长过程. 图 6 为不同沉积时间的沉积点上所获得的 SERS 谱图. 由图可知, 20 s 时,指认为离子液体的谱峰信号开始减弱,同时, MBA

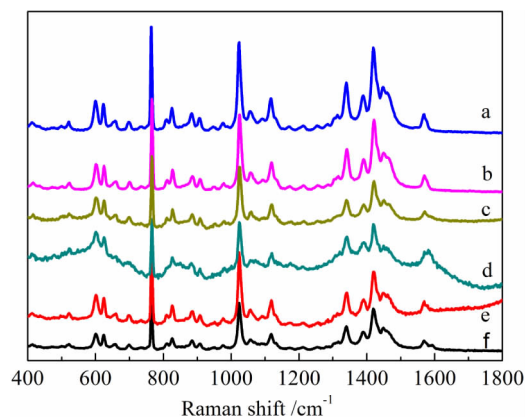


图 7 Pt 表面的 SERS 谱图 (a)体相; (b)~(f) 沉积点外
Fig. 7 SERS spectra of different points from Pt surfaces: (a) in the bulk phase; (b)~(f) out of deposit point.

的 1075 cm^{-1} 、 1592 cm^{-1} 的谱峰信号开始增强,直至 60 s 时达到最强,再逐渐减弱并保持不变. 这说明在诱导沉积过程的初期,形成了大量的纳米粒子的核,产生了大量的 SERS“热点”,因此其 SERS 效应随时间增加而增强,随后由于沉积物的不断增多或纳米粒子的继续生长, SERS“热点”反而不断减少,因此其 SERS 谱峰强度明显降低并最终保持不变.

为了验证激光诱导电沉积的局域性,在激光照射以外的电极表面区域检测 SERS 光谱,结果如图 7 所示. 在沉积点以外的区域所检测到的信号与离子液体体相十分相似,并未明显观察到 MBA 的 SERS 信号,这说明在激光照射区域外并没有具有 SERS 效应的 Cu 基材料生成,即在 -0.2 V 电位下,缺少激光照射并不能诱导电沉积沉积反应的发生,由此证实了激光成为诱导电沉积发生的必要条件.

3 结论

由于激光具有高能量密度、高单色性以及良好的相干性、方向性等优点,照射到基底表面,使照射区间表面温度上升,从而引起了表面反应电位正移、速率加快,在基底表面诱导生成了点状的 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 沉积物,该产物为粒径 50 nm 的 Cu 和 Cu_2O 的混合物. 激光功率和照射时间实验表明,沉积产物与激光功率及照射时间成正比,激光的热效应促进了电沉积的发生. 以 MBA 为探针分子,通过 SERS 峰强度的变化,现场监测了沉积产物形成及生长的过程,激光和电位均是该电沉积发生的必要条件. 结果表明,利用激光对电化学过程的影响,可实现对基底进行定向微区电沉积,并可望应用于电化学微加工.

参考文献 (References):

- [1] Bozzini B, Tondo E, Bund A, et al. Electrodeposition of Au from $[\text{EMI}][\text{TFSA}]$ room-temperature ionic liquid: An electrochemical and surface-enhanced Raman spectroscopy study[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 651(1), 1-11.
- [2] He P, Liu H T, Li Z Y, et al. Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect[J]. Langmuir, 2004, 20(23), 10260-10267.
- [3] Shimamura O, Yoshimoto N, Matsumoto M, et al. Electrochemical co-deposition of magnesium with lithium from quaternary ammonium-based ionic liquid[J]. Journal of

- Power Sources, 2011, 196(3), 1586-1588.
- [4] Von Gutfeld R J, Tynan E E, Melcher R L, et al. Laser enhanced electroplating and maskless pattern generation[J]. Applied Physics Letters, 1979, 35(9), 651-653.
- [5] Bade K, Karstens O, Michaelis A, et al. Localization of electrode reaction by a focused laser beam[J]. Faraday Discussions, 1992, 94, 45-62.
- [6] Wataru F, Teramae N, Haraguchi H. Formation of thiophene oligomers and polythiophene on a roughened gold electrode studied by surface enhanced Raman scattering[J]. Chemistry Letters, 1994(3), 511-514.
- [7] Dasari R, Zamborini F P, Surface enhanced Raman spectroscopy at electrochemically fabricated silver nanowire junctions[J]. Analytical chemistry, 2016, 88(1), 675-681.
- [8] Hou C, Meng G W, Huang Z L, et al. Ordered arrays of vertically aligned Au-nanotubes grafted with flocky Au/Ag-nanospikes based on electrodeposition and subsequent redox reaction[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 60, 104-108.
- [9] Choi S, Kweon S, Kim J, Electrodeposition of Pt nanostructures with reproducible SERS activity and superhydrophobicity [J], Physical Chemistry Chemical Physics, 2015,17(36), 23547-23553.
- [10] Climent V, Feliu J M, Thirty years of platinum single crystal electrochemistry[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(7-8), 1297-1315.
- [11] Yang F Z(杨凤珠), Xu M M(徐敏敏), Yuan Y X(袁亚仙), et al. Electrodeposition of Cu nanoparticles layers in ionic liquid and surface enhanced raman spectroscopic properties. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2012, 33(09): 2047-2050.
- [12] Ren B(任斌), Tian Z Q(田中群). Applications of laser in electrochemistry(I)[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 1996, 2(01): 9-15
- [13] Grishko V I, Duley W W, Gu Z H, et al. Laser-assisted electrochemical deposition on certain cathodes[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(4), 643-650.
- [14] Reininghaus M, Wortmann D, Finger J, et al. Laser induced non-thermal deposition of ultrathin graphite [J], Applied Physics Letters, 2012, 100(15), 151606.

Investigation on Laser Induced Deposition of Cu-Based Materials at [BMIm]BF₄/Pt Electrode Interface

XU Min-min, Mei Jin-hua, YAO Jian-lin*, GU Ren-ao

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: By controlling the negative potential, Cu-based materials were deposited at the [BMIm]BF₄/Pt electrode interface under the laser irradiation. The effects of laser power and irradiation time on the yield of deposition products were studied by using different laser powers and different irradiation time. The product yield could be directly determined by the size of deposition point through the observation from the optical microscope. Further mechanism study combined with the formula deduced that the thermal effect of the laser could make the electrode surface temperature rise 110 degrees, which can promote the occurrence of electrodeposition. By SEM characterization, the deposition point was formed from nanoparticle aggregation with the diameter of 50 nm. The EDS and Raman spectra showed that the product was a mixture of Cu and Cu₂O. The sedimentary formation and growth process could be monitored by the changes in the intensity of the SERS signals from 1 mmol·L⁻¹ of mercaptobenzoic acid (MBA). In addition, it was concluded based on the SERS experiments that no deposition products were formed without the laser irradiation.

Key words: ionic liquids; laser; induced electrodeposition; Copper; surface enhanced Raman spectroscopy