

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190510003

## 镍钴合金在低共熔溶剂中的共沉积行为

李文若<sup>1</sup>, 郝建军<sup>1</sup>, 牟世辉<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

**摘要:** 在低共熔型离子液体氯化胆碱-乙二醇(ChCl-EG)体系下对镍钴(Ni-Co)合金共沉积行为进行研究。采用循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)研究 Ni-Co 合金在 ChCl-EG 中的电化学行为,通过傅里叶红外光谱(FT-IR)对 ChCl-EG 及添加不同金属盐的体系进行红外吸收分析,使用扫描电子显微镜(SEM/EDS)分析 Ni-Co 合金微观形貌及元素组成,结合 X 射线衍射仪(XRD)对 Ni-Co 合金进行物相分析。结果表明:ChCl-EG 体系是以胆碱结构和氢键结构形式存在;70 °C 下,ChCl-EG 体系中 Ni-Co 合金的还原电位范围为 -0.6~-1.13 V,而 Ni-Co 合金形核过程遵循三维成核生长规律;在恒电位下制备得到的 Ni-Co 合金微观形貌为均匀致密的球形晶粒,且通过控制电位可以得到不同 Co 含量的 Ni-Co 合金镀层。

**关键词:** 离子液体; 镍钴合金; 循环伏安法; 电结晶机理

中图分类号: TQ153.19

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)02-0057-08

## Co-deposition Behavior of Ni-Co Alloy in Deep Eutectic Solvent

LI Wenruo<sup>1</sup>, HAO Jianjun<sup>1</sup>, MU Shihui<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** The co-deposition behavior of nickel-cobalt (Ni-Co) alloy was studied in deep eutectic solvent of the choline chloride-ethylene glycol (ChCl-EG) system. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were measured to study the electrochemical behavior of Ni-Co alloy in ChCl-EG. The infrared absorption of ChCl-EG and ChCl-EG containing different metal salts were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The microstructure and elemental composition of Ni-Co alloy were characterized by scanning electron microscopy (SEM/EDS) and the crystalline phases of Ni-Co alloy was detected by X-ray diffractometry (XRD). Results show that the ChCl-EG system has two structures of choline structure and hydrogen bond structure. At 70°C, the reduction potential of Ni-Co alloy in ChCl-EG system is -1.13 V ~ -0.6 V. The nucleation process of Ni-Co alloy is a three-dimensional nucleation and growth. The grains of the Ni-Co alloy prepared by electro deposition at a constant potential is uniform and spherical. Moreover, the Ni-Co alloy with different Co contents can be obtained by controlling the potential.

**Keywords:** ionic liquid; Ni-Co alloy; cyclic voltammetry; electrocrystallization mechanism

## 0 引言

近年来,由于离子液体具有较宽的电化学窗口,优良的导电性,高的热稳定性,几乎无蒸汽出现,无有毒气体排放等特点,在有机合成、多孔材

料制备、CO<sub>2</sub> 吸附以及金属还原等方面受到关注<sup>[1-3]</sup>。特别是在金属还原方面,克服了常规电镀存在的问题,目前主要研究重点为稀有金属及其合金的制备以及金属离子的电化学行为研究等,如 Legeai 等<sup>[4]</sup>研究 1-辛基-1-甲基吡咯烷酮双

收稿日期: 2019-05-10; 修回日期: 2020-02-10

通信作者: 郝建军(1970—),男(汉),副教授,博士;研究方向:表面处理及功能材料;E-mail: hjj68881@163.com

引用格式: 李文若,郝建军,牟世辉. 镍钴合金在低共熔溶剂中的共沉积行为[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 57-64.

LI W R, HAO J J, MU S H. Co-deposition behavior of Ni-Co alloy in deep eutectic solvent [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 57-64.

(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子液体在敞开体系下电沉积制备铜;Li等<sup>[5]</sup>在氯化胆碱-尿素体系中对 $\text{Co}^{2+}$ 的电化学行为进行研究;谭勇等<sup>[6]</sup>在氯化胆碱-乙二醇体系中对 $\text{Ni}^{2+}$ 的电化学行为进行研究;Yang等<sup>[7]</sup>在1-丁基3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中电沉积制备得到铜锂(Cu-Li)合金;Wang等<sup>[8]</sup>在氯化胆碱-尿素体系中制备镍铜(Ni-Cu)合金等等。

Ni-Co合金具有良好的磁性能、储氢性、耐磨性和化学稳定性等优点<sup>[9]</sup>,在储氢合金电极,合金装饰镀层,磁性材料等<sup>[10-11]</sup>许多领域内得到广泛应用。工业生产中常采用电沉积法制备Ni-Co合金,但是电沉积制备Ni-Co合金过程中析氢严重,经常导致镀层发生氢脆,且电解液后期处理容易造成二次污染,如何解决上述问题一直是研究重点。近几年于离子液体中制备Ni-Co合金的研究逐渐被报道,如You等<sup>[12]</sup>在氯化胆碱体系中通过调整电解液主盐含量制备得到3种不同组份的Ni-Co合金,经讨论证明Ni-Co合金在低共熔溶剂中的共沉积行为为非异常共沉积;Srivastava等<sup>[13]</sup>在同体系下对不同Co含量的Ni-Co合金进行晶型以及腐蚀性能研究发现,随Co含量升高合金晶型从面心立方方向体心立方转变,但是无论含量如何变化纯Ni镀层的腐蚀性能都要优于Ni-Co合金。目前针对离子液体中制备Ni-Co合金的研究多在组分含量方向,而对于Ni-Co合金在离子液体中的电结晶机理研究较少。

在低共熔型离子液体氯化胆碱-乙二醇(ChCl-EG)体系下,研究了Ni-Co合金在ChCl-EG体系中的电化学行为,探讨了低共熔型离子液体中Ni-Co合金的共沉积机理。

## 1 试验准备

### 1.1 电解液制备

氯化胆碱纯度99%,购于国药集团化学试剂有限公司;乙二醇纯度98%,购于长春市化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯)和氯化钴(分析纯)、氯化镍(分析纯)购于天津市富宇精细化工有限公司;试验用水为去离子水。

将氯化胆碱与乙二醇按照摩尔比1:2,在70℃下混合恒温搅拌2h,形成无色透明状离子液体。取制备好的离子液体50 mL,分别向其加

入1.19 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及0.24 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,于70℃下恒温搅拌2h至完全溶解,制备得到深绿色电解液,制备条件为敞开体系。

### 1.2 分析与测试

使用Bruker Vertex70V Spectrometer傅里叶红外光谱(FT-IR)对ChCl-EG及添加不同金属盐体系进行结构分析,溴化钾压片,液膜法测量;采用CHI660E电化学工作站,通过循环伏安法(CV)与计时电流法(CA)研究在氯化胆碱-乙二醇体系下Ni-Co合金共沉积行为,使用三电极体系,辅助电极为213型铂电极,216型银电极做参比电极,工作电极使用直径3 mm的玻碳电极(CV、CA)和1 cm×2 cm纯铜片(恒电位沉积),电极均位于溶液下1 cm处。循环伏安测试条件:温度70℃,电位区间-1.4~1.5 V,扫描速率为50 mV/s,计时电流测试条件:温度70℃,时间30 s,电位-0.8~-1.1 V,阶跃次数一次,扫描速率为50 mV/s。使用VEGA3 XMV型扫描电子显微镜SEM(EDS)观察镍钴合金微观形貌以及元素组成;通过6100型X射线衍射仪进行晶型分析,测试条件为,Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线,电压40 kV,电流30 mA, $2\theta$ 扫描范围为40°~80°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ChCl-EG的红外吸收光谱分析

图1为ChCl-EG体系及ChCl-EG体系添加 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 和 $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$ 的红外吸收光谱。

图1中可见在3500~3000  $\text{cm}^{-1}$ 处存在较宽的吸收峰,是氯化胆碱与乙二醇混融后形成的一系

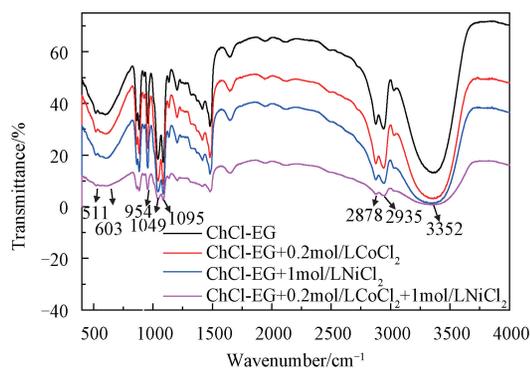


图1 ChCl-EG体系及ChCl-EG体系中添加 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$ 和 $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$ 的红外吸收光谱

Fig. 1 Infrared absorption spectra of ChCl-EG system and ChCl-EG system with  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$

列分子间氢键(包括 C-H、N-H、O-H 键等)的特征峰,为低共熔型离子液体的主要键能,1049  $\text{cm}^{-1}$  与 1095  $\text{cm}^{-1}$  为 C-O 的拉伸振动,954  $\text{cm}^{-1}$  为 CCO 的不对称拉伸振动,603  $\text{cm}^{-1}$  与 511  $\text{cm}^{-1}$  为 C-H 的变形振动,说明存在游离的胆碱结构。随着金属盐的加入,混合体系与纯 ChCl-EG 体系相比红外吸收峰位置几乎不变,说明金属盐的引入没有破坏低共熔型离子液体 ChCl-EG 原有的有机结构。

2.2 Ni-Co 合金在 ChCl-EG 体系中的电化学行为

图 2 是 ChCl-EG 体系及 ChCl-EG 体系中添加  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$  和  $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$  的循环伏安曲线,其中 a 曲线为纯 ChCl-EG 体系下的循环伏安曲线,可以看出,当电位低于 -1.2 V 时,由于氯化胆碱或溶剂中残留的水发生的还原反应,导致电流下降,并且电极表面出现气泡。当电位大于 1.0 V 时,电流出现明显上升,是由于体系中氯化胆碱分解生成的  $\text{Cl}^-$  发生氧化反应引起的<sup>[14]</sup>。由此可知 ChCl-EG 体系的稳定电化学窗口为 -1.2~1.0 V,因此试验选定循环伏安曲线测试范围 -1.2~1.0 V。

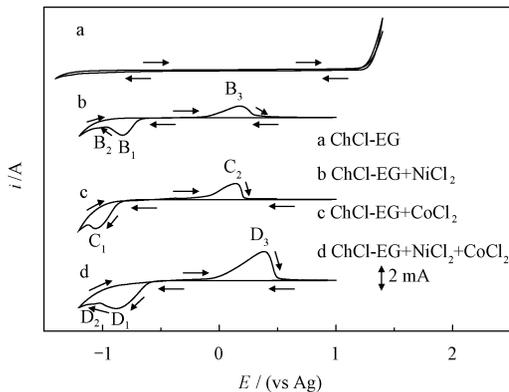


图 2 ChCl-EG 体系及 ChCl-EG 体系中添加  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$  和  $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$  的循环伏安曲线

Fig. 2 CV of ChCl-EG system and ChCl-EG system with  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2+\text{CoCl}_2$

图 2 中曲线 b, c, d 分别是在 ChCl-EG 体系中加入 1 mol/L  $\text{NiCl}_2$ 、0.2 mol/L  $\text{CoCl}_2$ 、1 mol/L  $\text{NiCl}_2+0.2$  mol/L  $\text{CoCl}_2$  的循环伏安曲线。从还原过程来看, b 曲线在 -0.7~0.95 V 与 -0.95~-1.1 V 出现两个还原峰  $B_1$ 、 $B_2$ ,为分析还原峰产生的原因,在 -0.95 V 进行回扫(图 3)发现,回扫过程中出现了“电流滞环”现象,证明电结晶依然

存在<sup>[15]</sup>,说明  $\text{Ni}^{2+}$  的还原存在成核过电位,  $B_1$  与  $B_2$  峰都是  $\text{Ni}^{2+}$  的还原过程。

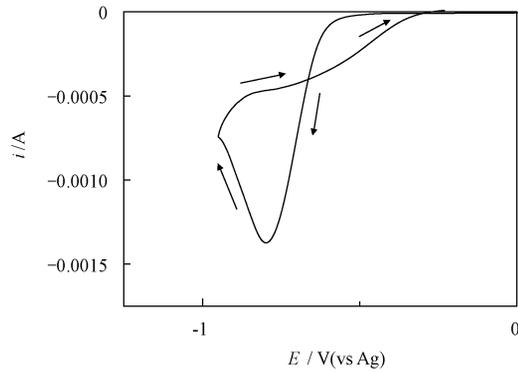


图 3 ChCl-EG+ $\text{NiCl}_2$  体系于 -0.75 V 回扫的循环伏安图  
Fig. 3 CV of potential sweepback at -0.75 V in ChCl-EG+ $\text{NiCl}_2$

为了进一步研究两个还原峰的出现原因,以两个相同的铜片做工作电极,在 ChCl-EG+ $\text{NiCl}_2$  体系中分别于 -0.75 V 和 -1.1 V 处进行恒电位还原 30 min。得到的镀层的 SEM/EDS 见图 4,可以明显看到两种镀层均为金属镍镀层,区别在于 -0.75 V 下还原得到的镍镀层微观形貌平整致密,而在 -1.1 V 下还原得到的镍镀层微观形貌为针状结构。根据以上研究推断两个还原峰的出现原因,是由于在离子液体中还原出了不同结构的金属镍所导致<sup>[16]</sup>。

c 曲线在 -0.75~-1.1 V 出现 Co 的还原峰。d 曲线在 -0.6~-1.06 V 与 -1.06~-1.13 V 出现两个还原峰  $D_1$ 、 $D_2$ ,为了研究 Ni-Co 合金的共沉积行为,在 -1.1 V 位置进行回扫(图 5)发现,回扫过程中同样出现“电流滞环”现象,说明 Ni-Co 合金的还原过程存在成核过电位,  $D_1$ 、 $D_2$  都是电结晶过程,其中  $D_2$  为  $\text{Ni}^{2+}$  还原增强的富镍合金峰,此现象多在共沉积合金中出现<sup>[17]</sup>。b 曲线中 Ni-Co 合金的还原峰  $D_1$  在 -0.5~-1.06 V 之间,且还原峰最大值位于纯 Ni 与纯 Co 还原峰最大值之间,说明在 ChCl-EG 体系中 Ni-Co 合金共沉积时,  $\text{Co}^{2+}$  的还原电位正移,  $\text{Ni}^{2+}$  的还原电位负移,这是由于  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Co}^{2+}$  之间存在相互作用,  $\text{Ni}^{2+}$  的存在会促进  $\text{Co}^{2+}$  的还原,使得  $\text{Co}^{2+}$  的还原峰正移,同时,由于电极表面自由电子转移与  $\text{Co}^{2+}$  在电极表面的还原,产生阴极极化作用,从而导致  $\text{Ni}^{2+}$  的还原电位负移, Ni-Co 合金在 ChCl-EG 中的共沉积方式为非正常共沉积<sup>[12-13]</sup>。

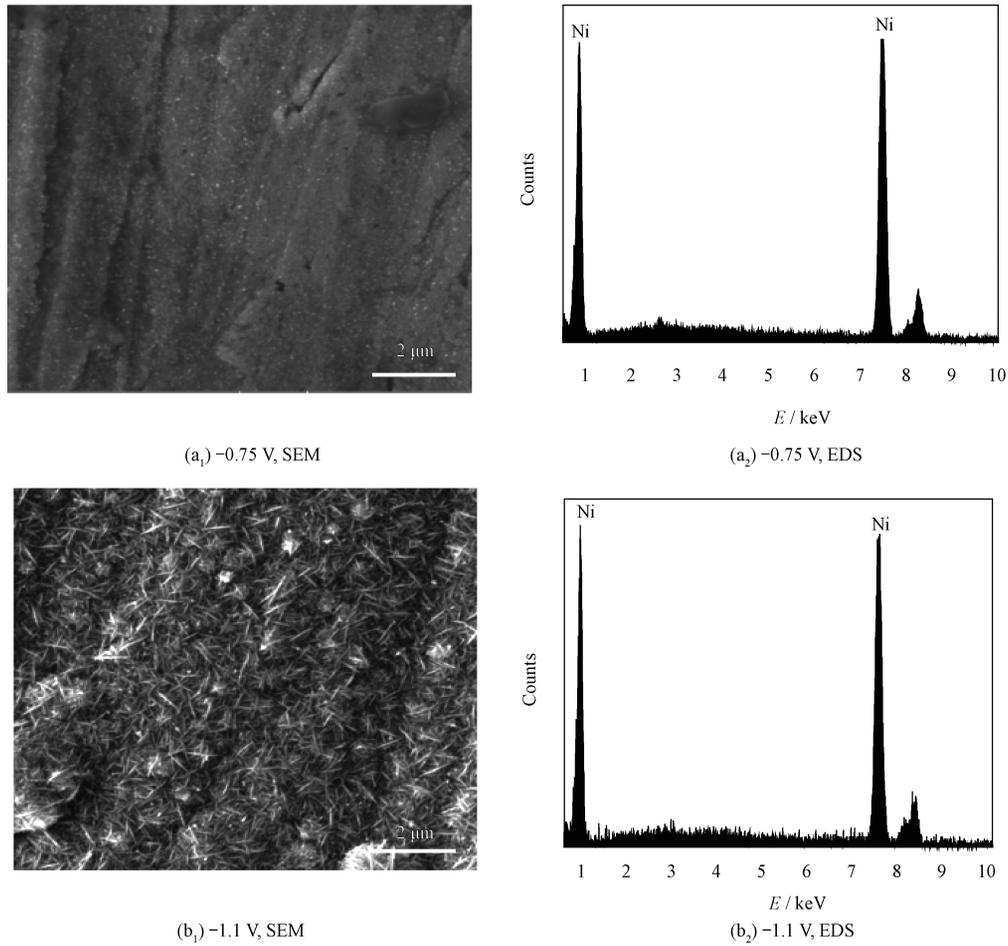


图 4 ChCl-EG+NiCl<sub>2</sub> 体系下不同电位下恒电位还原得到的镀层 SEM/EDS 图

Fig. 4 SEM and EDS patterns of coatings obtained by constant potential reduction in ChCl-EG+NiCl<sub>2</sub>

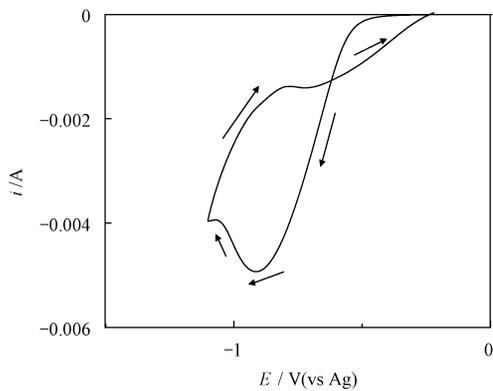


图 5 ChCl-EG+NiCl<sub>2</sub>+CoCl<sub>2</sub> 体系于 -1.1 V 回扫的循环伏安图

Fig. 5 CV of potential sweepback at -1.1 V in ChCl-EG+NiCl<sub>2</sub>+CoCl<sub>2</sub>

从氧化过程来看,图 2 中曲线 b 在 -0.25 ~ 0.5 V 内出现氧化峰 B<sub>3</sub>(峰电位为 0.183 V),是 Ni 的溶解过程;曲线 c 在 -0.5 ~ 0.2 V 区域出现

氧化峰 C<sub>2</sub>(峰电位为 0.13 V),是 Co 的溶解过程;曲线 d 在 -0.2 ~ 0.5 V 内出现氧化峰 D<sub>3</sub>(峰电位为 0.394 V),是 Ni-Co 合金的溶解过程,图中氧化电位最负的为 D<sub>3</sub>,从热力学角度,氧化电位与材料的稳定性有关,说明在 ChCl-EG 体系中共沉积得到的 Ni-Co 合金比单质 Co、单质 Ni 具有更高的稳定性。

### 2.3 Ni-Co 合金在 ChCl-EG 中的结晶动力学

计时电流法常被用于表征金属离子的电结晶过程,由 Oscar 等<sup>[18]</sup>提出的适用于二元合金的成核模型:

$$i = - \frac{D_w FC}{\sqrt{\pi D_a t}} \left( 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k D_a^{1/2} D w^{1/2} \left( t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right) \quad (1)$$

$$k = \left[ 8\pi c^* \left( x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right) \right] \quad (2)$$

$$D_w = \frac{z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2}{\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2)} \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{c_1}{c_2} \quad (4)$$

其中  $M_1$  和  $M_2$  是两种金属的摩尔质量,  $\rho_1$  和  $\rho_2$  是两种金属的密度,  $F$  为阿伏伽德罗常数,  $D_1$  和  $D_2$  分别为金属离子在 ChCl-EG 溶液中的扩散系数,  $c_1$  和  $c_2$  是两种金属离子的体积浓度,  $c^*$  是假性二元合金离子体积浓度 ( $c^* = \gamma c_2 = c_1$ )。

结合 Oscar 等的理论研究,利用二元合金成核理论模型对 Ni-Co 合金在 ChCl-EG 体系中电结晶过程做进一步分析(图 6)。

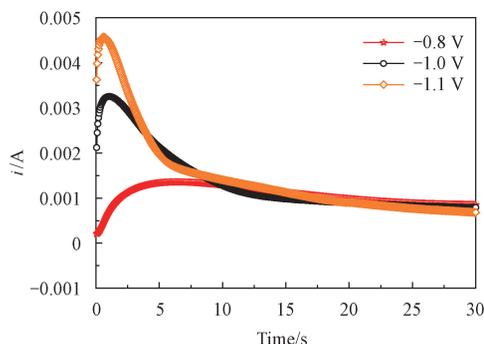


图 6 ChCl-EG 体系中不同电位下的恒电位阶跃曲线  
Fig. 6 Chronoamperometric current transient under different potentials in ChCl-EG system

图 6 为在  $-0.8 \sim -1.1$  V 电位下于 ChCl-EG 体系中测得的 Ni-Co 合金成核计时电流曲线,阶跃次数一次,电流先上升到最大值后缓慢下降接近平稳。电位阶跃初始,双电层充电产生非法拉第电流。成核初期,电流上升到最大值是由于非理想电极表面出现生长活性点, Ni-Co 合金晶核以活性点为生长中心生长,生长过程中受晶核表面的扩散层径向作用,晶核逐渐长大,且成核初期各个晶核扩散层之间没有交叠影响,电流逐渐上升。电流缓慢下降接近平稳,是由于晶体生长的活性中心发生消失与再生,以及晶粒生长过程中扩散层出现交叠影响,扩散层作用由径向作用转变为平面作用,导致生长后期活性面积降低,电流开始降低并趋于平稳。

异质基体表面成核通常为三维成核<sup>[19]</sup>,为研究 Ni-Co 合金具体的成核过程,将  $i-t$  曲线进行无因次化,与模型对比。

瞬时成核:

$$\left( \frac{i}{i_m} \right)^2 = \left[ 1.9542 / \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \left\{ 1 - \exp \left[ -1.26 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (5)$$

连续成核:

$$\left( \frac{i}{i_m} \right)^2 = \left[ 1.2254 / \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (6)$$

其中,  $i_m$  和  $t_m$  为图 6 中的峰电位。

图 7 为无量纲处理后的  $t/t_m-i/i_m$  曲线,与模型数据比较,试验数据接近瞬时成核模型,合金相结构的形成取决于成核速率和核生长之间的竞争,瞬时形核倾向于产生一个固溶体的合金相<sup>[20]</sup>, Ni-Co 合金多为固溶体形式存在。因此,在 ChCl-EG 中的 Ni-Co 合金的形核过程为三维瞬时成核。

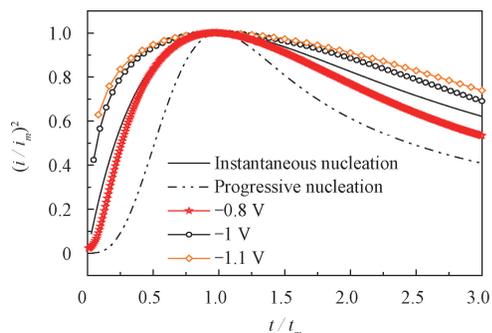


图 7 无量纲时间-电流曲线与三维成核模型对比  
Fig. 7 Comparison of dimensionless time-current curves with 3D nucleation model

为了进一步判断电结晶机理,根据 Scharifker 等<sup>[21]</sup>提出的金属离子成核理论中提到电流  $i$  与时间  $t$  之间的关系,检验暂态初期的  $i-t$  线性关系,瞬时成核  $n = 1/2$ 。如图 8(a) 取暂态电流上升阶段作  $i-t^{1/2}$  曲线,  $i$  与  $t^{1/2}$  呈线性关系,更加验证 Ni-Co 合金的成核过程为瞬时成核,图 8(b) 取暂态电流下降阶段作  $i-t^{-1/2}$  曲线,  $i-t^{-1/2}$  曲线呈线性关系,不仅证明整个电结晶过程受扩散控制,而且  $i-t^{-1/2}$  曲线斜率可以证明随沉积电位负移,电极表面活性位点变多,结晶速率变快。因此, Ni-Co 合金在 ChCl-EG 体系中的电结晶过程属于扩散控制下的三维瞬时成核。

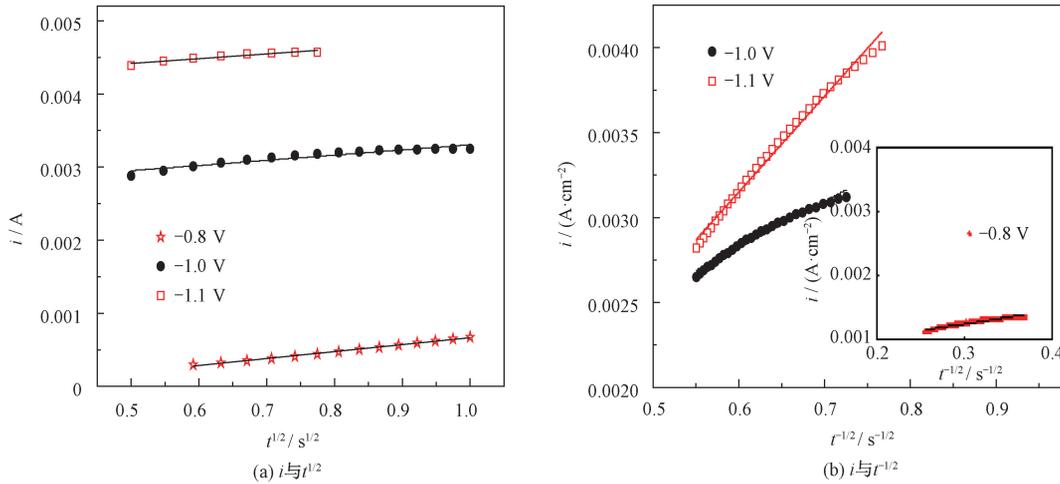


图8 暂态电流  $i$  与  $t^{1/2}$ 、 $t^{-1/2}$  的关系图

Fig. 8 Plot of current  $i$  and  $t^{1/2}$ ,  $t^{-1/2}$

2.4 Ni-Co 合金微观形貌及元素组成

图9是在ChCl-EG低共熔型离子液体中在-0.8~-1.1 V的沉积电位下恒电位沉积30 min得到的Ni-Co合金SEM形貌,晶粒多为尺寸较小的球状颗粒,致密且均匀排列于基体表面,随电位负移,晶粒尺寸逐渐减小,这是由于电沉积速率以及生长活性点数目增加引起

的,与电结晶机理分析一致。图10为Ni-Co合金表面的EDS能谱。随沉积电位负移,镀层中Co含量从2.94%上升到11.56%,达到-1.1 V时Co含量下降到4.79%,这是因为在-1.1 V沉积电位下的还原过程中存在Ni<sup>2+</sup>的还原增强发生,导致Ni在Ni-Co合金中的含量升高,Co含量降低。

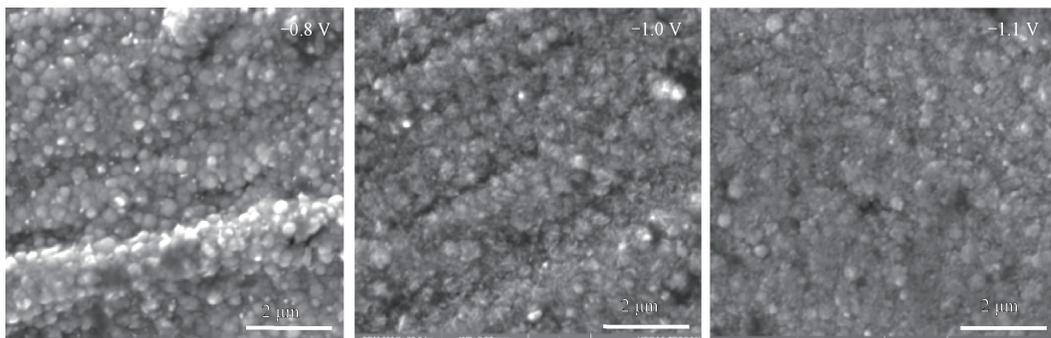


图9 ChCl-EG体系中在不同沉积电位下得到的Ni-Co合金SEM形貌

Fig. 9 SEM images of Ni-Co alloy under different deposition potentials in ChCl-EG

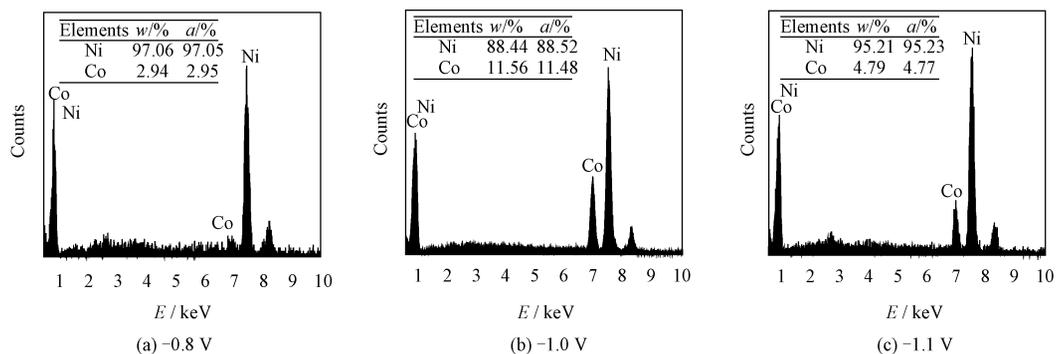


图10 ChCl-EG体系中在不同沉积电位下Ni-Co合金EDS分析

Fig. 10 EDS analysis of Ni-Co alloy under different deposition potentials in ChCl-EG

## 2.5 Ni-Co 合金晶型分析

图 11 为在 ChCl-EG 低共熔型离子液体中于  $-0.8 \sim -1.1$  V 沉积电位下恒电位还原 30 min 的 Ni-Co 合金的 XRD 图谱,分别在  $45.50^\circ$ 、 $51.80^\circ$  和  $76.40^\circ$  位置出现特征峰。图谱峰型与单质 Ni 谱图非常相似,这是由于 Co 的引入使其形成固溶体 Ni-Co 合金,Co 固溶于 Ni 的晶格中,使得晶体依然为立方结构,与单质 Ni 相似<sup>[22]</sup>,并形成较宽的特征峰。随沉积电位负移,特征峰逐渐变宽,Ni-Co 合金的晶粒得到细化。

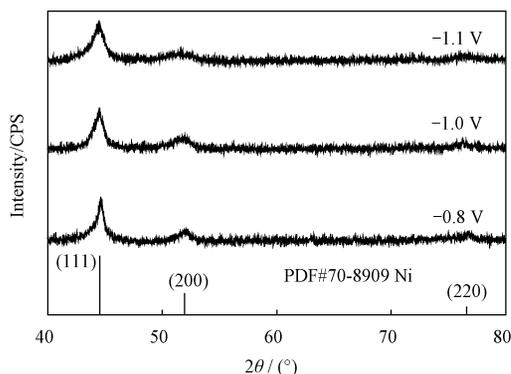


图 11 在 ChCl-EG 体系中不同沉积电位下 Ni-Co 合金的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of Ni-Co alloys Under different deposition potentials in ChCl-EG system

## 3 结论

(1) ChCl-EG 体系主要以胆碱结构和氢键结构形式存在,随着金属盐的加入,ChCl-EG 原有的有机结构不会被破坏。

(2) 低共熔型离子液体 ChCl-EG 体系的电化学窗口为  $-1.2 \sim -1.0$  V, Ni-Co 合金在该体系下还原电位为  $-0.6 \sim -1.13$  V,通过恒电位法得到的 Ni-Co 合金晶粒呈球形且尺寸较小,致密排列于基体表面,该电结晶过程为受扩散控制下的三维瞬时成核生长。随电位负移, Ni-Co 合金晶粒的尺寸减小,且 Ni-Co 合金中的 Co 含量也从 2.94% 上升到 11.56%,达到  $-1.1$  V 时 Co 含量下降为 4.79%。

## 参考文献

[ 1 ] 唐喆. 离子液体辅助合成介孔氧化铝[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.  
TANG Z. Ionic liquid assisted synthesis of mesoporous alumina[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East Chi-

na), 2013 (in Chinese).  
[ 2 ] SUN Y, HUANG H, VARDHAN H, et al. Facile approach to graft ionic liquid into MOF for improving the efficiency of CO<sub>2</sub> chemical fixation[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(32): 27124-27130.  
[ 3 ] 王治明. 离子液体的合成及其在有机合成中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.  
WANG M Z. Synthesis of ionic liquid and its application in organic synthesis[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007 (in Chinese).  
[ 4 ] LEGEAI S, SEBASTIEN D, STEIN N, et al. Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(11): 1661-1664.  
[ 5 ] LI M, WANG Z, REDDY R G. Cobalt electrodeposition using urea and choline chloride[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 123: 325-331.  
[ 6 ] 谭勇, 张久凌, 孙杰. ChCl-EG 低共熔溶剂体系中镍沉积的电化学行为研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(11): 255-260.  
TAN Y, ZHANG J L, SUN J. Study on electrochemical behavior of nickel deposition in ChCl-EG eutectic solvent system [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(11): 255-260 (in Chinese).  
[ 7 ] YANG P, ZHAO Y, SU C, et al. Electrodeposition of Cu-Li alloy from room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88(2): 203-207.  
[ 8 ] WANG S, GUO X, YANG H, et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 530-536.  
[ 9 ] 张世艳, 张伦武, 魏小琴, 等. 模拟海洋环境中 Ni-Co 合金镀层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护研究[J]. *表面技术*, 2017(9): 229-234.  
ZHANG S Y, ZHANG L W, WEI X Q, et al. Corrosion protection of Ni-Co alloy coating on AZ91D magnesium alloy in simulated marine environment[J]. *Surface Technology*, 2017(9): 229-234 (in Chinese).  
[ 10 ] MATTEI G, CDE J F, MAZZOLDI P, et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of Co, Ni, and Co-Ni alloy nanocluster-doped SiO<sub>2</sub> films by sol-gel processing[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(8): 3440-3447.  
[ 11 ] YAMAUCHI T, TSUKAHARA Y, YAMADA K, et al. Nucleation and growth of magnetic Ni-Co (core-shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 23(1): 75-84.  
[ 12 ] YOU Y H, GU C D, WANG X L, et al. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206: 3632-3638.  
[ 13 ] SRIVASTAVA M, YOGANANDAN G, GRIPS V K W. Electrodeposition of Ni and Co coatings from ionic liquid[J].

- Surface Engineering, 2012, 28(6): 424-429.
- [14] WHITEHEAD A H, POLZLER M, GOLLAS B. Zinc electrodeposition from a deep eutectic system containing cholinechloride and ethylene glycol[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 157(6): 328-334.
- [15] FLETCHER S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [16] ABBOTT A P, EL TTAIB K, RUDER K S. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids[J]. Transactions of the IMF, 2008, 86: 234-240.
- [17] HU M J, LIN B, YU S H. Magnetic field-induced solvothermal synthesis of one-dimensional assemblies of Ni-Co alloy microstructures[J]. Nano Research, 2008, 1(4): 303-313.
- [18] OSCAR D M, MOSTANY J, CARLOS B, et al. Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(2): 345-351.
- [19] TSUDA T, NOHOHIRA T, ITO Y. Nucleation and surface morphology of aluminum-lanthanum alloy electrodeposited in a LaCl-saturated AlCl-EtMeImCl room temperature molten salt [J]. Electrochimica Acta, 2003, 47(17): 2817-2822.
- [20] LIN Y P, ROBERT S J. Electrodeposition of Ni-Zn alloy II: electrocrystallization of Zn, Ni, and Ni-Zn alloy[J]. Electrochimica Acta, 1993, 140(5): 1304-1311.
- [21] SCHARIFER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [22] SYUKRI, BAN T, OHYA Y, et al. A simple synthesis of metallic Ni and Ni-Co alloy fine powders from a mixed-metal acetate precursor [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 645-649.