

基于低共熔溶剂电沉积铁纳米晶体：过电位、氢键给体对形貌的影响

韦 露, 毛宇杰, 赵新生, 魏永生, 李建伟

(江苏师范大学, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 系统研究铁在 3 种低共熔溶剂中的电沉积行为以及过电位和氢键给体对铁沉积物形貌的影响。结果表明, 在 DES1 和 DES2 中, 过电位对铁沉积物形貌没有明显影响, 但在 DES3 中过电位对铁纳米粒子的形貌有显著影响。此外, 研究结果还证实了氢键给体的种类对铁沉积物的形成有着密切的联系: 尿素氢键给体有助于片状网络结构铁膜的形成; 乙二醇氢键给体有助于准球形铁纳米粒子的形成; 而乙二醇和丙二酸氢键给体的协同作用有助于空心球和类毛线球状等纳米粒子的形成。

关键词: 铁纳米晶体; 电沉积; 低共熔溶剂

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0873-06

铁是地壳中含量最丰富的金属元素之一, 约占地壳质量的 5.1%, 仅次于氧、硅、铝。铁在元素周期表中位于第四周期第 VIII 族, 属于过渡金属, 具有不饱的 3d 电子和空的 3d 轨道, 通常表现出优异的催化性能。例如, 铁在合成氨以及硝酸盐或亚硝酸盐还原反应中是一种非常重要的催化剂^[1,2]。与铂、钨、金等面心立方金属不同, 铁属于体心立方晶格。因此, Fe(111)晶面具有最开放的结构, 而 Fe(110)晶面则具有紧密的结构。相关研究表明, 铁纳米催化剂的表面结构(即表面原子排布)对其催化性能有显著影响。例如, Somorjai 等^[1]研究表明, 在合成氨反应中具有开放结构的 Fe(111)晶面比 Fe(100)和 Fe(110)晶面表现出更高的催化性能。这 3 种铁单晶电极对合成氨的催化性能为: Fe(111)/Fe(100)/Fe(110) = 418/25/1。Chen 等^[2]研究证实铁纳米晶体的形貌对亚硝酸盐电还原性能有显著影响, 所制备铁纳米晶体的电还原性能依次为: 立方体 > 一系列十八面体 > 菱形十二面体/四方双锥。这是由于铁立方体表面为较开放的(100)晶面, 而菱形十二面体和四方双锥表面为最紧密的(110)晶面。

电沉积是制备金属纳米材料的常用方法之一, 通过调节电化学参数如过电位、电流密度和镀液组成及浓度等, 实现纳米粒子的粒径和形貌可控合成。如 Chen 等^[2]通过精确调控生长电位, 成功合成了具有完美晶型的菱形十二面体、四方双锥、立方体以及一系

列十八面体铁纳米晶体。Zheng 等^[3]通过控制沉积速率和传质速率的比值, 获得了不同枝晶结构的铁纳米线阵列。此外, Tourillon 研究小组^[4]和 Mehmood 研究小组^[5]分别利用纳米介孔膜和阳极氧化铝为模板, 成功制备了铁纳米线和纳米管。他们指出, 除了模板的使用外, 工作电极材料、pH 值、孔径以及镀液中铁前驱体的浓度等也是纳米线和纳米管形成的重要影响因素。然而, 在传统的电沉积中, 通常是在水溶液中进行, 因此很多金属(尤其是活泼金属如镁、锌、铁等)的电沉积严重受到水溶液的电化学窗口限制, 即析氢反应的影响^[6-8]。与水溶液相比, 离子液体因其宽的电化学窗口及独特的物理化学性质, 如极低的蒸气压、良好的电导性、热稳定性和化学稳定性等, 在电沉积领域受到人们广泛的关注^[9-11]。然而, 离子液体因其合成复杂、提纯困难、成本较高等缺点, 在一定程度上限制了其大规模工业化应用和发展。此外, 有些离子液体如吡啶和咪唑类等并非完全绿色, 其毒性与传统有机溶剂相当, 甚至大于传统有机溶剂^[12]。2003 年, Abbott 研究小组^[13]首次合成了一种由季铵盐和酰胺化合物形成的低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DES)。该溶剂无毒、可生物降解, 且合成过程原子利用率达 100%, 是一种新型绿色溶剂。除了酰胺化合物外, 多元醇和羧酸类化合物亦可作为氢键给体与季铵盐形成具有不同性质的低共熔溶剂。因其物理化学

收稿日期: 2018-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(21703088); 江苏省自然科学基金(BK20160210); 江苏师范大学自然科学基金(15XLR022)

作者简介: 韦 露, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83500842, E-mail: lwei057@jssu.edu.cn

性质与离子液体极其相似,低共熔溶剂通常还被称为低共熔类离子液体或离子液体类似物。最近,以低共熔溶剂为介质,运用电化学的方法形状控制合成了具有高指数晶面的铂、钯、金纳米晶体^[14-18]。本研究以不同氢键给体(尿素、乙二醇、丙二酸)与氯化胆碱形成的低共熔溶剂为介质,研究氢键给体以及过电位对铁沉积物形貌的影响,为可控合成具有特定形状的铁纳米晶体提供一种新的思路,具有重要的学术和应用价值。

1 实 验

实验使用的硫酸亚铁、氯化胆碱、尿素、乙二醇、丙二酸均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。使用的玻碳电极(GC, $\Phi=6$ mm)和氧化铝研磨粉(粒径为:5、1和0.3 μm)均购买于天津艾达恒晟科技发展有限公司。

氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂的制备:氯化胆碱和尿素按摩尔比为1:2添加到圆底烧瓶中并密封,置于80 $^{\circ}\text{C}$ 甘油浴中并磁力搅拌至无色液体,记为DES1。氯化胆碱-乙二醇基低共熔溶剂的制备:氯化胆碱和乙二醇按摩尔比为1:2添加到圆底烧瓶中并密封,在室温下磁力搅拌至无色液体,记为DES2。氯化胆碱-乙二醇-丙二酸基低共熔溶剂的制备:氯化胆碱、乙二醇和丙二酸按摩尔比为33.5:66:0.5添加到圆底烧瓶中并密封,在室温下磁力搅拌至无色液体,记为DES3。

将适量新配制的0.02 mol/L FeSO_4/DES 溶液加入自制的三电极电解池中,通过上海辰华仪器有限公司生产的CHI 660D电化学工作站进行电化学循环伏安和恒电位实验。其中,铂丝电极和铂片电极分别为参比电极和对电极。在电化学实验之前,玻碳工作电极先后分别使用5、1和0.3 μm 的氧化铝研磨粉进行机械抛光,超声清洗。

沉积得到的铁纳米晶体的SEM表征在日本Hitachi公司生产的S-4800场发射扫描电子显微镜上

进行,使用的加速电压为15 kV;TEM表征在日本电子株式会社生产的JEOL 2100高分辨透射电子显微镜(HRTEM)上进行,测试所用的加速电压为200 kV,选区电子衍射测试及X射线能谱(EDS)测试也在该HRTEM上进行。

2 结果与讨论

2.1 电化学循环伏安行为

因DES1体系室温下的粘度较大,这在一定程度上影响该体系中活性物质的迁移速率。Abbott等^[19]研究表明低共熔溶剂的粘度与温度有密切的联系,即粘度随温度升高而降低。因此,DES1体系的循环伏安测试在60 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。对于DES2和DES3体系,其室温下的粘度较低,故在这2种体系中的循环伏安测试在室温下进行。图1a给出了玻碳工作电极在纯DES1和0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$ 溶液中的循环伏安曲线。如图1a中的黑线所示,在DES1体系中玻碳电极上出现较明显电化学反应的阴极极限电位为-2.0 V,阳极极限电位为1.0 V,表明该介质的电化学窗口为3 V左右,与文献报道的结果基本一致^[20,21]。图1a中的红、蓝和绿线分别为玻碳工作电极在0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$ 溶液中前三周循环伏安曲线。从图中可以看出,在-1.03 V时开始产生阴极电流,随后在-1.33 V附近产生了明显的阴极电流峰(见图1a中红线),而在该电位下玻碳电极在纯DES1中扫描时并没有发现任何电流响应(见图1a中黑线),表明该电流峰归属于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 还原过程。此外,该还原电流随扫描周数的增加而显著增大(如图1a中蓝和绿线所示),因还原电流急速增大导致电流峰消失。当正向扫描至-0.20 V时开始产生氧化电流,并在-0.023 V时形成一个氧化电流峰,其归属于负向扫描时形成的 Fe^0 发生氧化。这些新形成的氧化态的铁在接下来的负向扫描过程中于-0.28 V附近重新被还原为 Fe^0 。

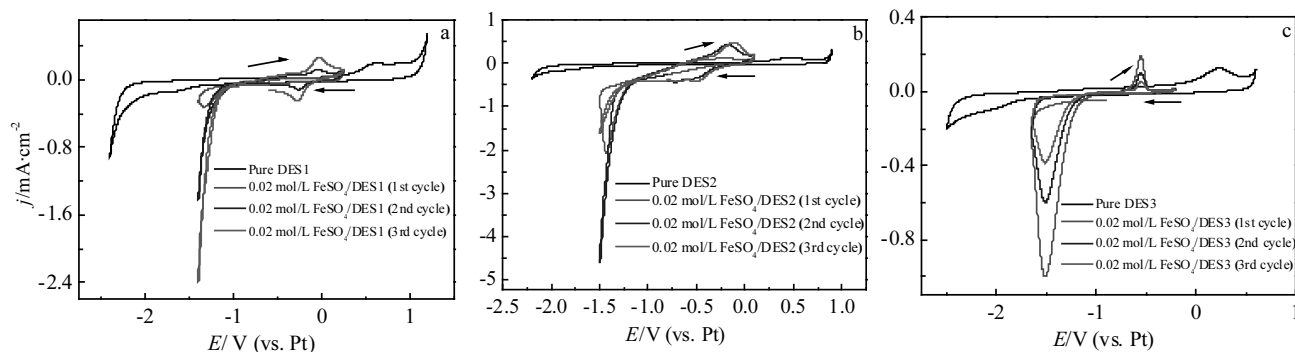


图1 玻碳电极在不同DES和0.02 mol/L FeSO_4/DES 溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of GC in different DES and 0.02 mol/L FeSO_4/DES solutions: (a) DES1, (b) DES2, and (c) DES3

如图 1b 中的黑线所示, DES2 的电化学窗口约为 3 V, 即阴极极限电位和阳极极限电位分别为 -2.1 和 0.8 V。该体系中铁的循环伏安行为与 DES1 中的类似, 在 -1.4 V 附近发生 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 还原反应。正向扫描至 -0.17 V 附近时, 新形成的 Fe^0 发生氧化; 随后, 这些氧化态的铁在接下来的负向扫描过程中于 -0.50 V 附近被重新还原为 Fe^0 。

DES3 中除了含有大量的多元醇氢键给体外, 还添加有少量的多元酸氢键给体。从图 1c 中的黑线可看出, 多元酸氢键给体的加入对体系的电化学窗口没有影响 (约为 3 V); 但对铁的循环伏安行为有显著的影响, 如图 1c 中红、蓝和绿线所示, 在 -1.5 V 附近形成的阴极还原电流峰为 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 还原反应。随后, 正向扫描至 -0.54 V 附近形成的氧化峰归因于 Fe^0 发生氧化。与 DES1 和 DES2 中的不同, 这新形成的氧化态铁在接下来的负向扫描过程中还原电位较负 (约 -1.5 V), 并入了 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ 还原电流峰。

2.2 过电位的影响

图 2 为 60 °C 下, 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$ 体系中玻碳电极在 -0.8、-1.0 和 -1.2 V 过电位下沉积 900 s

得到的 SEM 照片。从图中可以清晰地看出, 在这 3 个过电位下所获得的沉积物形貌相似, 均为表面粗糙的纳米膜 (见图 2a, 2b, 2c)。从高分辨率 SEM 结果可以看出, 不同过电位下所制得的这些铁纳米膜形貌一致, 均具有丰富的孔隙, 并呈片状网络结构 (见图 2 中插图)。这一结果表明, 在氯化胆碱-尿素基低共熔溶剂 (DES1) 体系中, 过电位对铁沉积物的形貌没有明显影响。为更清楚地观察铁沉积物的形貌及晶体结构, 进一步对其进行 TEM 表征。

图 3a 和图 3b 分别为 -1.0 V 过电位下沉积得到的铁纳米膜的低分辨率和高分辨率 TEM 照片。经测量, 所制备的铁沉积物的孔径为 20~200 nm, 纳米片的厚度为 10~20 nm (见图 3b)。图 3c 为铁沉积物的选取电子衍射 (SAED) 花样, 显示一种典型的多晶衍射环。经指数标定后可确认, 所获得的衍射花样与文献中报道体心立方 $\alpha\text{-Fe}$ 的衍射环特征一致^[22-24], 表明所制备的铁沉积物为 $\alpha\text{-Fe}$ 。根据 X 射线能谱 (EDS) 检测结果可知, 除了碳元素外只检测到铁元素 (见图 3d), 表明沉积得到的沉积物为金属态铁而非高价氧化态的铁。

图 4 给出了室温下, 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES2}$ 体系

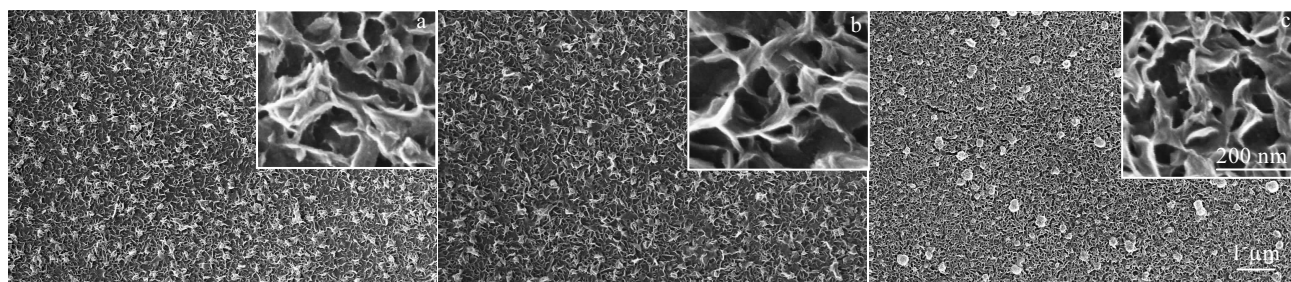


图 2 在 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$ 体系中不同过电位下沉积得到的铁沉积物 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Fe electrodeposited at different overpotentials in 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$: (a) -0.8 V, (b) -1.0 V, and (c) -1.2 V

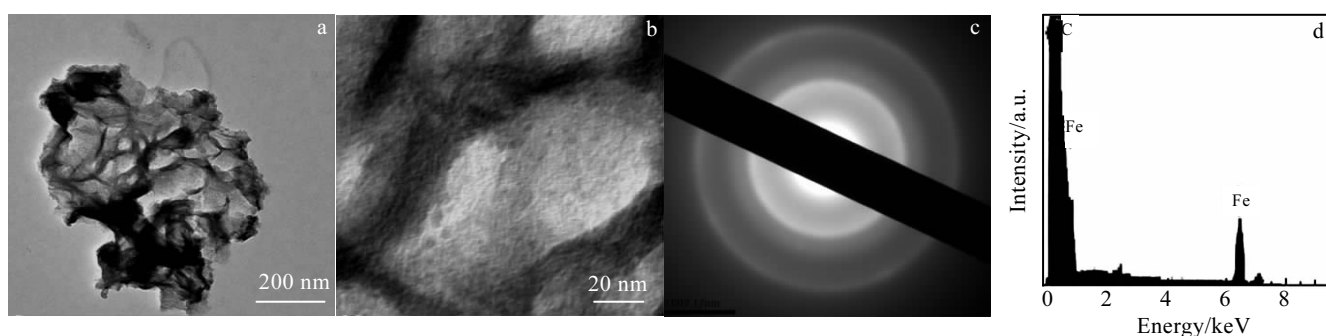


图 3 在 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$ 体系中, -1.0 V 过电位下沉积得到的铁沉积物的 TEM 及其高分辨率 TEM 照片、选区电子衍射花样和 EDS 能谱

Fig.3 TEM image (a), HRTEM image (b), SAED pattern (c), and EDS spectrum (d) of Fe electrodeposited at the overpotential of -1.0 V in 0.02 mol/L $\text{FeSO}_4/\text{DES1}$

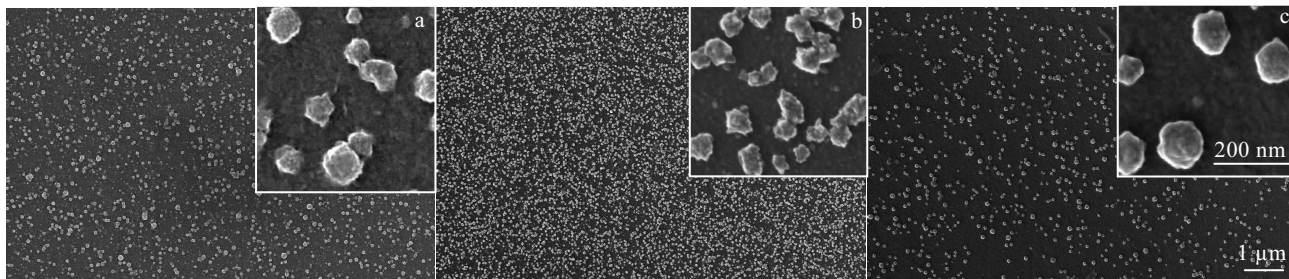


图 4 在 0.02 mol/L FeSO₄/DES2 体系中不同过电位下沉积得到的铁沉积物 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Fe electrodeposited at different overpotentials in 0.02 mol/L FeSO₄/DES2: (a) -0.8 V, (b) -1.0 V, and (c) -1.2 V

中玻碳电极在-0.8、-1.0 和-1.2 V 过电位下沉积 900 s 得到的 SEM 照片。经比较 SEM 照片可知，在 DES2 体系中过电位对粒子尺寸及分布密度有影响，在-1.0 V 过电位下获得粒径较小且分布较密的铁纳米粒子，而在-0.8 和-1.2 V 过电位下得到的粒径较大、分布稀疏。这可能是因为在-1.0 V 过电位下更有助于铁晶核的形成。此外，仔细比较了它们的高分辨率 SEM 照片（见图 4 插图），发现所得到的沉积物形貌没有显著差异，均为表面粗糙的准球形纳米粒子，表明在氯化胆碱-乙二醇基低共熔溶剂（DES2）体系中过电位对铁沉积物的形貌没有明显的影响。

特别地，还研究了 DES3 介质中不同过电位对铁沉积物的影响。图 5 给出了室温下，0.02 mol/L FeSO₄/DES3 体系中玻碳电极在-1.3、-1.35、-1.4 和-1.5 V 过电位下沉积 900 s 得到的 SEM 照片。低倍率 SEM

结果表明，在不同过电位下均得到单分散的铁纳米粒子。为了清楚地观察铁纳米粒子的形貌，进一步通过高分辨率 SEM 进行表征。如图 5 中插图所示，在-1.3 V 过电位下，所形成的铁纳米粒子为空心结构。然而，当过电位进一步负移至-1.35 V 时，形成类毛线球状的铁纳米粒子。为证实该纳米粒子是否为空心结构，进一步通过 TEM 表征，证实所形成的类毛线球状铁纳米粒子为实心而非空心结构（见图 6a），且表面为片状结构的聚集体（见图 6b）。选取电子衍射花样和 X 射线能谱表征显示所沉积得到的铁纳米粒子为多晶 α-Fe^[22-24]。然而，当过电位进一步负移至-1.4 和-1.5 V 时，分别形成表面为凸状物的准球形和团簇状的纳米粒子（见图 5c, 5d）。根据上述分析结果表明，在氯化胆碱-乙二醇-丙二酸基低共熔溶剂（DES3）体系中过电位对铁纳米粒子的形貌有显著的影响。

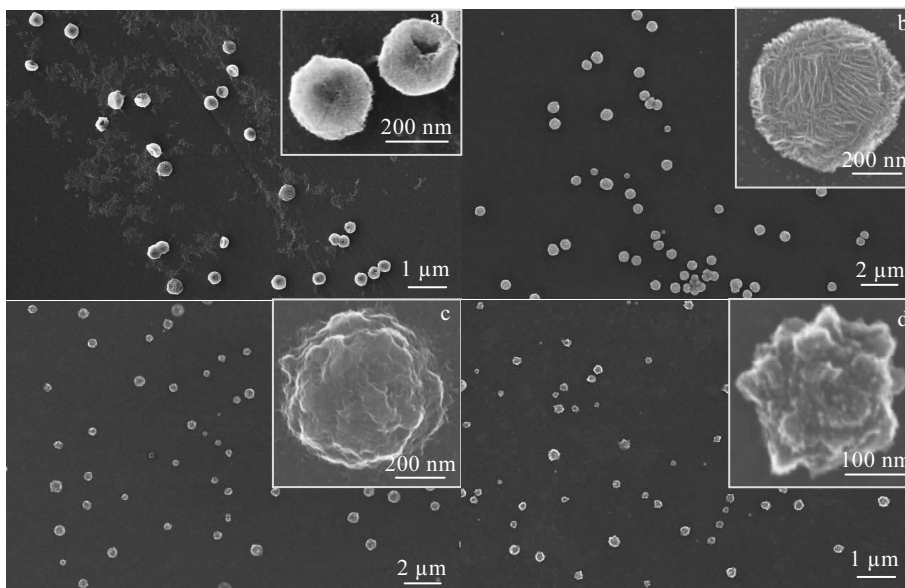


图 5 在 0.02 mol/L FeSO₄/DES3 体系中不同过电位下沉积得到的铁沉积物 SEM 照片

Fig.5 SEM images of Fe electrodeposited at different overpotentials in 0.02 mol/L FeSO₄/DES3: (a) -1.3 V, (b) -1.35 V, (c) -1.4 V, and (d) -1.5 V

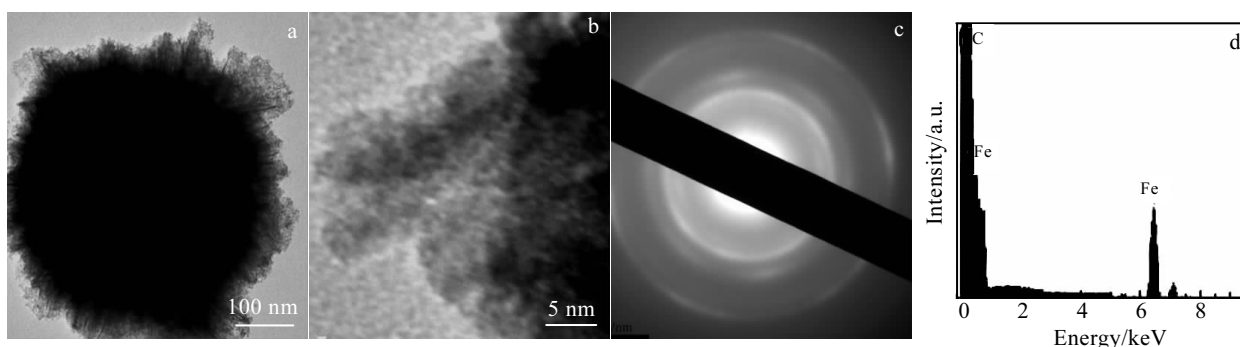


图6 在 0.02 mol/L FeSO₄/DES3 体系中，-1.35 V 过电位下沉积得到的铁沉积物的 TEM 照片及选区电子衍射花样和 EDS 能谱
Fig.6 TEM image (a), HRTEM image (b), SAED pattern (c), and EDS spectrum (d) of Fe electrodeposited at the overpotential of -1.35 V in 0.02 mol/L FeSO₄/DES3

2.3 氢键给体的影响

氢键给体对低共熔溶剂的物理化学性质，如凝固点、粘度、导电性和 pH 值等有着密切的联系，即通过调整季铵盐和氢键给体的种类和配比可获得各种不同物理化学性质。Abbott 等^[25]研究表明，在 DES1 和 DES2 体系中锌的电沉积及其沉积物的形貌受到传质、金属离子物种形成以及双电层结构等因素的影响。本工作研究了 3 种不同类型氢键给体对铁沉积及其形貌的影响。从图 2 和图 4 可以看出，对于 DES1 和 DES2 体系，过电位对铁沉积物没有明显的影响，但在同一过电位下不同氢键给体对铁沉积物的形貌有显著的影响。例如，在同一过电位下，在 DES1 中获得片状网络结构的铁纳米膜，而在 DES2 中则形成准球形铁纳米粒子。这可能是因为尿素氢键给体和乙二醇氢键给体在沉积过程中对铁晶面吸附选择性的差异，导致不同表面结构或形貌铁沉积物的形成。此外，经比较图 1b 和图 1c 的循环伏安曲线可知，铁在 DES2 和 DES3 中的沉积行为明显不同，表明丙二酸氢键给体对铁的沉积行为有显著影响。研究结果证实，丙二酸氢键给体的存在对铁沉积物的形貌有着重要影响（如图 5 所示）。

3 结论

1) 氢键给体的种类影响低共熔溶剂的物理化学性质，进而影响了铁在这 3 种低共熔溶剂中的电沉积行为。

2) 在氯化胆碱-尿素和氯化胆碱-乙二醇基低共熔溶剂体系中，过电位对铁沉积物的形貌没有明显的影响；而在氯化胆碱-乙二醇-丙二酸基低共熔溶剂体系中过电位对铁纳米粒子的形貌有显著的影响：当过电位从 -1.3 V 负移至 -1.5 V 时，铁纳米粒子的形貌由空心纳米球演变为类毛线球状铁纳米粒子为实心纳米

球，最后演变为表面为凸状物的准球形和团簇状的纳米粒子。

3) 氢键给体的种类对铁沉积物的形貌有显著影响：尿素氢键给体的存在有助于片状网络结构的铁纳米膜的形成；乙二醇氢键给体的存在有助于准球形铁纳米粒子的形成；在乙二醇和丙二酸氢键给体的共同作用下形成空心纳米球和类毛线球状实心纳米球等纳米粒子。

参考文献 References

- [1] Spencer N D, Schoonmaker R C, Somorjai G A *et al. Nature*[J], 1981, 294: 643
- [2] Chen Y, Chen S, Zhou Z *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131: 10 860
- [3] Zheng J Y, Kang M J, Song G *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2012, 14: 6957
- [4] Verbeeck J, Lebedev O I, Van T G *et al. Journal of The Electrochemical Society*[J], 2003, 150(10): E468
- [5] Mukhtar A, Khan B S, Mehmood T. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12: 4574
- [6] Hapiot P, Lagrost C. *Chemical Reviews*[J], 2008, 108(7): 2238
- [7] Abbott A P, McKenzie, K J. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2006, 8: 4265
- [8] Xu Jiamin(徐加民), An Maozhong(安茂忠), Su Caina(苏彩娜) *et al. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保)*[J], 2009, 29(6): 5
- [9] Qian J, Li X, Luan H *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(7): 1756
- [10] Yang Feilong(杨飞龙), Chen Chang'an(陈长安), Wang Xiaoying(王小英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(3): 763

- [11] Qian Jiangang(钱建刚), Luan Haijing(栾海静), Li Pengrui(李彭瑞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1969
- [12] Plechkova N V, Seddon K R. *Chemical Society Reviews*[J], 2008, 37: 123
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L *et al. Chemical Communications*[J], 2001(19): 2010
- [14] Wei L, Zhou Z, Chen S *et al. Chemical Communications*[J], 2013, 49: 11 152
- [15] Wei L, Fan Y, Tian N *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116: 2040
- [16] Wei L, Xu C, Huang L *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120: 15 569
- [17] Wei L, Lu B, Sun M *et al. Nano Research*[J], 2016, 9(11): 3547
- [18] Wei L, Sheng T, Ye J *et al. Langmuir*[J], 2017, 33: 6991
- [19] Abbott A P, Boothby D, Capper G *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2004, 126: 9142
- [20] Abbott A P, Capper G, McKenzie K J *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2007, 599: 288
- [21] Dale P J, Samantilleke A P, Shivagan D D *et al. Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 5751
- [22] Dong Wenzhong(董文仲), Dong Wensheng(董文胜), Dong Wenbo(董文波) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(5): 1
- [23] Sun Xiukui(孙秀魁), Chen Wenxiu(陈文绣), Xu Jian(徐 坚) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 1992, 41(11): 1842
- [24] Wang Cuiying(王翠英), Chen Zuyao(陈祖耀), Cheng Bin(程彬) *et al. Chinese Journal of Chemical Physics*(化学物理学报)[J], 1999, 12(6): 670
- [25] Abbott A P, Barron J C, Frisch G *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2011, 13: 10 224

Electrodeposition of Iron Nanocrystals from Deep Eutectic Solvents: Effects of Overpotential and Hydrogen Bond Donor on Morphology

Wei Lu, Mao Yujie, Zhao Xinsheng, Wei Yongsheng, Li Jianwei

(Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The electrodeposition behaviors of iron were investigated and the effects of overpotential and hydrogen bond donors on the iron morphology were also studied in three deep eutectic solvents. The results show that the overpotential has no effect on iron morphology in DES1 and DES2. However, the overpotential plays an important role in shape evolution of iron deposited in DES3. In addition, this result shows that changing the hydrogen bond donor kind obviously affects the morphology of the iron deposited. The presence of urea hydrogen bond donor is conducive to the formation of film with flake network structure; and ethylene glycol hydrogen bond donor can facilitate the formation of quasi-sphere; the synergy of ethylene glycol and malonic acid is beneficial to the formation of hollow nanospheres and yarn ball-like nanoparticles.

Key words: iron nanocrystals; electrodeposition; deep eutectic solvents

Corresponding author: Wei Lu, Ph. D., Associate Professor, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83500482, E-mail: lwei057@jsnu.edu.cn