

2007-08-28

Growth Mechanism and Morphology of Electrodeposited Micro-Nanocrystalline Iron

Qiao-xin ZHANG

Jia-ming ZHANG

Li-ning YANG

Recommended Citation

Qiao-xin ZHANG, Jia-ming ZHANG, Li-ning YANG. Growth Mechanism and Morphology of Electrodeposited Micro-Nanocrystalline Iron[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): 253-257.

DOI: 10.61558/2993-074X.1817

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电沉积微纳米晶铁的形貌与生长机理研究

章桥新^{1,2*}, 张佳明², 杨丽宁²

(1. 武汉理工大学 机电工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 研究电流密度、温度、浓度和表面活性剂对电沉积微纳米晶铁电沉积过程的影响, SEM 和 XRD 测试结果表明: 于小电流密度、低温和高浓度下电沉积, 可得到片状 α -Fe, 而在大电流密度、高温和低浓度下电沉积则得到枝晶 α -Fe, 表面活性剂对产物的形貌和组成没有影响. 并讨论电沉积过程中产物的形成机制.

关键词: 电沉积; 微晶; α -Fe; 生长机理

中图分类号: O646; O647

文献标识码: A

微纳米材料不同于块体材料, 尤其是纳米材料具有小尺寸效应、量子效应、宏观量子隧道效应、表面和界面效应等, 表现出许多新异的物理、化学性质, 在催化、滤光、光吸收、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景, 涉及领域包括国防、电子、化工、冶金、航空航天、医学和生物等, 具有重要的应用价值^[1-3].

合成微纳米材料的方法可以分为物理方法和化学方法两大类^[4], 其中化学法中电沉积技术因具有制得到微纳米材料的性能优异、工艺简单、技术成熟、高的经济与生产效益等特点^[5-6], 一直吸引着很多研究者的关注. 电沉积技术发展到现在, 主要有直流电沉积、脉冲电沉积、喷射电沉积和复合电沉积技术等^[7], 分别沉积出到零维、一维和三维排列的微纳米材料. 排列不同的微纳米材料可表现出不同的特性^[8], 也因此影响着它的应用. 本文应用直流电沉积, 研究微纳米晶铁, 电沉积过程电流密度、电解质溶液浓度、添加剂、温度对沉积产物形貌的影响.

1 实验方法

以工业纯铁薄板(厚 0.8 mm, 纯度 99.99%) 分别作单电解槽阴、阳电极, 使用前经过机械抛光-

二次去离子水洗-碱洗-二次去离子水洗-酸洗-二次去离子水洗-酒精洗. 阴阳两电极间距离固定为 20 mm. 用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制不同浓度的 FeSO_4 溶液, 由 PHS-25 酸度计检测溶液 pH 值, 稀硫酸调节溶液 pH 值. 恒温水槽控制系统温度. 室温下, 以不同电流密度恒电流电沉积微晶铁, 沉积时间设置为 30 s. 由恒电流仪附带的电子秒表记录. 电沉积结束后刮下阴极沉积物, 水洗后用无水乙醇冲洗, 再于真空下低温干燥、密封保存. 实验试剂均为分析纯, 溶液用二次去离子水配制.

扫描电子显微镜 QUANTA400 SEM (荷兰 FEI 公司) 观察样品形貌, X 衍射仪分析样品的组成结构.

2 试验结果

2.1 不同电流密度下的产物形貌

图 1 示出以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液 (pH 为 2.5 ~ 3.0), 电流密度分别为 0.05、0.1、0.2、0.59 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 于 25 $^\circ\text{C}$ 下恒电流电沉积产物形貌的 SEM 照片. 可见, 电流密度增大, 产物由规则的多边片状过渡到不规则的交联片状, 最后形成枝晶.

2.2 不同温度下的产物形貌

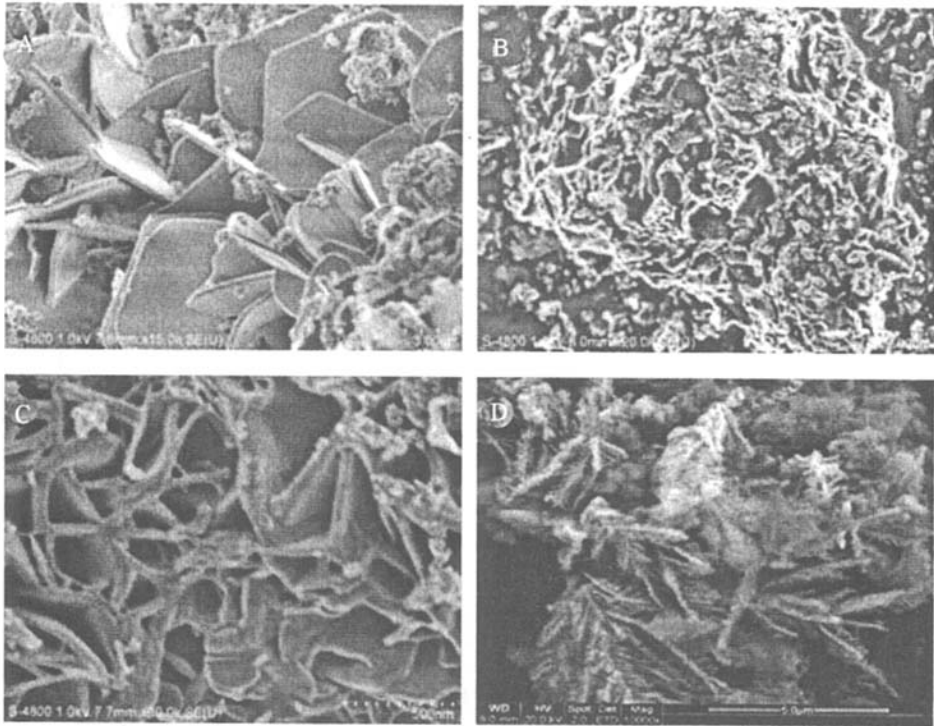


图 1 不同电流密度下电沉积微纳米晶铁产物形貌的 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of the morphology for micro-nanocrystalline iron electrodeposited at different current density $I/A \cdot cm^{-2}$: A) 0.05, B) 0.1, C) 0.2, D) 0.59

图 2 为 $1.0 mol \cdot L^{-1}$ 的 $FeSO_4$ 溶液 (pH 为 2.5 ~ 3.0) 在电流密度为 $0.2 A \cdot cm^{-2}$, 不同温度 (分别为 20、25、30 $^{\circ}C$) 下电沉积产物形貌的 SEM 照片. 可见, 随着温度的升高, 该产物从粉末状变为交联片状, 最后成为枝晶.

2.3 不同浓度电解质溶液里的产物形貌

图 3 示出在电流密度为 $0.2 A \cdot cm^{-2}$ 和 25 $^{\circ}C$ 下, 以不同浓度的 $FeSO_4$ 溶液 (分别为 0.25, 0.5,

$1.0, 2.0 mol \cdot L^{-1}$) 电沉积微纳米晶体产物形貌的 SEM 照片. 如图, 溶液浓度增大, 原先以枝晶为主的微纳米晶体 ($C = 0.25 mol \cdot L^{-1}$) 逐渐转变为枝晶和层状物 ($C = 0.5 mol \cdot L^{-1}$), 浓度达到 $1.0 mol \cdot L^{-1}$ 时, 产物全部成为片状, 进而发生交联. 当 $FeSO_4$ 浓度达到 $2.0 mol \cdot L^{-1}$ 时, 据图可见, 一个交联点向不同的方向生长出 4 ~ 6 微晶片.

2.4 不同表面活性剂作用下的产物形貌

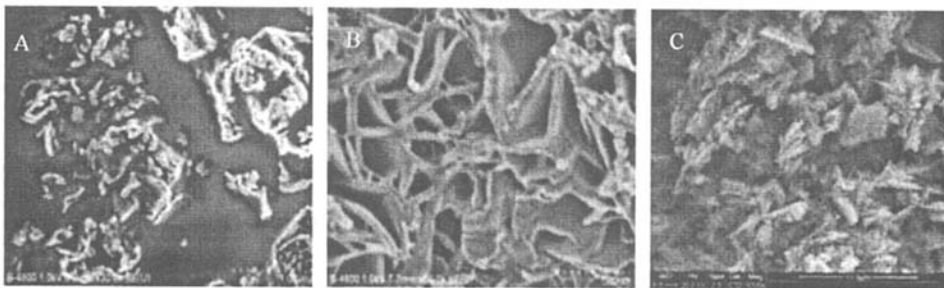


图 2 不同温度下电沉积微纳米晶铁产物形貌的 SEM 照片

Fig.2 SEM photograph of the morphology for micro-nanocrystalline iron electrodeposited at different temperature $T/^{\circ}C$: A) 20, B) 25, C) 30

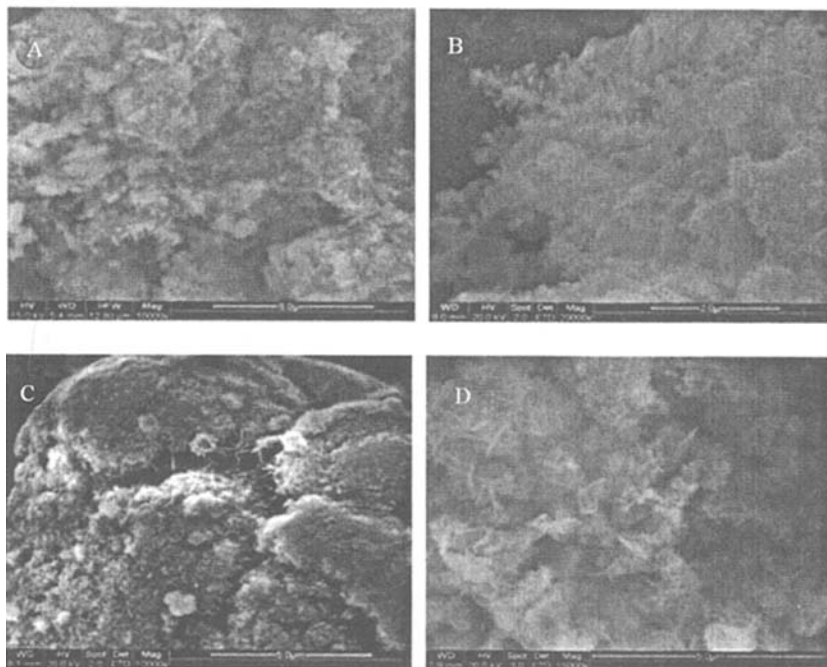


图 3 不同浓度下电沉积微纳米晶体产物形貌的 SEM 照片

Fig.3 SEM photograph of the morphology for micro-nanocrystalline iron electrodeposited at different electrolyte concentration $C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; A)0.25, B)0.5, C)1.0, D)2.0

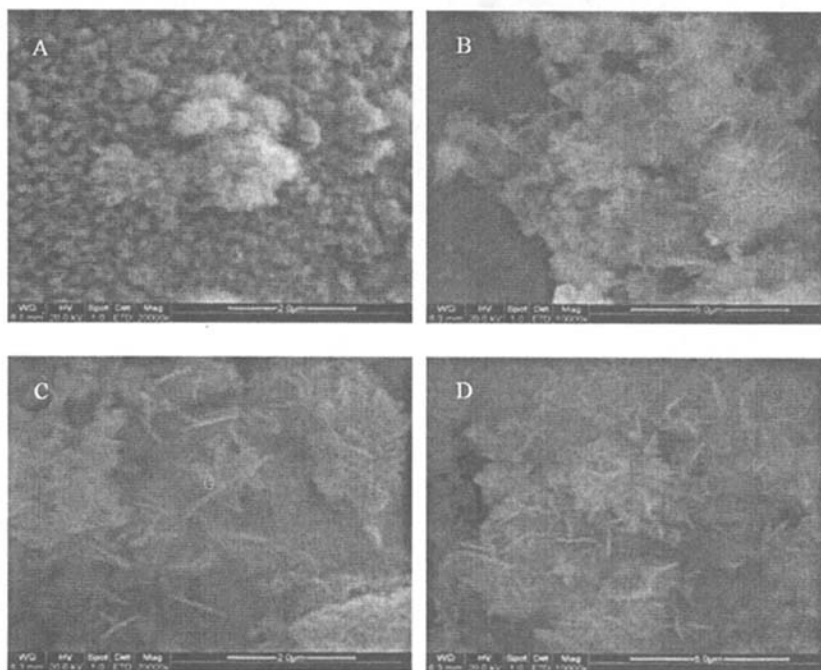


图 4 含不同表面活性剂电沉积微纳米晶铁物形貌的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of the morphology for micro-nanocrystalline iron electrodeposited at different surfactant A)no surfactant, B)1.0g · L⁻¹ SDBS, C)1.0g · L⁻¹ CTAB, D)1.0g · L⁻¹ PVP

图 4 为向 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液 (pH 为 2.5 ~ 3.0) 中分别加入 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷基苯磺酸钠 SDBS、十六烷基三甲基溴化铵 CTAB 和聚乙烯吡咯烷酮 PVP, 在电流密度为 $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 25°C 下, 电沉积产物形貌的 SEM 照片. 如图所示, 表面活性剂的加入会使片状产物发生交联, 但对产物的形貌没有明显的影响, 而是使产物更加分散. 这表明表面活性剂对产物形貌的影响不具有绝对性. 本实验中表面活性剂主要起分散产物的作用.

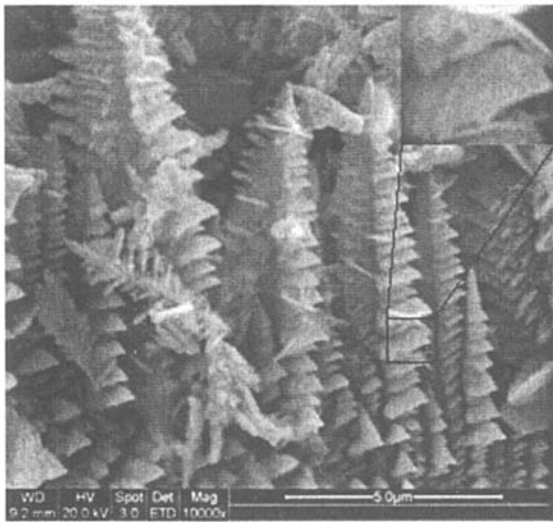


图 5 微纳米晶铁枝晶枝杈平面方向的生长
Fig. 5 Dendritic growth in the direction of branch surface for the micro-nanocrystalline iron

3 结果讨论

上述产物形貌的变化可以认为是电沉积过程中电化学控制步骤和扩散控制步骤之间的竞争结果. 而且两者转变之间还出现两种控制步骤同时起作用的情况 (如图 1C 和图 2B). 其中, 片状物发生交联, 则是因为形成临界晶核所需电极电势很高, 电化学反应很快而金属离子的扩散较慢, 导致“扩散困难”, 从而形成微小枝晶. 随着反应进行, 电化学反应步骤成为控制步骤, 并以微小枝晶为基体沿着主干和枝杈方向的平面开始生长, 形成交联的片状物. 主干和枝杈平面方向的生长在图 5 中就可以观察到.

图 6 给出上述表面活性剂对电沉积微纳米晶铁阴极电势的影响. 显然, 表面活性剂增强了阴极极化, 从图 4 可知, 这是由于电极表面吸附了表面活性物质的结果. 另外, SDBS 和 PVP 的加入使金

属离子达到稳定放电电势的过程延缓了, 而 CTAB 的加入却使金属离子达到稳定放电电势的过程提前, 这主要因为在电场的作用下, 表面活性物质影响了金属离子向阴极的迁移. 阳离子表面活性剂的加入有助于金属离子向阴极迁移, 而阴离子表面活性剂对金属阳离子向阴极迁移的阻碍比非离子表面活性剂的大. 但在本实验条件下, 铁离子的电沉积过程受电化学反应步骤控制, 所以表面活性物质的加入对沉积物的形貌没有明显的影响.

图 7 示出以上微纳米晶铁片状和枝晶沉积物的 XRD 谱线. 可见该产物均为 α -铁.

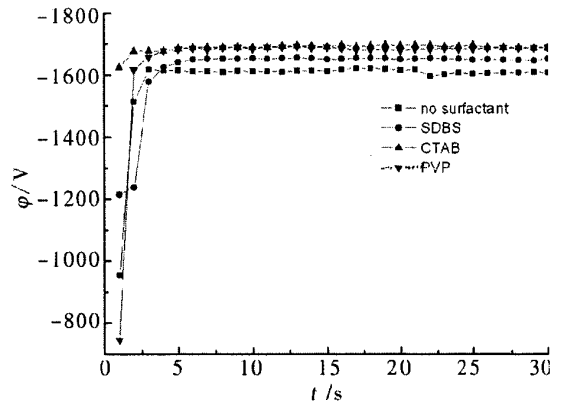


图 6 表面活性剂对电沉积纳米晶铁阴极电势的影响
Fig. 6 Influence of Surfactant on the cathode potential of electro-deposition of micro-nanocrystalline iron

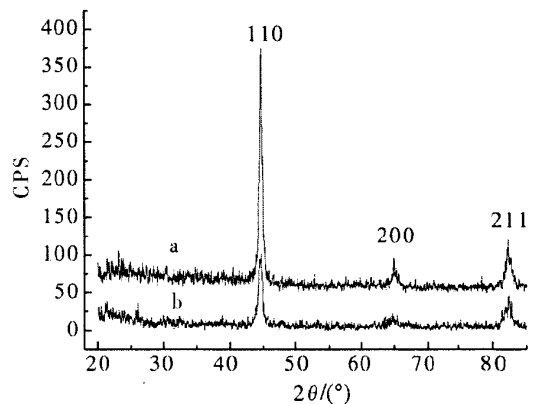


图 7 片状和枝晶沉积物的 XRD 图
Fig. 7 XRD of the slice and dendritic electrodeposits of micro-nanocrystalline iron
a) dendritic, b) slice

4 结 论

1) 在较低电流密度、较低温度和较高浓度下,

Fe^{2+} 离子的电沉积过程表现为受电化学步骤控制,生成产物为片状。而在较高电流密度、较高温度和较低浓度下, Fe^{2+} 离子的电沉积过程表现为受扩散步骤控制,生成产物为枝晶状。

2) 表面活性剂对产物的形貌没有明显的影响,仅是影响沉积过程金属离子的迁移。阳离子表面活性剂对金属离子的迁移有促进作用,而阴离子和非离子表面活性剂对金属离子的迁移有阻碍作用。

3) 本实验得到的微纳米晶铁片状和枝晶产物均为 α -铁,电流密度、温度、浓度和表面活性剂对产物的组成没有影响。

参考文献 (References):

- [1] Li Xin-yong(李新勇), Li Shu-ben(李树本). Progress in nanometer semiconductor materials [J]. Progress in Chemistry (in Chinese), 1996, 8(3): 231-235.
- [2] Klabunde K J. Nanoscale materials in chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 239-244.
- [3] Rao C N R, Müller A, Cheetham A K. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications [M]. Wiley-VCH, Weinheim, 2004. 740.
- [4] Rao C N R. Chemical routes to nanocrystals, nanowires, and nanotubes [J]. International Journal of Nanoscience, 2005, 4(5-6): 811-826.
- [5] Xia X H, Schuster R, Kirchner V, et al. The growth of size-determined Cu clusters in nanometer holes on Au (111) due to a balance between surface and electrochemical energy [J]. Journal of Electroanal Chemistry, 1999, 461: 102-109.
- [6] Erb U, Elshker A M, Palumbo G, et al. Synthesis, structure and properties of electroplated nanocrystalline materials [J]. Nanostructured Materials, 1993, 2(4): 383-390.
- [7] Zhao Yang-pei(赵阳培), Huang Yin-hui(黄因慧). Review of preparing nanocrystalline materials by electrodeposition [J]. Materials Science and Engineering (in Chinese), 2003, 21(1): 126-129.
- [8] Klabunde K J. Nanoscale materials in chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 41-50.

Growth Mechanism and Morphology of Electrodeposited Micro-Nanocrystalline Iron

ZHANG Qiao-xin^{1,2*}, ZHANG Jia-ming², YANG Li-ning²

- (1. School of Mechatronic Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China,
2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Effects of current density, reaction temperature, electrolyte concentration and surfactant on the electrochemical deposition of micro-nanocrystalline iron were studied. Morphologies and structures of the samples were characterized by SEM and XRD, the results showed that the electrodeposits is slice α -Fe under little current and the density, lower temperature and higher concentration, and the dendritic α -Fe is under opposite conditions, but the influence from surfactant is unconsciously. Moreover, the growth mechanism of the electrodeposits was also analysed here.

Key words: electrodeposition; micro-nanocrystalline; α -Fe; growth mechanism