

DOI: 10.13208/j.electrochem.150844

Artical ID:1006-3471(2015)06-0543-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(6): 543-547

Http://electrochem.xmu.edu.cn

镧在低共熔溶剂中的电沉积研究

王 莉^{1,2}, 樊友军^{1*}, 韦 露², 刘海霞², 孙世刚^{2*}

(1. 广西师范大学化学与药学院, 广西低碳能源材料重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以氯化胆碱/尿素低共熔溶剂为介质通过恒电位沉积法成功制备了形状和尺寸均一的橄榄状镧粒子. 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线能量色散谱(EDX)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术对所制备的样品进行表征. 同时, 研究了沉积电位、温度和时间等因素对样品尺寸、形貌的影响, 确定恒电位法制备橄榄状镧粒子的工艺优化条件为沉积电位 -1.7 V、温度 80 °C 和沉积时间 15 min.

关键词: 低共熔溶剂; 镧; 电沉积

中图分类号: TQ153.1; O646

文献标识码: A

稀土镧及其合金被广泛应用于冶金工业、永磁材料、热电材料、储氢材料、光催化材料以及电池电极材料等领域^[1-4]. 镧的性质活泼, 难以在水溶液中电解制备, 故常采用熔融电解法来制备金属镧. 然而, 无论采用氯化镧还是氧化镧电解法, 都需要较高的电解温度, 对设备的要求及能耗都很高^[4-5]. 离子液体具有电化学窗口宽、熔点低、蒸汽压低等优点, 可以在常温下实现金属镧的电解制备, 如 Legeai 等^[6]报道了 La(III)在 1-辛基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰基)亚胺离子液体中的电沉积行为. 但离子液体的成本较高且具有一定的毒性, 这限制了进一步的实际应用. 因此, 探索新的镧电沉积体系具有十分重要的意义.

低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)具有蒸汽压低、无毒性、可生物降解、溶解性和导电性优良、电化学稳定窗口宽等独特的物理化学性质, 在功能纳米材料的绿色合成领域体现出潜在的应用价值^[7-8]. 作者以 DESs 为介质, 分别合成了由 {910} 及其邻近高指数面包围的凹二十四面体 Pt 纳米晶以及具有尖锐单晶花瓣和高密度原子台阶的 Pt 纳米花催化剂^[9-10], 电化学测试显示它们都对乙醇氧化表现出比商业 Pt 黑更高的电催化活性

和稳定性. 有关稀土金属在 DESs 中的电沉积研究尚未见文献报道. 本文以氯化胆碱/尿素 DESs 为介质, 采用恒电位法成功制备了尺寸和形状分布较均一的橄榄状镧粒子, 并研究了沉积电位、温度和沉积时间等因素对镧粒子尺寸及形貌的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、氯化胆碱($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$)和尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)购于国药集团化学试剂有限公司, 所用试剂均为分析纯, 实验用水均为 Milli-Q 超纯水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

PAR 263A 型恒电位仪/恒电流仪(美国 EG&G 公司)、S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司)、JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司)、Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Physical Electronics 公司).

1.2 DESs 的制备

本文使用的氯化胆碱/尿素 DESs 按文献方法制备^[9-10], 具体过程如下: 氯化胆碱在无水乙醇中重结晶 2 次, 并于 80 °C 下真空干燥 12 h; 尿素在三次蒸馏水中重结晶 2 次, 并于 80 °C 下真空干燥 12

收稿日期: 2015-09-11, 修订日期: 2015-10-21 * 通讯作者, Tel: (86-773)5846279, (86-592)2180181, E-mail: youjunfan@mail-box.gxnu.edu.cn, sgsun@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21463007, No. 21263002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(No. 201305)、广西自然科学基金项目(No. 2013GXNSFAA019024)和广西教育厅科学技术研究项目(No. 2013YB026)资助

h. 按氯化胆碱/尿素摩尔比为 1/2 的比例混合后,密封,80 °C 下搅拌至均一无色的液相. 所制备的 DESs 在 80 °C 下真空干燥至几乎无水待用.

1.3 样品的电化学制备

电化学实验采用三电极体系,工作电极为玻碳电极(GC, $\phi = 5.0$ mm),使用前分别用 5.0、1.0、0.3 μm Al_2O_3 粉抛光,超声清洗,最后用无水乙醇和超纯水冲洗干净. 辅助电极为铂丝电极,准参比电极为 Pt 片电极,文中提到的电极电位均相对于 Pt 准参比电极. 80 °C 下,以 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 DESs 溶液为电解质,于 -1.7 V 恒电位沉积 15 min,即可制得典型的橄榄状镧粒子.

2 结果与讨论

2.1 La^{3+} 在 DESs 中的电化学行为

图 1 给出 GC 电极在不同浓度 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{DESs}$ 溶液中的循环伏安曲线. 由图中的曲线 a 可知,在 -2.0 V ~ -1.0 V 的电位区间,没有出现明显的氧化还原电流,表明 GC 电极在 DESs 中的电化学窗口为 3 V 左右,这与文献报道的结果一致^[9-10]. 当溶液中含 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 时,在 -1.8 V 附近出现 1 个不可逆的还原电流峰(曲线 b),这归因于溶液中 La^{3+} 的电化学还原过程^[11]. 随着 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度的提高,该还原峰电流明显增大,且峰位正移至 -1.6 V 附近.

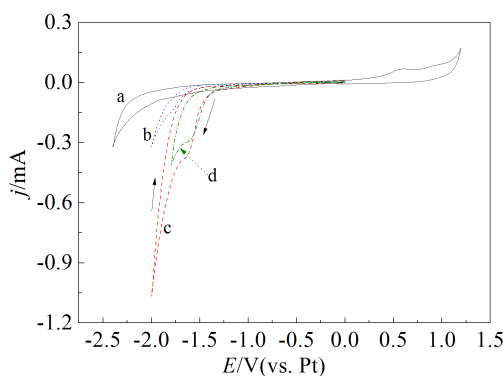


图 1 80 °C 下、扫速为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 GC 电极在不同浓度 $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{DESs}$ 溶液中的循环伏安曲线

a. 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; d. 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammograms of GC electrode in $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{DESs}$ solution with different concentrations under 80 °C at a scan rate of 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

a. 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; c. 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; d. 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 橄榄状 La 粒子的微观特征

图 2A、2B 分别给出了所制备镧粒子的 SEM 和 TEM 照片. 由图可知,所得镧粒子呈现橄榄状结构,形态和尺寸分布较均一,其平均粒径为 1097 nm. 图 2C 为所制备样品的 EDX 谱图,图中只显示了 La 和 O 元素的信号,没有其它杂质峰,指示镧粒子的表面洁净没有 DESs 的残留物. 为进一步证实所制备样品中 La 的存在形态,进行了 XPS 表征. 如图 2D 所示,结合能 835.4 eV 附近的峰归属于镧的金属态 $\text{La}(0)$,而结合能 838.7 eV 附近的峰归属于三价镧的氧化物峰即 $\text{La}(\text{III})$ ^[12]. 计算得样品中 $\text{La}(0)$ 的相对含量为 45.7%,低于 $\text{La}(\text{III})$ 的相对含量,这可能是由于,样品在 XPS 的测试过程中不可避免地受到空气的影响导致部分 La 被氧化.

2.3 制备橄榄状 La 粒子的影响因素

1) 沉积电位的影响

图 3 为不同沉积电位下制备样品的 SEM 照片,从图 3 中可以看出,当电位为 -1.69 V 时,所得产物的形态和尺寸不均一,除出现橄榄状粒子外还存在较小的球形颗粒. 电位负移至 -1.7 V 时,产物几乎都为形貌和尺寸均一的橄榄状粒子. 当电位进一步降为 -1.71 V 时,粒子开始出现明显的团聚,且形貌变得不规则. 上述结果表明,在 -1.7 V 电位下进行沉积为宜.

2) 温度的影响

控制电位为 -1.7 V、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、时间为 30 min 时,于不同反应温度下进行沉积,图 4 给出了所制得样品的 SEM 照片. 从图 4 中可知,反应温度对样品的形貌和尺寸影响较大,60 °C 下所得产物为形貌和尺寸均一的类球形颗粒. 温度升至 80 °C 时,产物几乎都为形貌和尺寸均一的橄榄状粒子. 当温度进一步升高至 100 °C 时,粒子的形态和尺寸均一性降低,且出现较大范围的团聚现象. 因此,80 °C 下有利于生成形貌和尺寸均一的橄榄状粒子.

3) 沉积时间的影响

控制电位为 -1.7 V、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 80 °C 时,图 5 给出了不同沉积时间下制备样品的 SEM 照片. 从图 5 中可知,使用不同沉积时间均可获得形态较均一的橄榄状镧粒子,但沉积时间对颗粒的尺寸影响较大. 统计分析指出,沉积时间为 1、5、15 和 30 min 时,所得产物的平均粒径分别为 746、777、1097 和 1793 nm. 值得注意的

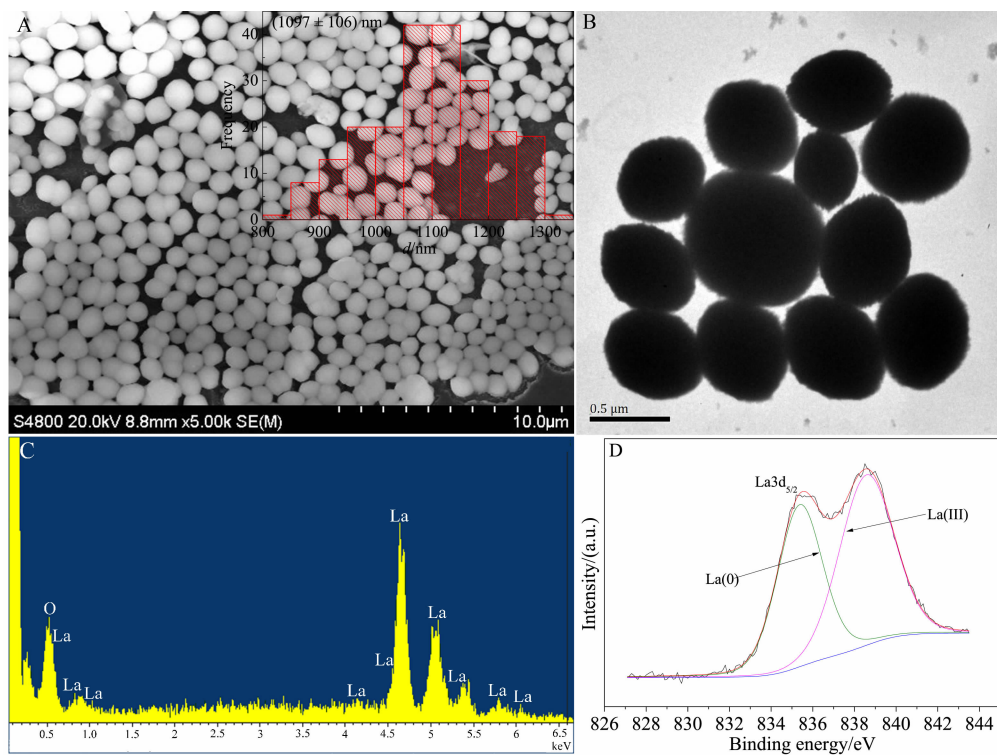


图 2 样品的 SEM 照片(A)、TEM 照片(B)、EDX 谱图(C)和 XPS 谱图(D)
Fig. 2 SEM image (A), TEM image (B), EDX pattern (C) and XPS spectrum (D) of the sample

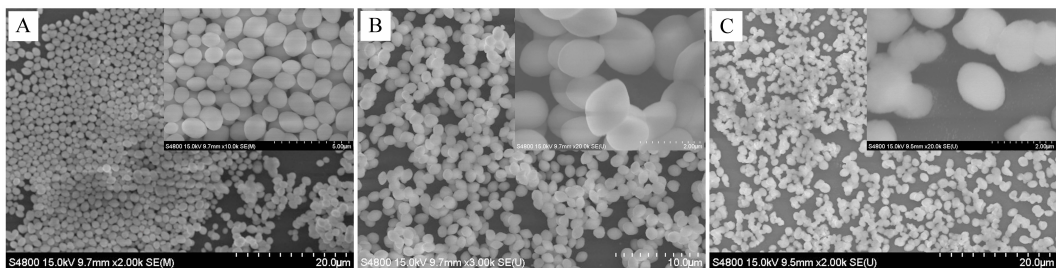


图 3 不同沉积电位下制备样品的 SEM 照片 A. -1.69 V;B. -1.70 V;C. -1.71 V
Fig. 3 SEM images of the samples prepared at different potentials A. -1.69 V; B. -1.70 V; C. -1.71 V

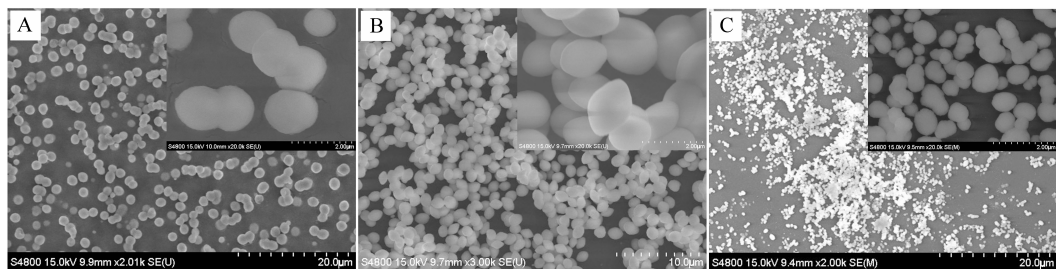


图 4 不同温度下制备样品的 SEM 照片(插图为高放大倍率电镜图片)
A. 60 °C;B. 80 °C;C. 100 °C
Fig. 4 SEM images of the samples prepared at different temperatures (the insets are high magnification images)
A. 60 °C; B. 80 °C; C. 100 °C

是，沉积时间为 15 min 时可在电极表面获得近乎 呈单分散性的橄榄状镧粒子,而当沉积时间为 1、5

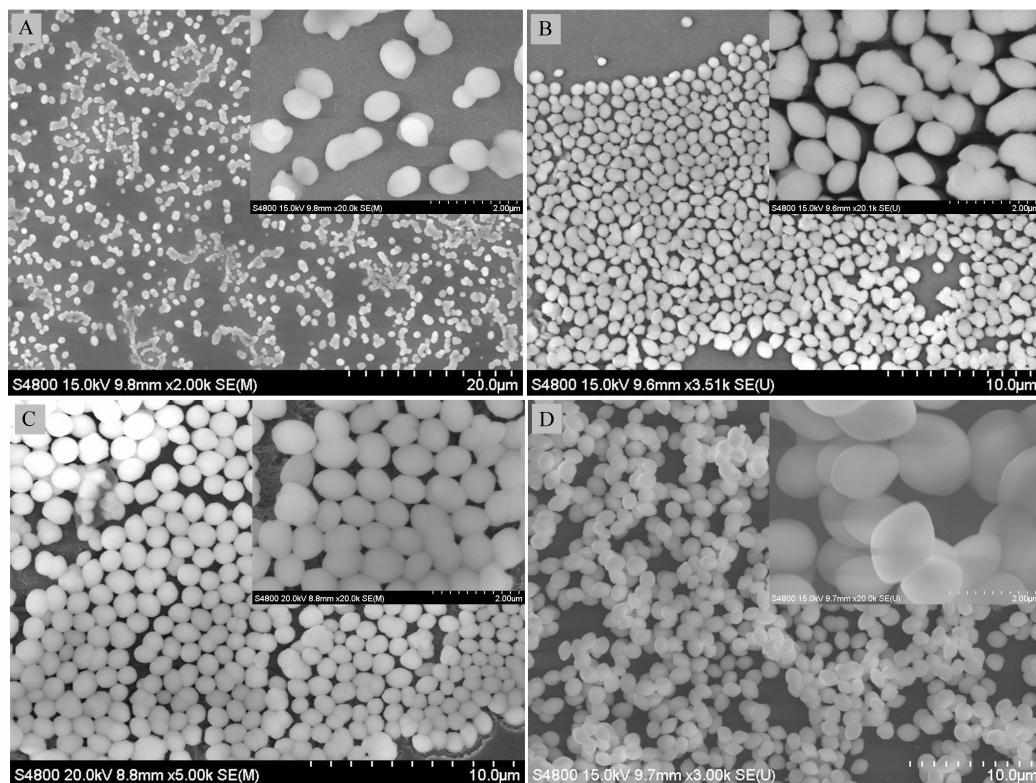


图 5 不同沉积时间制备样品的 SEM 照片(插图为高放大倍率电镜图片)

A. 1 min; B. 5 min; C. 15 min; D. 30 min

Fig. 5 SEM images of the samples prepared at different deposition time (the insets are high magnification images)

A. 1 min; B. 5 min; C. 15 min; D. 30 min

和 30 min 时, 产物颗粒均存在不同程度的团聚现象, 因此沉积时间以 15 min 为宜.

3 结 论

以氯化胆碱/尿素 DESs 为介质通过恒电位沉积法成功制备了形态和尺寸均一的橄榄状镧粒子, 系统研究了沉积电位、温度和时间等因素对样品形貌及尺寸的影响. 实验结果表明, 恒电位法制备橄榄状镧粒子的优化工艺条件为: 沉积电位 -1.7 V、温度 80 °C 和沉积时间 15 min. 本研究为稀土金属及其合金的电化学形状控制合成提供了新的思路.

参考文献 (References):

- [1] Li M (李梅), Liu Z G (柳召刚), Hu Y H (胡艳宏), et al. Rare earth elements and their analytical chemistry (1st Ed.) [M]. Beijing: Chemistry Industry Chemistry (化学工业出版社), 2009: 14.
- [2] Zhang Y H, Zhu T J, Zhao X B, et al. Flower-like nanostructure and thermoelectric properties of hydrothermally

synthesized La-containing Bi_2Te_3 based alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(2/3): 484-488.

- [3] An M Z, Lang J L, Sun D Z. Electrodeposition of La-Ni alloy films in a nonaqueous system[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(8): 891-896.
- [4] Yoshida H, Kato S, Hattori T, et al. Photocatalytic steam reforming of methane over platinum-loaded semiconductors for hydrogen production[J]. Chemistry Letters, 2007, 36(3): 430-431.
- [5] Matsuura H, Numata H, Fujita R, et al. Reprocessing of spent hydrogen absorbing alloys by using electrochemical techniques in molten salts[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2/4): 439-442.
- [6] Legeai S, Diliberto S, Stein N, et al. Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(11): 1661-1664.
- [7] Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, et al. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis[J]. Angewandte Chemie-International Edition,

- 2008, 47(47): 9100-9103.
- [8] Wei L(韦露), Fan Y J(樊友军). Progress of deep eutectic solvents and their applications[J]. Chemistry(化学通报), 2011, 74(4): 333-339.
- [9] Wei L, Fan Y J, Tian N, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents—a new route to prepare Pt nanocrystals enclosed by high-index facets with high catalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(2): 2040-2044.
- [10] Wei L, Fan Y J, Wang H H, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents of Pt nanoflowers with enhanced activity for ethanol oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2012, 76: 468-474.
- [11] Kim P(金炳勋), Xie H W(谢宏伟), Gu H M(顾惠敏), et al. Electrochemical study on electrodeposition of La^{3+} in EMIMBF₄ ionic liquid[J]. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程). 2012, 41(4): 509-602.
- [12] An X S, Fan Y J, Sun S G, et al. Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electrooxidation[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 8912-8918

Electrodeposition of Lanthanum in Deep Eutectic Solvents

WANG Li^{1,2}, FAN You-jun^{1*}, WEI Lu², LIU Hai-xia², SUN Shi-gang^{2*}

(1. *Guangxi Key Laboratory of Low Carbon Energy Materials, College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China;*

2. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

Abstract: With the choline chloride/urea deep eutectic solvents (DESs) as the medium, the olive-like lanthanum particles with uniform shape and size were successfully prepared through a potentiostatic deposition method. The prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At the same time, the effects of deposition potential, temperature and time on the size and morphology of samples were investigated. The results demonstrated that the optimum conditions for the preparation of olive-like lanthanum particles were as follows: deposition potential of -1.7 V, temperature of 80 °C and deposition time of 15 min.

Key words: deep eutectic solvents; lanthanum; electrodeposition