

Electrodeposition of Co Nanowires by Template-Free Method in CoCl₂-EMIC Ionic Liquid

Tao Ning^{1,2}, Hui Liu^{3*}, Yuqi Chen², Zhimin Li¹, Bing Li^{2*}, Xinwei Liu³, Yang Yu³

¹School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an Shanxi

²School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai

³Shanghai Power & Energy Storage Battery System Engineering Technology Co. Ltd., Shanghai

Email: ^{*}liuhui@spes.net.cn, ^{*}bingli@ecust.edu.cn

Received: Apr. 9th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

The reaction characters on working electrode at different electrochemical conditions for the electrodeposition of Co nanowires in CoCl₂-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (CoCl₂-EMIC) ionic liquid were studied by using square wave voltammetry, chronoamperometry and chronopotentiometry methods. The appropriate condition for electrodeposition of Co nanowires was determined. It was founded that Co nanowires could be obtained under -0.65 V and Co electrodeposition on W electrode at initial stage followed the instantaneous nucleation model controlled by diffusion and 3D growth process. Meanwhile, the stability of this ionic liquid in the air was investigated and the results indicated that CoCl₂-EMIC can be saved for 96 h without absorbing water. Moreover, the ionic liquids saved in the air were used for electrodeposition and Co nanowires can be obtained.

Keywords

Co Nanowires, Ionic Liquid, Electrodeposition

CoCl₂-EMIC离子液体中无模板电沉积钴纳米线

宁涛^{1,2}, 刘辉^{3*}, 陈宇琦², 李智敏¹, 李冰^{2*}, 刘新伟³, 余洋³

¹西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 陕西 西安

²华东理工大学机械与动力工程学院, 上海

³上海动力储能电池系统工程有限公司, 上海

Email: ^{*}liuhui@spes.net.cn, ^{*}bingli@ecust.edu.cn

^{*}通讯作者。

收稿日期: 2020年4月9日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

摘要

在 CoCl_2 -EMIC离子液体体系中, 采用方波电位、计时电位和计时电流的方法, 研究了不同电化学条件下工作电极上的反应特性, 确定适合电沉积制备钴纳米线的条件。研究发现: 在 -0.65 V 的电位下, 可以获得钴纳米线, 其在钨电极上电沉积初始过程遵循扩散控制瞬时成核模型和三维生长方式。同时探索了此种离子液体在空气中的稳定性, 结果表明该离子液体在空气中可以稳定保持96小时, 不会吸收水分, 同时在空气条件下可以实现钴纳米线的电化学沉积。

关键词

钴纳米线, 离子液体, 电沉积

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

一维纳米材料由于具有较大的长径比以及各向异性的特点, 在光电子装置、传感器、能量存储与转换等领域有着广阔的应用前景。其中磁性金属纳米线材料因具有高比表面积及特殊的磁学性能, 在垂直磁记录材料中将发挥巨大的作用, 不但能提高磁存储的密度, 同时也能够避免自退磁现象[1] [2]。钴作为重要的软磁材料, 其纳米线具有与形貌相关的磁各向异性, 成为近年来磁记录材料的研究热点。目前钴纳米线采用模板电沉积方法制备, 多采用阳极氧化铝为模板, 首先要设计制备氧化铝模板的孔道结构, 在电沉积制备结束后, 还要通过碱性溶液去除氧化铝模板, 使制备过程繁琐复杂, 耗时过长[3] [4]。因此, 探索无模板的钴纳米线制备工艺可以节省时间, 简化制备工艺, 具有十分重要的工业意义。

离子液体指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐, 一般由有机阳离子和无机或有机阴离子构成, 是一种环境友好的溶剂[5]。因其具有较好的化学稳定性与热稳定性, 电化学窗口宽, 并且可再生循环使用, 对环境无污染的优点, 近年来, 各种类型的离子液体常被用于替代水溶液作为电沉积的电解质[6] [7], 各种金属或合金纳米线, 如 Al [8], Cu [9], SnCo [10], FeCoZn [11]等可以通过在离子液体中采用无模板的电沉积方法制备。但是离子液体目前存在的较大问题就是对空气中的水分很敏感, 不能在空气中使用, 这也是离子液体电沉积没有广泛工业化应用的主要原因之一。基于前人的研究, 本工作配制了 CoCl_2 -EMIC 离子液体, 在不使用模板的情况下直接电沉积出钴纳米线, 同时研究了 CoCl_2 -EMIC 离子液体在空气中对水的稳定性, 探索在空气下电沉积纳米线的可行性。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及试剂

纯度为 99.7% 以上的无水氯化钴(Alfa Aesar); 氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(EMIC), 纯度大于 97%

(ACROS); 高纯钴, 纯度大于 99.5% (Aladdin); 石墨棒由中钢集团上海新型石墨材料有限公司提供; 高纯钨由宝钨荣昌金属材料有限公司提供; 硝酸、丙酮、乙腈等试剂均为分析纯。

2.2. 实验仪器

手套箱: 型号 SUPER(1220/450), MIKROUNA 公司; 恒温磁力搅拌器: 型号 ZNCL-T, 上海巴玖实验有限公司; 电子天平: CPA225D, SARTORIUS; 电化学工作站: PAR2273, 美国普林斯顿; 烘箱: DHG-9070 型干燥箱, 上海一恒科技有限公司; 扫描电镜/能谱仪: 型号 SEM(JSM-6360LV) EDS(Falcon), 日本电子 JEOL 公司; X 射线衍射仪: 型号 Rigaku D/mas2550X, 日本理学公司(Rigaku); 振动样品磁强计: 型号 Lakeshore7407, China Trend Limited。电解池、参比电极、工作电极和对电极均为实验室自制。

2.3. CoCl_2 -EMIC 离子液体的配制

由于无水氯化钴和 EMIC 都容易吸水, 所以要在充满高纯氩气气氛的手套箱内保存, 离子液体的配制也在手套箱内进行。按 CoCl_2 与 EMIC 摩尔比为 4:6 进行配制, 将称量好的 EMIC 放入电解池中, 在恒温磁力搅拌器上搅拌, 以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到 120°C , 再向其中缓慢加入无水 CoCl_2 , 在 120°C 下保温 2 小时, 最终形成蓝色的离子液体电解液。

2.4. 电沉积实验

电沉积采用传统三电极体系, 加热 120°C 的条件下进行, 以钨片作为基体, 并引出直径为 0.1 cm 的钨丝作为工作电极(阴极), 高纯钴片为辅助电极(阳极), 自制的钨丝浸入摩尔比 4:6 的 CoCl_2 -EMIC 离子液体, 并封存在底部有多孔玻璃砂芯的圆管中作为参比电极。参比电极长期保存在手套箱内, 可多次使用。电沉积所用的钨丝和钨片先用颗粒度逐渐减小的砂纸打磨, 去离子水清洗后放入 2 M HNO_3 溶液中浸泡 10~15 分钟去除多余的氧化物, 再用丙酮浸泡脱脂, 烘干后备用。沉积结束后, 钨片用先用乙腈清洗, 再用丙酮清洗后干燥。

2.5. 表征方法

本文采用扫描电子显微镜对沉积物表面形貌进行分析, 采用与扫描电镜联用的能谱仪对沉积物进行成分分析, 采用透射电子显微镜观察沉积物的微观结构, 利用振动样品磁强计测量磁滞回线。

3. 结果与讨论

3.1. 电化学分析

采用方波伏安法、计时电位法研究了 Co 在 CoCl_2 -EMIC 离子液体中的电化学行为, 以确定电沉积具体实验条件。图 1 为 Co^{2+} 离子在摩尔比 4:6 的 CoCl_2 -EMIC 电解液中(120°C)方波伏安曲线的拟合图, 可以明显的看到, 在 -0.28 V 处有一个很强的还原峰, 对应着 2 价 Co^{2+} 被还原的过程。采用计时电位法的测试曲线如图 2 所示, 当采用较小的电流密度时, 如 $-0.106\text{ mA}/\text{cm}^2$, 电位曲线只出现一个平台, 这是因为此过程中工作电极附近的 Co^{2+} 被还原, 电解液中的离子能及时扩散到电极附近参与还原反应, 此时只有 Co^{2+} 离子被还原。当电流密度逐渐增加至 $-0.954\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 电解液中的 Co^{2+} 先迅速参与还原反应, 而周围离子来不及扩散到电极附近, 为了维持电流密度, 工作电极附近的 EMI^+ 离子参与还原。所以在计时电流曲线上出现了两个平台, 分别为 -0.3 V 对应于 Co^{2+} 的还原和 -1.3 V 对应 EMI^+ 离子的还原。由图还可以看出, 随着电流密度的增大, 从第一个平台过渡到第二个平台的时间也在逐渐减小。

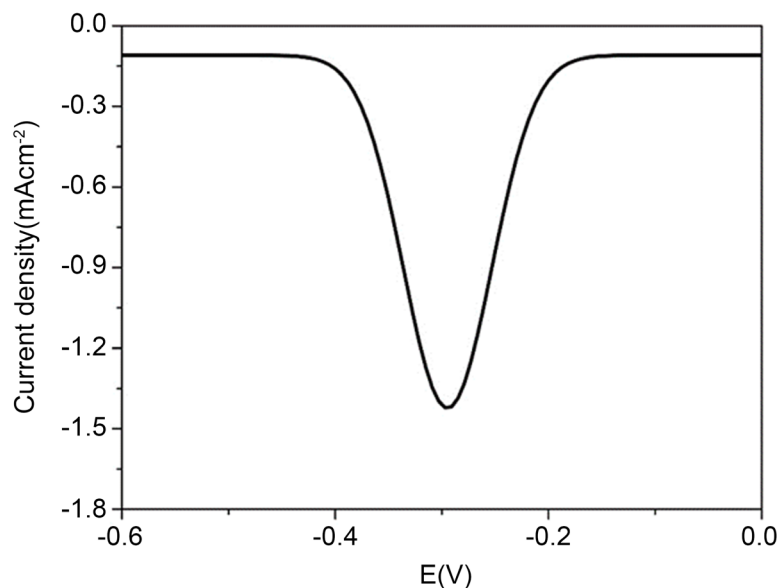


Figure 1. Square-wave voltammograms recorded on W electrode in CoCl_2 -EMIC ILs (mole ratio 4:6) at 120°C
图 1. 摩尔比为 4:6 的 CoCl_2 -EMIC 离子液体在钨电极上的方波伏安图(120°C)

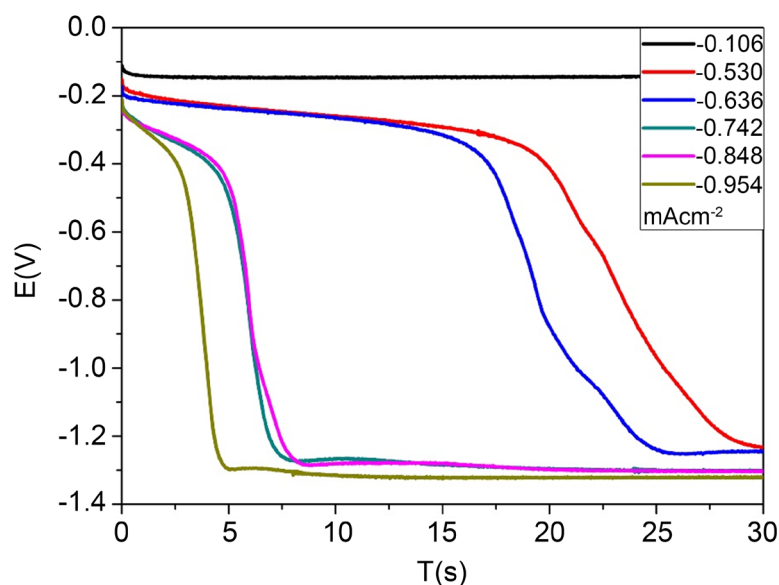


Figure 2. Chronopotentiograms recorded at different current densities recorded on W electrode in CoCl_2 -EMIC ILs (mole ratio 4:6) at 120°C

图 2. 摩尔比为 4:6 的 CoCl_2 -EMIC 离子液体在钨电极上不同电流密度下的计时电位曲线(120°C)

为了进一步研究摩尔比为 4:6 的离子液体 CoCl_2 -EMIC 中钴在钨电极上的成核过程, 研究了三电极体系中不同过电位下的计时电流曲线。电压瞬态时的电流曲线表现出明显的成核过程: 当电容电流开始衰减, 测试电流逐渐达到最大值 I_m , 对应的时间为 t_m ; 然后电流随着时间的延长开始下降, 最终达到一个稳定值。当过电位增加时, 最大电流也在增加, 且电流迅速增加的时间缩短, 说明诱导时间变短。Hills 等[12]提出了两种极限情况下的成核模型, 瞬时模型和连续模型, 瞬时模型指在施加电压的瞬间, 所有的成核点都被激活; 而连续模型指在计时电流实验过程中, 成核点逐渐被激活。这两种成核模型满足以下程

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp[-1.2564(t/t_m)] \right\}^2 \quad (\text{瞬时模型}) \quad (1)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2] \right\} \quad (\text{连续模型}) \quad (2)$$

式中, I : 电流密度, I_m : 最大电流密度, t : 时间, t_m : 电流密度达到最大值 I_m 时对应的时间。

为了辨别这两种成核过程, 将即时电流曲线做拟合处理, 令时间 $t' = t - t_0$, 最大电流对应的时间 $t'_m = t_m - t_0$, 令电流 $I' = I_m - I_0$, 此时最大电流 $I'_m = I_m - I_0$, 其中 t_0 为电流 I 随 $t^{1/2}$ 呈线性的起始时间, I_0 为其对应的电流。由 I'/I'_m 与 t'/t'_m 对应的无因次点以及利用等式 1 和 2 得到理论曲线组合成图 3。从图中可以看出其无因次曲线更靠近瞬时成核的无因次曲线, 表明金属钴在钨电极上电沉积初始过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式[13]。

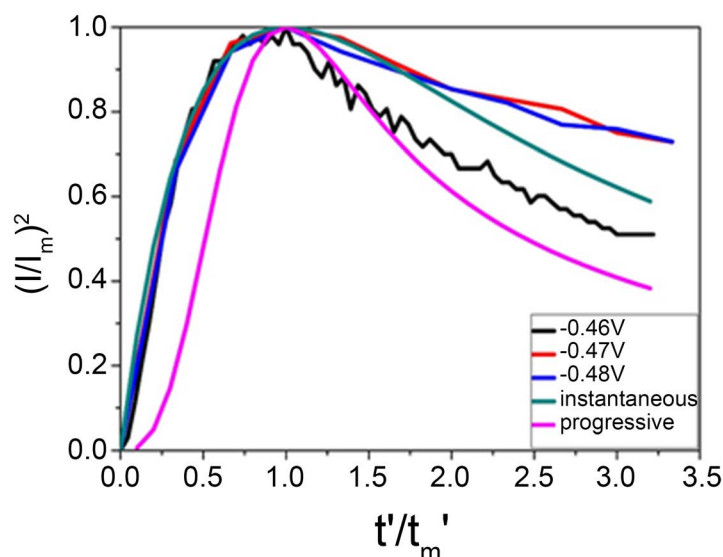


Figure 3. Non-dimensional $(I/I_m)^2 - (t'/t'_m)$ curves in $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ ILs with mole ratio of 4:6 at 120°C

图 3. 摩尔比为 4:6 的 $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ 离子液体的无因次 $(I/I_m)^2 - (t'/t'_m)$ 曲线(120°C)

3.2. 钴的电沉积和形貌分析

通过电化学分析结果可知, 调节一定的电沉积条件, 可以改变电解液电沉积中发生还原反应速率, 并且影响钴形核生长的特性, 从而引导特殊纳米结构的生成。经过优化离子液体组成、电沉积温度和沉积电位等条件, 最终在 120°C , -0.65 V 的电位下沉积 1200 s , 获得形貌均匀的钴纳米线。图 4(a)给出了钴纳米线的透射电子显微镜照片, 可以看到钴纳米线的直径约为 450 nm , 长度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 长径比约为 9.4 。图 4(b)是上述钴纳米线的透射电镜能谱分析, 结果表明纳米线中钴的纯度很高, 少量的 Cl 元素来源于离子液体, W 元素为基体钨片, 而 O 元素的存在是由于纳米线表面钴在空气中氧化, 形成 CoO 或表面吸附氧。图 4(b)中的插图是钴纳米线的透射电镜电子衍射图谱, 表明该纳米线为非晶结构。

3.3. 空气气氛中电沉积钴纳米线

按照离子液体对水的敏感性, 可以分为亲水性和疏水性两种, 本文使用的 EMIC 类离子液体已被证明是极易与水发生反应的。因而 EMIC 暴露在空气中很快会吸水变质, 无法在直接在空气环境中使用, 这很

大程度上限制了离子液体的工业化推广。在实验过程中发现,摩尔比为 4:6 的 $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ 离子液体制备完成并冷却至室温时呈固态,而且在空气中性质稳定,因此尝试了在空气条件下电沉积钴纳米线。将在手套箱中加热至 120°C 制备的离子液体分为两份,自然冷却成为固体后从手套箱中取出,分别在空气中放置 48 小时和 96 小时。再用这两份离子液体在空气中 120°C 温度下 -0.65 V 的电位沉积 1200 s。图 5 给出了空气中电沉积得到钴纳米线的扫描透射电子显微镜照片,可以看到纳米线直径约为 240 nm,与手套箱中沉积所得纳米线形貌相似。这一结果说明 $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ 离子液体相比于 EMIC 更加稳定,适合于在空气中电沉积,这将大大促进其在工业领域中的应用。

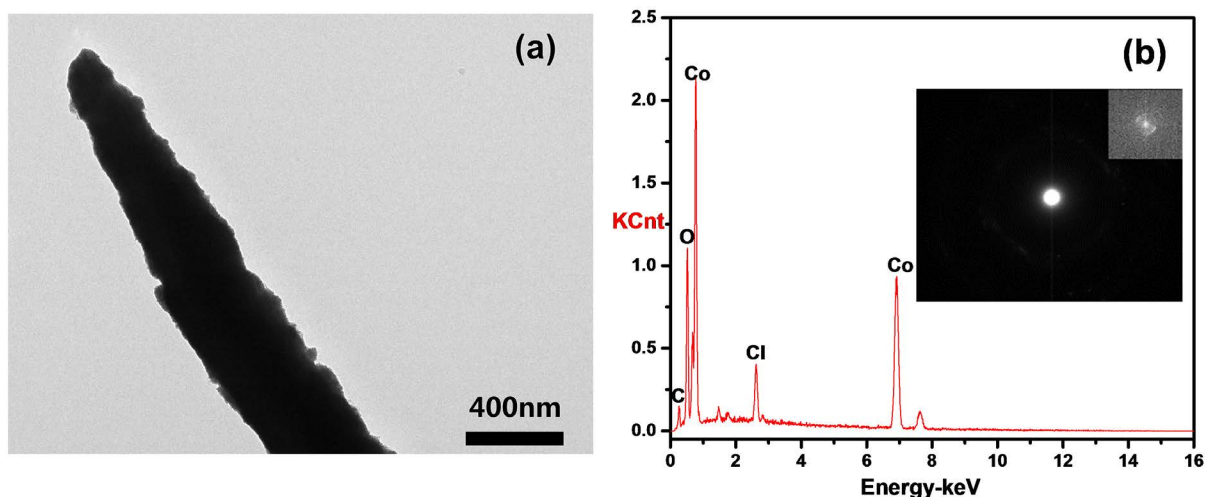


Figure 4. (a) Transmission electron microscopy images of Co nanowires, (b) Energy dispersive X-ray spectrometer and electron diffraction (inset) of Co nanowires (top right corner)

图 4. (a) 钴纳米线的透射电子显微镜照片, (b) 钴纳米线的能谱分析, 右上角插入图片为钴纳米线电子衍射图谱

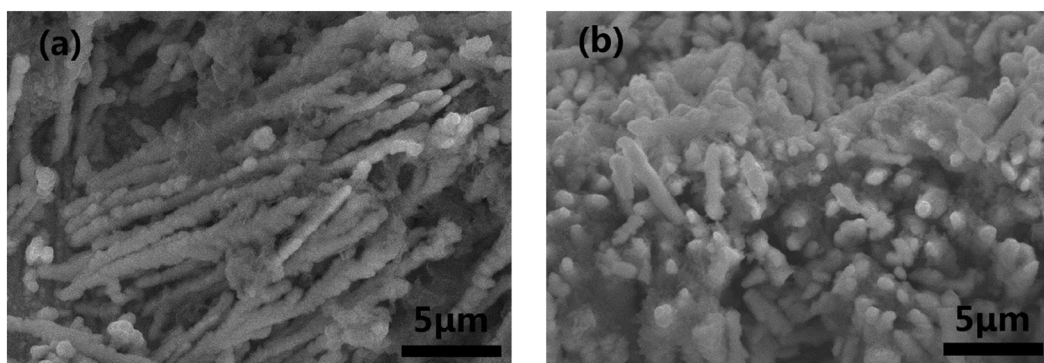


Figure 5. SEM images of deposits obtained from $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ ionic liquids saved in air for different time (a) 48 h; (b) 96 h

图 5. 空气中保存不同时间后的 $\text{CoCl}_2\text{-EMIC}$ 离子液体电沉积得到钴纳米线 SEM 照片。(a) 空气中保存 48 小时;(b) 空气中保存 96 小时

3.4. 钴纳米线的磁性

将电沉积得到的钴纳米线经过清洗,采用振动样品磁强计对其平行与垂直方向进行磁性能测试,结果如图 6 磁滞回线所示。可以看到,钴纳米线平行于线米线方向剩磁比更大,易磁化轴的方向平行与纳米线的长轴方向,饱和磁化强度为 0.026 emu。结果表明此方法制备的钴纳米线有一定的磁各向异性,但饱和磁化强度不高,剩磁比有一定差别,磁各向异性不明显,其原因可能是纳米线长径比不高,并且为非晶结构。

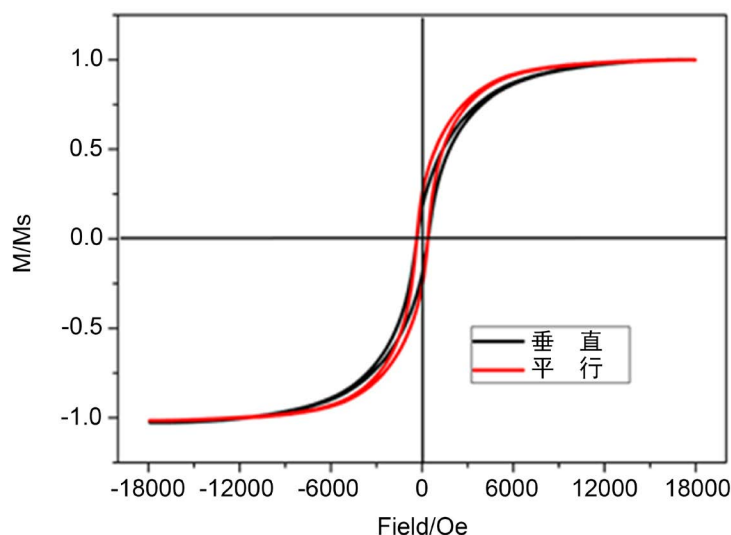


Figure 6. Hysteresis curve of Co nanowires CoCl_2 -EMIC, 900 s, 120°C , -0.65 V 4:6 mol%

图 6. Co 纳米线磁滞曲线 CoCl_2 -EMIC, 900 s, 120°C , -0.65 V 4:6 mol%

4. 结论

本文以摩尔比为 4:6 的 CoCl_2 -EMIC 离子液体电沉积制备得到钴纳米线, 采用电化学分析方法研究了不同条件下沉积的可行性, 并通过计时电流法探讨钴纳米线的成核机制。最终在 -0.65 V , 120°C 的条件下沉积 1200s, 可以获得一定长径比的钴纳米线。并且, 本文探索了在空气条件下 CoCl_2 -EMIC 离子液体的稳定性, 证实空气条件下, 离子液体中电沉积钴纳米线的可行性, 电沉积得到的纳米线具有一定的磁各向异性。

参考文献

- [1] 左志立, 李越星. Fe-Co-Ni 纳米线阵列的制备及磁学性能研究[J]. 科技创新与应用, 2018(19): 113-115.
- [2] 张璐, 张园园, 王宏智, 张卫国, 姚素薇. Ni 纳米线阵列的电化学组装及磁性能研究[J]. 电镀与精饰, 2018(40): 1-4.
- [3] 范瑞明. 氧化铝模板法电沉积制备钴纳米线[J]. 电镀与环保, 2018(38): 47-49.
- [4] 李成, 陈铭明, 金学军. 模板电沉积制备一维钴纳米材料的生长机制[J]. 热加工工艺, 2013(42): 67-69.
- [5] 谭琳, 白慧萍, 陈雅倩, 杨光明, 卢旭晓, 杨云慧. 离子液体在一维纳米材料制备中的应用[J]. 材料导报, 2008(22): 83-86.
- [6] Liu, F., Deng, Y.D., Han, X.P., Hu, W.B. and Zhong, C. (2016) Electrodeposition of Metals and Alloys from Ionic Liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, **654**, 163-170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.137>
- [7] 邹卫红, 张颖, 阎子峰. 离子液体中电沉积法制备不同形貌材料的研究进展[J]. 石油化工, 2018(47): 1149-1157.
- [8] Zein El Abedin, S. and Endres, F. (2012) Free-Standing Aluminium Nanowire Architectures Made in an Ionic Liquid. *ChemPhysChem*, **13**, 250-255. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100639>
- [9] Stepniowski, W.J., Moneta, M., Karczewski, K., Michalska-Domanska, M., Czujko, T., Mol, J.M.C. and Buijnsters, J.G. (2018) Fabrication of Copper Nanowires via Electrodeposition in Anodic Aluminum Oxide Templates Formed by Combined Hard Anodizing and Electrochemical Barrier Layer Thinning. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **809**, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.052>
- [10] Wang, L.-P., Chen, G., Shen, Q.-X., Li, G.-M., Guan, S.-Y. and Li, B. (2018) Direct Electrodeposition of Ionic Liquid-Based Template-Free SnCo Alloy Nanowires as an Anode for Li-Ion Batteries. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **25**, 1027-1034. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1653-0>
- [11] Yang, J.-M., Hsieh, Y.-T., Zhuang, D.-X. and Sun, I.W. (2011) Direct Electrodeposition of FeCoZn Wire Arrays from a Zinc Chloride-Based Ionic Liquid. *Electrochemistry Communications*, **13**, 1178-1181. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.09.002>

-
- [12] Scharifker, B. and Hills, G. (1983) Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochimica Acta*, **28**, 879-889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
- [13] Hsieh, Y.-T., Lai, M.-C., Huang, H.-L. and Sun, I.W. (2014) Speciation of Cobalt-Chloride-Based Ionic Liquids and Electrodeposition of Co Wires. *Electrochimica Acta*, **117**, 217-223. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.120>